

**Untersuchung von Komplexbildungs- und
Redoxreaktionen von Actiniden mittels der Kopplung aus
Kapillarelektrophorese und Massenspektrometrie mit
induktiv gekoppeltem Plasma (CE-ICP-MS)**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich 09 - Chemie, Pharmazie, Geographie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Dipl. Chem. Saskia Leidich
geb. in Frankfurt am Main

Mainz, 2020

D77

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Zusammenfassung

Aufgrund der Wahl eines potentiellen Endlagers, müssen Langzeitsicherheitsanalysen von hochradioaktiven Abfällen durchgeführt werden. Von großer Bedeutung sind hierbei vor allem die Inhaltstoffe verbrauchter Kernbrennelemente, aber auch Abfälle der Aufreinigungsprozesse jener Kernbrennelemente, da diese langlebige instabile Isotope enthalten. Die hochradioaktiven Abfälle sollen in tiefen geologischen Formationen gelagert werden. Dementsprechend ist es notwendig, das Verhalten und die Eigenschaften der Actinide hinsichtlich der in geologischen Formationen herrschenden Bedingungen zu untersuchen. Mögliche Modellierungen für Endlagerszenarien benötigen Informationen über das Komplexierungsverhalten verschiedener Oxidationsstufen von Actiniden, aber auch möglichen Redoxreaktionen von Actiniden mit Übergangsmetallen, in niedrigen Konzentrationsbereichen. Für Analysen solcher Systeme sind somit Methoden mit niedrigen Nachweisgrenzen von Nöten. Die vorliegende Arbeit verwendete ein gekoppeltes System aus Kapillarelektrophorese (CE) und Massenspektrometrie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Dieses System verbindet die Trennleistung der CE anhand des Ladungs-Radien-Verhältnisses und die Multi-Element Quantifizierung mittels des Masse-Ladungs-Verhältnisses der ICP-MS, welche geringe Nachweisgrenzen aufweist.

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich zunächst mit der Untersuchung der Redoxreaktionen von Np(IV) mit Fe(III) und Np(V) mit Fe(II) in 1 M Perchlorsäure bei variierenden Temperaturen und initial Fe(III)- bzw. Fe(II)-Konzentrationen. Die Redoxreaktion konnte mittels Zugabe von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) abgestoppt werden, wodurch die Analyse mit CE-ICP-MS erst ermöglicht wurde. Es konnten Geschwindigkeitskonstanten und thermodynamische Parameter, wie Aktivierungsenergien, Aktivierungsenthalpien, freie Aktivierungsenthalpien und die Aktivierungsentropien erhalten werden.

Ein weiterer Bestandteil der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von U(VI), Np(V), Th(IV) und Am(III) auf ein mögliches Komplexierungsverhalten mit EDTA und von U(VI), Np(V) und Am(III) mit Oxalat. Zusätzliche Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge des Liganden auf die Komplexbildung mit U(VI). Als Liganden wurden hierbei Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure gewählt. Als weiteres Actinid-Liganden-System wurde die Komplexbildung von U(VI) mit Carbonat untersucht. Hierbei konnte ein Einfluss des vorliegenden Kations, hier Na^+ und Li^+ , auf das Komplexierungsverhalten gezeigt werden. Es war möglich, die Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i und die entsprechenden Komplexbildungskonstanten β_i für alle oben genannten Actinid-Liganden-Systeme zu ermitteln. Zudem wurden die Komplexbildungskonstanten mittels Davies-Gleichung auf eine unendliche Verdünnung angepasst.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass sich das gekoppelte System aus CE und ICP-MS für die Untersuchungen von Komplexbildungsreaktionen und Redoxreaktionen in einem niedrigen Konzentrationsbereich eignet.

Abstract

Long term safety analysis of high-level nuclear waste are required for a potential nuclear waste disposal. Spent fuel elements and their waste of purification processings are of great importance due to instable long-lived Isotopes contained within it. High-level waste is planned to be placed in deep geological formations. Therefore, knowledge about the behavior of actinides and their different oxidation states is of high relevance at the particular conditions. Modelling of high-level waste szenarios requires information about possible complexing reactions and redox reactions in a low concentration area. Analysis of these systems need low limits of detection. The present thesis is using the coupled system of capillary electrophoresis (CE) and inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS). The low concentration area of the coupled system is noteworthy. This system connects separation efficiency of capillary electrophoresis and the multi element quantification of an inductively coupled plasma mass spectrometer. The separation of CE is done by means of the charge-radius ratio, while ICP-MS quantification is performed by the mass-charge-ratio.

First of all the thesis shows investigations of the redox reactions of Np(IV) with Fe(III) and Np(V) with Fe(II) in perchloric acid at varying temperatures and initial Fe(III)- and Fe(II)-concentrations. The redox reaction was quenched by ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), whereby the analysis was possible with CE-ICP-MS. Reaction constants and thermodynamical parameters as activation energies, activation enthalpies, free activation enthalpies and activating entropies were determined. Another part of the thesis is the investigation of complexing reactions by U(VI), Np(V), Th(IV) and Am(III) with EDTA and U(VI), Np(V) and Am(III) with oxalate. Additional investigations showed the influence of the carbon chain length on complexations between U(VI) and ligands. The used ligands were oxalic acid, malonic acid and succinic acid. An other actinide-ligand-system, including U(VI) and carbonate, was investigated. Therefore, the influence of the contained cation on the complexation are determined, herein Na^+ and Li^+ are the used cations. It was possible to deduce the electrophoretic mobility μ_i of all complexes and the constants of complex formation β_i for all shown actinide-ligand-systems. Additionally, all complex formation constants were adjusted to a infinte dilution by using the Davies equation.

The present thesis shows, that the coupled system of CE and ICP-MS is suitable for investigations of complexing reactions and redox reactions in low concentration areas.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	CE-ICP-MS	3
2.1	Kapillarelektrophorese (CE)	3
2.1.1	Theorie	3
2.1.2	Experimenteller Aufbau der CE und Parameter	5
2.1.3	Elektroosmotischer Fluss (EOF)	8
2.1.4	Zubeachtende Parameter bei der Proben- und Pufferauswahl	10
2.1.5	Bestimmung der Mobilitäten einzelner Spezies	14
2.2	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)	16
2.3	Kopplung CE und ICP-MS	18
2.3.1	Anwendungsgebiete des gekoppelten Systems aus CE und ICP-MS	22
3	Herstellung der Stammlösungen und Charakterisierung	25
3.1	Np(IV) und Np(V)	25
3.2	U(VI)	27
3.3	Am(III) und Th(IV)	28
4	Kinetische Untersuchung der Hin- und Rückreaktion von Np(IV) mit Fe(III)	31
4.1	Einleitung	31
4.2	Voruntersuchungen	34
4.3	Experimentelles Vorgehen	37
4.3.1	Oxidation von Np(IV) - Variation der eingesetzten Fe(III)-Konzentration	37
4.3.2	Oxidation von Np(IV) - Variation der Reaktionstemperatur	38
4.3.3	Reduktion von Np(V) - Variation der eingesetzten Fe(II)-Konzentration	39
4.3.4	Reduktion von Np(V) - Variation der Reaktionstemperatur	39
4.4	Annahmen für die Auswertung	41
4.5	Oxidation von Np(IV) durch Fe(III)	45
4.5.1	Kinetische Betrachtung bei Variation der Temperatur	45
4.5.2	Kinetische Betrachtung bei Variation der Fe(III)-Konzentration	48
4.6	Reduktion von Np(V) durch Fe(II)	51
4.6.1	Kinetische Betrachtung bei Variation der Fe(II)-Konzentration	51
4.6.2	Kinetische Betrachtung bei Variation der Temperatur	55
4.7	Zusammenfassung	57
4.8	Thermodynamische Parameter	58
4.8.1	Theorie	58

4.8.2	Bestimmung der thermodynamischen Parameter	59
5	Komplexbildungsreaktionen	63
5.1	Theorie	63
5.2	Mobilitäten freier Actinide	69
5.3	Komplexierungen von U(VI) mit kleinen Dicarbonsäuren	71
5.3.1	Einleitung	71
5.3.2	Experimentelles	74
5.3.3	Komplexbildung von Uranyl mit Oxalat: Ergebnisse und Diskussion	75
5.3.4	Komplexbildung von Uranyl mit Malonat: Ergebnisse und Diskussion	79
5.3.5	Komplexbildung von Uranyl mit Succinat: Ergebnisse und Diskussion	81
5.3.6	Vergleich der Ergebnisse	83
5.4	Komplexbildung von Actiniden mit Oxalat	87
5.4.1	Einleitung	87
5.4.2	Experimentelles	88
5.4.3	Ergebnisse und Diskussion	89
5.5	Komplexbildung von Uranyl mit Carbonat	95
5.5.1	Einleitung in das Carbonat-Komplexsystem	95
5.5.2	Experimentelles	96
5.5.3	Ergebnisse und Diskussion	97
5.6	Komplexbildung von Actiniden mit EDTA	109
5.6.1	Einleitung in das Actinid-EDTA-System	109
5.6.2	Experimentelles	111
5.6.3	Allgemeine Annahmen für jedes Actinid	112
5.6.4	U(VI) und Np(V)	113
5.6.5	Am(III)	116
5.6.6	Spezialfall Th(IV)	120
5.6.7	Vergleich der Ergebnisse	122
6	Zusammenfassung und Ausblick	125
A	Probenpräparation und Messwerte Redoxreaktionen	131
B	Probenpräparation und Messwerte Komplexbildung	139
C	Verwendete Formeln	151
C.1	Bestimmung der Ligandenkonzentration mit zwei Protolysestufen	151
C.2	Funktion der Kurvenanpassung der maximalen Spezies 1:3 mit Ligandenladung -2	151
C.3	Funktion der Kurvenanpassung der maximalen Spezies 1:2 mit Ligandenladung -2	151
C.4	Funktion der Kurvenanpassung der maximalen Spezies 1:1 mit Ligandenladung m	151

C.5	Funktion der Kurvenanpassung des Natrium-U(VI)-Systems	152
C.6	Funktion der Kurvenanpassung des Lithium-U(VI)-Systems	152
C.7	Bestimmung der Ligandenkonzentration mit sechs Protolysestufen	153
D	Elektropherogramme	155
E	Chemikalienliste	183
F	Abkürzungsverzeichnis	185
	Abbildungsverzeichnis	189
	Tabellenverzeichnis	195
	Literatur	201

1 Motivation

Die Suche nach einem geeigneten Endlager ist in Deutschland seit vielen Jahrzehnten ein aktuelles Thema. Ein besonderes Augenmerk muss dabei auf die Einlagerung von Wärme entwickelnden radioaktiven Abfällen gelegt werden. Im Jahr 2011 entscheidet sich die Bundesregierung im Rahmen des Energiekonzepts für einen Ausstieg aus der Atomenergie, bis zum Jahr 2022 [1]. Um den damit anfallenden radioaktiven Abfall entsorgen zu können, wurde die Suche nach einem Endlager innerhalb des sogenannten Standortauswahlgesetzes [2] konkretisiert. In diesem Zuge stellte die Kommission „Endlagerung radioaktiver Abfälle“ Kriterien und Empfehlungen zusammen, welche die bestmögliche Sicherheit einer Endlagerung für einen Zeitraum von mindestens einer Million Jahre bietet. Das Standortauswahlgesetz sieht vor, stark Wärme entwickelnden radioaktiven Abfall in tiefen geologischen Formationen unterzubringen. Als Wirtsgestein werden hierbei Steinsalz, Tongestein und Kristallingestein in Betracht gezogen. Bevor eine Entscheidung für einen konkreten Wirt getroffen wird, müssen Untersuchungen bezüglich der Eigenschaften jener durchgeführt werden. Als mögliches Szenario ist eine Leckage der verwendeten Behälter vorstellbar, wodurch die Inhaltsstoffe des Wärme entwickelnden radioaktiven Abfalls austreten und in das umliegende System freigesetzt werden könnten. Hierbei soll das Wirtsgestein als geologische Barriere wirken und somit die Umwelt, sprich die Menschheit und das Grundwasser, vor den radioaktiven Isotopen schützen. Um den Einfluss der geologischen Barriere auf die radioaktiven Isotope einschätzen zu können, müssen die Wechselwirkungen jener mit Nukliden unterschiedlicher Oxidationsstufen untersucht werden. Diese Untersuchungen tragen zu verlässlicheren Modellierungen für ein geplantes Endlager bei und verhelfen zu einem Grundverständnis der ablaufenden Mechanismen. Es wird vermutet, dass ein Austreten von radioaktiven Isotopen aus den verwendeten Behältern, aufgrund von Verdünnungseffekten innerhalb der geologischen Barriere zu geringen Konzentrationen an jenen führt. In der vorliegenden Arbeit wird dementsprechend von umweltrelevanten Konzentrationen gesprochen. Das bedeutet, dass Untersuchungen an solchen Modellsystemen Analysemethoden im Ultra-/Spurenbereich benötigen.

Eine geeignete Methode für diesen Konzentrationsbereich ist die Kopplung aus Kapillarelektrophorese (CE) und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Sie stellt eine geeignete Alternative zu herkömmlichen Analysemethoden, wie UV-Vis-Spektroskopie oder α -/ β -/ γ -Spektrometrie dar. Diese geläufigen Methoden weisen zumeist Nachweisgrenzen in dem Millimolaren Konzentrationsbereich auf. Das bedeutet, dass Speziationsanalysen mit den herkömmlichen Methoden nur schwer mit Umweltsystemen zu vergleichen sind. Neben den niedrigen Nachweisgrenzen der ICP-MS, besitzt das gekoppelte System den Vorteil, der vorherigen Ionentrennung. Diese ermöglicht es, die komplexe und weitreichende Chemie der radioaktiven Isotope, wie Uran, Neptunium und Americium, zu verstehen und zu beschreiben. Dieses Verständnis beinhaltet zum einen die Redoxchemie und zum anderen die umfassende Komplexchemie der Actinide.

Die vorliegende Arbeit zeigt zwei mögliche Anwendungsgebiete des gekoppelten Systems aus CE und ICP-MS. Hierbei wird sowohl die Oxidation von Np(IV) durch Fe(III), als auch die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO₄ vorgestellt. Unter Kapitel 4 wird gezeigt, dass es möglich ist kinetische und auch thermodynamische Parameter zu ermitteln. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten, dessen Ergebnisse unter Kapitel 5 zu finden sind. Hierbei konnten verschiedene Actinid-Liganden-Systeme untersucht und mit der Literatur verglichen werden. Abschließend werden alle Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unter Kapitel 6 kurz zusammengefasst, wodurch ein Ausblick für zukünftige Projekte vorgestellt werden kann.

2 CE-ICP-MS

Die Kopplung aus Kapillarelektrophorese und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma bringt einige Vorteile der einzelnen Geräte zusammen und bietet sich somit für Speziationsanalysen im Spurenbereich an. Zum einen hat man das Trennungsvermögen der Kapillarelektrophorese und zum anderen die Multi-Elementanalyse des ICP-MS-Systems, sodass verschiedene Elemente mit gleicher Mobilität jeweils innerhalb einer Messung quantifiziert werden können. Im Folgenden sollen die einzelnen Komponenten dieser Kopplung näher vorgestellt werden.

2.1 Kapillarelektrophorese (CE)

In diesem Kapitel werden die Theorie, Herausforderungen und Möglichkeiten des Trennverfahrens erläutert. Die Theorie basiert auf einer Zusammenfassung von [3], [4] und [5], sofern nicht anders angegeben.

2.1.1 Theorie

Bei der Kapillarelektrophorese wird die Trennung der Analyten durch unterschiedliche Wandergeschwindigkeiten von Ionen in einem elektrischen Feld, abhängig vom jeweiligen Ladungsradien-Verhältnisses hervorgerufen. Theoretisch ist der Flüssigkeitstransport innerhalb einer Quarz-Kapillare zunächst mit der elektrophoretischen Bewegung zu erklären. Auf ein geladenes Teilchen wirkt in einem extern angelegten elektrischen Feld eine elektrische Kraft F_E , welche mittels Gleichung 2.1 beschrieben werden kann. Diese ist abhängig von dem angelegten elektrischen Feld E und der effektiven Ladung des jeweiligen Analyten q_{eff} .

$$F_E = q_{\text{eff}} E. \quad (2.1)$$

Die elektrische Kraft führt zu einer Bewegung der positiven Ladungsträger Richtung Kathode. Die Geschwindigkeit der Analyten v_i innerhalb der Kapillare kann durch Gleichung 2.2 beschrieben werden. Die Geschwindigkeit des Analyten innerhalb der Kapillare ist proportional zu der elektrophoretischen Mobilität des Analyten μ_i .

$$v_i = \mu_i E. \quad (2.2)$$

2.1 Kapillarelektrophorese (CE)

Der Bewegungsrichtung wirkt die Reibungskraft F_R entgegen. Diese wird durch die Viskosität des Mediums η , den effektiven Ionenradius r_{eff} des Analyten und der Geschwindigkeit des Analyten v_i beeinflusst.

$$F_R = 6 \pi \eta r_{\text{eff}} v_i. \quad (2.3)$$

Sofern sich beide vorliegende Kräfte F_E und F_R vollkommen ausgleichen, können Formel 2.1 und 2.3 zu Gleichung 2.4 zusammengefasst werden.

$$6 \pi \eta r_{\text{eff}} v_i = q_{\text{eff}} E. \quad (2.4)$$

Sowohl der effektive Ionenradius, als auch die effektive Ladung können durch komplexierende Gegenionen verändert werden. Dies können zum einen Wassermoleküle sein, welche eine Solvathülle bilden und somit zu einer Abschirmung der vorliegenden Ladung führen. Zum anderen können es komplexbildende, entgegengesetzt geladene Liganden sein, welche die Ladung entsprechend verringern. Beide Prozesse gehen einher mit einer Vergrößerung des Ionenradius vorliegender Analyten.

Nach Umstellung von Formel 2.4 und Ersetzen der Geschwindigkeit v_i mittels Gleichung 2.2, kann Gleichung 2.5 für die elektrophoretische Mobilität μ_i des vorliegenden Ions i formuliert werden.

$$\rightarrow \mu_i = \frac{q_{\text{eff}}}{6 \pi \eta r_{\text{eff}}}. \quad (2.5)$$

Zu beachten ist, dass diese Gleichung nur in Lösungen mit einer unendlichen Verdünnung gilt, da die Ionenstärke und somit die Anzahl der vorliegenden Ionen in der zu untersuchenden Lösung einen starken Einfluss auf die Mobilität haben. Um den Effekt der Ionenstärke auf die Mobilität der vorliegenden Ionen auszudrücken, können unterschiedliche Modelle verwendet werden. Die hier zu nennenden Modelle sind Kohlrausch [6], Onsager [7], Pitts [8] und Onsager-Fuoss [9], wobei alle ihren Ursprung in der Debye-Hückel-Theorie finden. Das Onsager-Fuoss Modell ist eine komplexe Weiterentwicklung der drei weiteren Modelle. Diese drei Modelle erreichen ihre Grenze, sobald nicht-symmetrische binäre Elektrolyte auftreten. Das Modell von Onsager-Fuoss behandelt Ionen als Punktladungen in einer willkürlichen Mischung von Ionen, sodass die Wechselwirkung zwischen den zu messenden Ionen und auftretenden Gegenionen mittels Gleichung 2.6 [10] beschrieben werden kann. μ_i^0 stellt dabei die Mobilität der Spezies i bei einer unendlichen Verdünnung ($I = 0 \text{ M}$) dar.

$$\mu_i = \mu_i^0 - (A\mu_i^0 + B) \cdot \left(\frac{\sqrt{2I}}{1 + \frac{aD}{\sqrt{2}}\sqrt{2I}} \right), \quad (2.6)$$

$$\text{mit : } A = z_i \frac{e^3}{12\pi} \sqrt{\frac{N_A}{(\epsilon k_B T)^3}} \sum_{n=0}^{\infty} C_n R_i^n ; \quad B = |z_i| \frac{e^2}{6\pi\eta} \sqrt{\frac{N_A}{\epsilon k_B T}} ; \quad I = \sum_{i=1}^s c_i z_i^2 ; \quad D = \sqrt{\frac{2e^2 N_A}{\epsilon k_B T}}.$$

Dabei entspricht z_i der Ladung der Spezies i , e der Ladung eines Elektrons, N_A der Avogadrokonstante, ε der dielektrischen Leitfähigkeit des Mediums, k_B der Boltzmannkonstante, T der Temperatur des Mediums, c_i der Konzentration der jeweilig vorliegenden Spezies i und a dem Abstand zwischen Zentrum des Zentralions und der Beginn der Ionenatmosphäre um das Zentralion. Die Beschreibung des Koeffizienten C_n und des Vektors R_i^n können unter [9] gefunden werden. Gleichung 2.6 zeigt, dass der hintere Teil der Gleichung eine Reduktion der Mobilität μ_i zur Folge hat. Diese Reduktion hat ihren Ursprung in zwei auftretenden Faktoren. Innerhalb der Lösung tritt ein Zentralion umringt von einer Ionenwolke an Gegenionen auf, sodass eine lokale Ladung entsteht. Bei einem angelegten elektrischen Feld wandern das Zentralion und die Gegenionen in entgegengesetzte Richtungen, wodurch eine Polarisierung der Ionenatmosphäre um das Zentralion verursacht wird. Diese Polarisierung hat einen entsprechenden Relaxationseffekt, welcher durch den Term A beschrieben werden kann. Term B gibt den zweiten auftretenden Faktor, den elektrophoretischen Effekt, wieder. Dieser beschreibt die Bewegung der Gegenionen der Ionenatmosphäre, deren Zugkraft entgegen der des Zentralions wirkt. Dies hat eine Verringerung der Mobilität der Spezies i zur Folge. Gleichung 2.6 findet ihre Anwendung bis zu einer Ionenstärke von 0,1 M. Es ist anzumerken, dass bei gleicher Probenzusammensetzung, sprich Ionenstärke, Viskosität, Ionenspezies und gleicher Messtemperatur, der gleiche Versatz der Mobilität μ_i^0 , durch die Subtraktion der einzelnen Termen (A , B , D), auftritt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Bedingungen innerhalb der jeweiligen Messreihe konstant gehalten werden sollten, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Auf die Ermittlung der Mobilität wird in dem nachfolgenden Kapitel näher eingegangen.

2.1.2 Experimenteller Aufbau der CE und Parameter

Die vorliegende Arbeit wurde an einem Kapillarelektrophorese System des Typs 7100 von Agilent (Santa Clara, Kalifornien, Vereinigte Staaten von Amerika) durchgeführt. Der schematische Aufbau einer solchen Apparatur ist unter Abbildung 2.1 dargestellt. Hierbei führt eine Kapillare von einem gefüllten Pufferreservoir über die Detektorelemente, beispielsweise einem UV-Vis-Detektor, in ein zweites gefülltes Pufferreservoir. Die in dieser Arbeit verwendete fused-silica Kapillare von Polymicro Technologies (TSP0503753, Phoenix, Arizona, Vereinigte Staaten von Amerika) besaß einen Innendurchmesser von 50 μm und einen Außendurchmesser von 360 μm . Die Kapillare wurde mit Hilfe eines Keramikplättchens auf eine Länge von 76 cm geschnitten, wobei darauf zu achten war, dass eine saubere Schnittkante erhalten wurde, um Peakverbreiterung zu vermeiden.

2.1 Kapillarelektrophorese (CE)

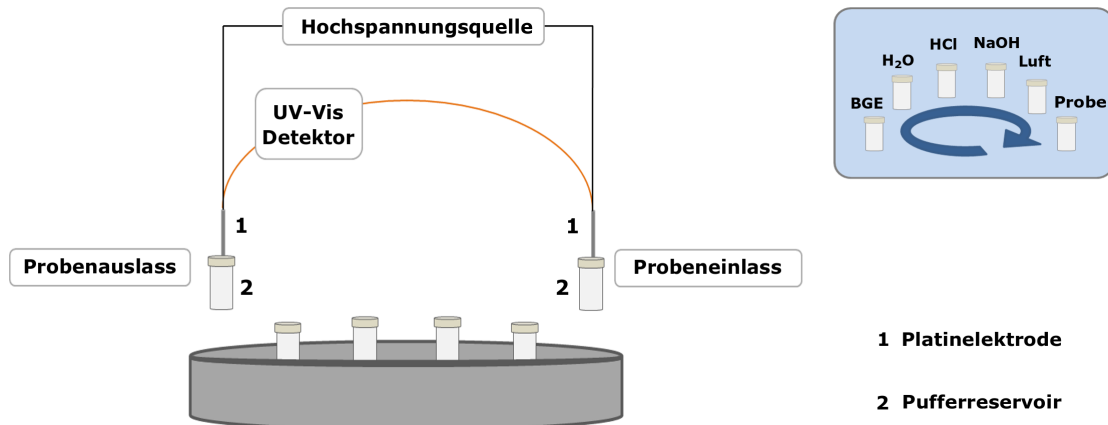


Abbildung 2.1: Schematische Zeichnung des verwendeten Kapillarelektrophorese Systems des Typs 7100 von Agilent (Santa Clara, Kalifornien, Vereinigte Staaten von Amerika).

Vor der Verwendung jeglicher Kapillaren, wurden diese zunächst einem Spülprogramm ausgesetzt. Dieses soll Rückstände des Produktionsprozesses lösen und heraus spülen [11]. Zudem wurde die Kapillare vor und nach jedem Messtag mit einem vorprogrammierten Spülprogramm gesäubert, um zurückgebliebene Rückstände innerhalb der Kapillare heraus zu spülen. Die Abfolge der Spülprogramme sind in den Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3 zu finden.

Tabelle 2.1: Spülprogramm der Vorkonditionierung der Kapillare vor erstmaliger Verwendung.

Spülschritt	Medium	Zeit / Min
1	Aceton	5
2	H ₂ O	3
3	0,1 M NaOH	5
4	H ₂ O	3
5	0,1 M HCl	5
6	H ₂ O	3
7	0,1 M NaOH	5
8	H ₂ O	3
9	0,1 M HCl	5
10	H ₂ O	3
11	BGE	15

Tabelle 2.2: Spülprogramm vor jedem Messtag.

Spülschritt	Medium	Zeit / Min
1	0,1 M NaOH	5
2	H ₂ O	3
3	0,1 M HCl	5
4	H ₂ O	3
5	BGE	15

Tabelle 2.3: Spülprogramm nach jedem Messtag.

Spülschritt	Medium	Zeit / Min
1	0,1 M NaOH	5
2	H ₂ O	3
3	0,1 M HCl	5
4	H ₂ O	3
5	Luft	15

Während des Betriebs der Kapillarelektrophorese ragen beide Kapillarenenden in gefüllte Elektrolytreservoirs, sodass das Kapillareninnere mit dem vorliegenden Hintergrundelektrolyt (BGE) gespült werden kann. Der Stromkreis wird durch den Flüssigkeitsfluss geschlossen. Es muss darauf geachtet werden, dass beide Kapillarenenden auf einer ähnlichen Höhe sitzen, da sonst ein Saugeffekt auftretend kann, welcher die Trennung auf der Kapillare beeinflusst [12]. Durch eine Hochspannungsquelle und den vorliegenden Platinelektroden wird die gewünschte Spannung aufgebaut, welche während der Bestimmung von Komplexbildungskonstanten bei 10 kV bzw. -10 kV und bei der Verfolgung von Redoxreaktionen bei 25 kV lag. Sofern keine Oberflächenmodifikation der Kapillareninnenwand durchgeführt wird, erfolgt die Separation des Probeninhalts von der Anode bis hin zur Kathode. Dieses Trennsystem wird als Kationentrennung bezeichnet. Die Silanolgruppen des Kapillareninneren liegen dabei deprotoniert vor. Bei der Kationentrennung werden zunächst Kationen, dann neutrale und schließlich negativ geladene Probenkomponenten eluiert und detektiert.

Durch die Zugabe von Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) ist es möglich, die Flussrichtung der Lösung innerhalb der Kapillare umzukehren, sodass ein Tausch von Anode und Kathode dazu verwendet werden kann, eine Anionentrennung durchzuführen. Dabei werden die negativ geladenen Silanolgruppen der Kapillareninnenwand durch Tetradecyltrimethylammonium (TTA⁺) besetzt und bilden eine unpolare Schicht aus. Durch das Anlagern der unpolaren Seite eines zweiten Moleküls TTA⁺ an die unpolare Kapillarenwand wird eine positiv geladene Doppelschicht ausgebildet. Die Kapillareninnenwand ist somit kationischer Natur und kann die Trennung von hochgeladenen Anionen verbessern. Zudem wird die Retentionszeit der zu trennenden Anionen, im Hinblick auf eine Kationentrennung, geringer, sodass weniger Wechselwirkungen mit der Kapillarenwand auftreten können. Dies hat eine gewollte symmetrische Peakform zur Folge. Auf die Beschaffenheit der Kapillarenwand und dazugehörige Effekte, werden zu einem späteren Punkt näher eingegangen.

Alle Spüllösungen wurden in Borosilikatgläsern (Carl, Roth, Karlsruhe, Deutschland) vorgelegt, welche in eine 1 mL Polypropylen-Phiole (Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien, Verei-

nigte Staaten von Amerika) gesetzt und mittels eines Septums aus Polyethylen (Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien, Vereinigte Staaten von Amerika) verschlossen wurde. Alle verwendeten Lösungen wurden vor ihrer Verwendung durch einen 0,2 µm Spritzenfilter filtriert, wodurch ein Verstopfen der Kapillare, durch unlösliche Rückstände, verhindert werden sollte. Nachdem die Kapillare ihrem Spülprogramm unterzogen wurde, konnte das Probengefäß mittels des Probenkarussells an die Elektrode gebracht werden. Danach folgte die Probenaufgabe. Zur Probenaufgabe können verschiedene Modi verwendet werden, wobei hier nur die in dieser Arbeit verwendete beschrieben werden soll. Dabei handelt es sich um die sogenannte hydrodynamische Injektion. Die Probenlösung wird mittels Druck auf die Kapillare gegeben. Sofern der Druck auf das Probengefäß jeweils unbeeinflusst bestehen bleibt, ist die Reproduzierbarkeit uneingeschränkt, da die Menge an Lösungszufuhr nahezu unabhängig von der Probenmatrix ist. Das injizierte Probenvolumen V_{inj} kann mittels Hagen-Poiseuille Gleichung 2.7 beschrieben werden.

$$V_{inj} = \frac{\Delta p d^4 \pi t_{inj}}{128 \eta l}. \quad (2.7)$$

Anhand dieser Gleichung kann das Probenvolumen durch die Druckdifferenz Δp zwischen Kapillarenanfang und -ende, dem Innendurchmesser der Kapillare d , die Injektionszeit t_{inj} , der vorliegenden Viskosität der Probenlösung η und der Kapillarenlänge l berechnet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter waren: $\Delta p = 100$ mbar, $t_{inj} = 8$ s, $d = 50$ µm, $\eta = 10^{-5}$ smbar und $l = 76$ cm. Durch den angelegten Druck der hydrodynamischen Injektion über einen Zeitraum von 8 s wird ein Probenvolumen von 16 nL injiziert. Dies führt zu einer breiten Probenzone, wodurch eine Peakverbreiterung verursacht wird. Jedoch ist diese Peakverbreiterung durch ihren geringen Einfluss auf die Mobilität zu vernachlässigen. Nach der Probeninjektion wird die Migration der Probenbestandteile durch Anlegen einer zuvor eingestellten Spannung induziert. Die Probe selbst wird mittels eines leichten Drucks von 60 mbar durch die Kapillare geschoben. Zur Detektion können unterschiedliche Analysemethoden verwendet werden. Möglich sind hierbei die Detektionen durch UV-Vis-Spektroskopie [13], Fluoreszenz- [14] und Leitfähigkeitsmessungen [15], aber auch durch Kopplungen mit Elementspezifischen Techniken wie Massenspektrometern [16]. Die in dieser Arbeit verwendete Methode, nämlich einer Kopplung aus CE und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, soll unter Kapitel 2.3 vorgestellt werden. Zunächst soll ein weiterer auftretender Effekt innerhalb der Kapillare, der elektroosmotische Fluss und seine Auswirkungen auf eine CE-Messung vorgestellt werden.

2.1.3 Elektroosmotischer Fluss (EOF)

Die elektrophoretische Wanderung wird von dem sogenannten elektroosmotischen Fluss (EOF) überlagert. Der EOF kann als Massenfluss der gesamten Lösung innerhalb einer Quarz-Kapillare

aufgrund des elektrischen Feldes verstanden werden. Dieser ist für alle Ionen gleich und ist vollkommen unabhängig von Größe und Ladung des vorliegenden Ions. Er wird durch Wechselwirkungen von Ionen innerhalb der Probe bzw. Spüllösung und der Kapillareninnenwand verursacht. Abbildung 2.2 zeigt das Innere einer mit Lösung gefüllten fused-silica Kapillare anhand eines Schemas.

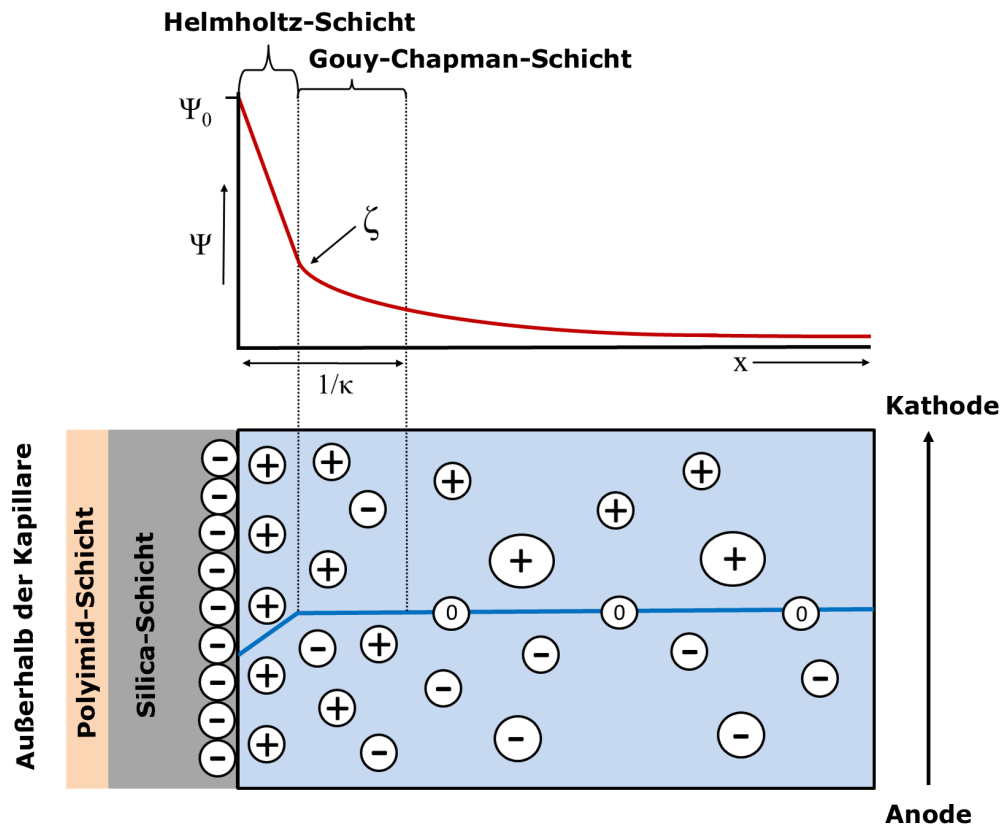


Abbildung 2.2: Kapillarenschichtsystem mit Zetapotential an dem Beispiel einer fused-silica Kapillare, nach Anlehnung an [4, 5]; nicht maßstabsgetreu.

Die innere Kapillarenoberfläche besteht aus Silanol-Gruppen in Form von negativ geladenen Ionen, deren Deprotonierungsgrad von dem vorliegenden pH-Wert abhängt. Die Kationen der Probe bzw. der Spüllösung wechselwirken mit den negativ geladenen Silanol-Gruppen der Kapillareninnenwand und lagern sich an die innere Kapillarenoberfläche. Die entstehende positiv geladene Kationenlage wird als statische Schicht (Helmholtz-Schicht) bezeichnet. Die resultierende Doppelschicht wird durch eine mobile/diffuse Schicht (Gouy-Chapman-Schicht) von Kationen und Anionen ergänzt, um die Ladungen der statischen Schicht zu kompensieren. Die mobile Schicht kann durch Anlegen eines elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche in Bewegung versetzt werden, sodass sie die komplette Probenflüssigkeit mit sich durch die Kapillare zieht und so eine einheitliche Bewegung bei stabiler und gleichen Spannung verursacht. Resultierend bildet sich ein flaches Strömungsprofil aus,

siehe blaue Markierungslinie in Abbildung 2.2, welches dem elektroosmotischen Fluss entspricht. Entgegen einem parabolischen Strömungsprofil wird hier, durch die axiale Diffusion, eine gute Trenneffizienz mit geringer und symmetrischer Peakverbreiterung verursacht. Der EOF hat keinen Einfluss auf die Trennung der Ionen im weitesten Sinn. Seine Geschwindigkeit v_{EOF} kann mittels Formel 2.8 beschrieben werden [17].

$$v_{\text{EOF}} = \left(\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \right) E. \quad (2.8)$$

Die Geschwindigkeit des EOFs ist abhängig von der Viskosität η des Lösungsmittels, der dielektrischen Leitfähigkeit des Mediums ε , des Zeta-Potentials der Helmholtz-Schicht ζ und dem vorliegenden elektrischen Feld E . Das Zeta-Potential ist in Abbildung 2.2 gekennzeichnet. Es entspricht der Potentialdifferenz nahe der Kapillareninnenwand. Das auftretende Potential innerhalb der Kapillare kann durch Gleichung 2.9 ausgedrückt werden und besitzt den theoretischen Verlauf entsprechend Abbildung 2.2.

$$\Psi(x) = \Psi_0 \exp\left(-\frac{x}{\kappa}\right) = \Psi_0 \exp\left(-\frac{x}{\left(e^2 \sum_i \frac{z_i^2 n_{i0}}{\varepsilon k_B T}\right)^{-\frac{1}{2}}}\right), \quad (2.9)$$

mit dem Potential der Grenzfläche zwischen Kapillareninnenwand und Helmholtz-Schicht Ψ_0 , dem Abstand zur Kapillareninnenwand x und der sogenannten Doppelschichtdicke κ . Die Doppelschichtdicke setzt sich aus der Ladung eines Elektrons e , der Ladung auftretender Ionen z_i , der Anzahl Ionen pro Volumeneinheit bei einem Potential von Null n_{i0} , der dielektrischen Leitfähigkeit ε , der Boltzmannkonstante k_B und der absoluten Temperatur T zusammen. Aus Gleichung 2.9 ist zu schließen, dass bei einer Bewegung von der Kapillareninnenwand in Richtung Kapillareninneren ein exponentieller Abfall des auftretenden Potentials zu erwarten ist. Die Geschwindigkeit des EOFs hängt somit von der dielektrischen Leitfähigkeit des Mediums, der Doppelschichtdicke innerhalb der Kapillare, Temperatur, Viskosität des Lösungsmittels, aber auch vom pH-Wert ab, sodass diese Faktoren zu einer Beeinflussung des EOFs und damit der Trenneffizienz und Auflösung führen können. Die jeweiligen Auswirkungen der Probenauswahl auf den EOF und mögliche Herausforderungen bei der Messung bestimmter Systeme sollen in Abschnitt 2.1.4 herausgestellt werden.

2.1.4 Zubeachtende Parameter bei der Proben- und Pufferauswahl

Um die Effekte innerhalb der Kapillare beschreiben zu können, wird die Annahme getroffen, dass die Probe nach Injektion in Form eines Pfropfes wandert. Das bedeutet, dass klare Grenzflächen zwischen der Probenlösung und des Puffersystems vorliegen. Das Trennverhalten innerhalb einer

Messung wird stark durch die Zonendispersion beeinflusst. Dabei handelt es sich um eine Durchmischung der Probenlösung und des Puffersystems. Ihre Folgen sind Peakverbreiterungen bzw. Peaktailing und -fronting und eine verminderte Auflösung jener, sodass die Reproduzierbarkeit gefährdet werden kann.

Die Zonendispersion kann durch einige Parameter hervorgerufen und beeinflusst werden. Hier ist zum einen die Temperatur und ihr Einfluss auf die Viskosität und zum anderen die Einflussnahme durch Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes zwischen Probe und Puffer zu erwähnen. Zudem kann das Trennverhalten und die Mobilität durch im Puffer vorliegende Co-Ionen verändert werden. Ein Einblick der jeweiligen auftretenden Effekte kann mittels [18] gewonnen werden.

pH-Wert und Ionenstärke:

Generell spielt der pH-Wert innerhalb der Kapillare eine große Rolle für den elektroosmotischen Fluss [19]. Wie zuvor erwähnt, hängt der Deprotonierungsgrad der Silanolgruppen von dem pH-Wert der verwendeten Lösungen ab. Die statische Schicht ist bei pH-Werten > 4 stark ausgeprägt. Die Kationen der Silanol-Gruppen wandern in die diffuse Schicht, wodurch diese, im Gegensatz zu Probenlösungen mit niedrigeren pH-Werten, einen hohen Anteil an positiven Ladungsträgern aufweist. Die diffuse Schicht wird von der statischen Schicht abgestoßen, sodass bei Anlegen einer Spannung ein schneller Flüssigkeitstransport stattfinden kann. Der EOF ist dadurch mit steigendem pH-Wert schneller, wodurch die Retentionszeiten der jeweiligen Analyten geringer werden. Es ist zu beachten, dass eine Steigerung der Geschwindigkeit des EOFs dazu führen kann, dass die Trenneffizienz geringer wird und nicht alle Probenkomponenten aufgelöst werden können.

Bei einer Erhöhung der Ionenstärke ist der gegenteilige Effekt zu sehen. Durch eine steigende Ionenstärke I wird die Geschwindigkeit des elektroosmotischen Flusses niedriger. Dieser Effekt kommt durch eine stark ausgeprägte Doppelschicht zustande. Je mehr Ladungsträger innerhalb der Probe enthalten sind, desto breiter wird die Doppelschicht. Der Flüssigkeitstransport wird langsamer, da eine höhere Wechselwirkungswahrscheinlichkeit zwischen statischer und mobiler Schicht auftritt. Die Veränderung der Ionenstärke beeinflusst die Leitfähigkeit der Probe, sodass die Spannung an die vorliegende Ionenstärke entsprechend des Ohm'schen Gesetzes angepasst werden muss. Zu niedrige Ionenstärken können dazu führen, dass der Strom I_{Strom} innerhalb der Kapillare zu niedrig ist und es zu einem Leistungseinbruch kommt. Zu hohe Ionenstärken können eine Temperaturerhöhung induzieren und so die Trennung beeinflussen.

Sofern sich die Ionenstärke und der pH-Wert von Probe und Spüllösung stark unterscheiden, kommt es zudem zu Wechselwirkungen zwischen diesen Beiden, wodurch eine Peakverbreiterung und auch ein starkes Peaktailing verursacht werden kann.

Temperatur und Viskosität:

Die Temperatur und deren Gradienten innerhalb der Kapillare spielen eine große Rolle hinsichtlich Reproduzierbarkeit, Peakverbreiterung und Auflösung von Peaks während einer CE-Messung. Der Temperaturgradient wird durch die sogenannte Joule-Wärme generiert, die ihr Auftreten der angelegten Spannung an der Kapillare verdankt. Für die Berechnungen der auftretenden Temperaturen innerhalb der Kapillare können verschiedene Ansätze gewählt werden, Beispiele sind unter [20] und [21] zu finden. In der vorliegenden Arbeit soll der Ansatz von Grushka et al. [21] vorgestellt werden. Der auftretende Temperaturgradient zwischen der Außenschicht und der Mitte der Kapillare kann mittels Formel 2.10 bestimmt werden.

$$T_0 - T_a = \left(\underbrace{\left(\frac{S_e r_1^2}{4k_b} \right)}_{T_0-T_1} + \underbrace{\frac{S_e r_1^2}{2k_g} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}_{T_1-T_2} + \underbrace{\frac{S_e r_1^2}{2k_p} \ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right)}_{T_2-T_3} + \underbrace{\left(\frac{S_e r_1^2}{2r_3 h} \right)}_{T_3-T_a} \right), \quad (2.10)$$

mit der Rate der Energieerzeugung S_e , dem Radius des Kapillareninneren r_1 , dem Radius der Quarz Silica Hülle r_2 , dem Radius der Polyimid-Schicht r_3 , der thermischen Leitfähigkeit des Puffers k_b , der thermischen Leitfähigkeit der Quarz Silica Hülle k_g , der thermischen Leitfähigkeit der Polyimidschicht k_p und dem Wärmetransferkoeffizienten zwischen Luft und Kapillare h . Gleichung 2.10 zeigt, dass sich der Temperaturgradient zwischen Luft und Kapillareninneren aus den jeweils vorliegenden Temperaturgradienten der einzelnen Schichten zusammensetzt, T_a, T_3, T_2, T_1, T_0 , siehe Abbildung 2.2. Der Gradient T_a-T_3 , welcher zwischen Polyimid-Schicht und Umgebung mit aktiver Luftkühlung auftritt, liegt bei bis zu $2,0^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der vorliegenden Stromstärke bei einer Spannung von 25 kV. Innerhalb aller Kapillarenschichten, sprich das Innere der Polyimid-Schicht, der Silica-Schicht und dem Kapillarenzentrum liegt der Gradient T_3-T_0 bei ca. $0,1-0,6^\circ\text{C}$, entsprechend einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von $50\mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Ionenstärke. Der größte Temperaturgradient liegt demnach zwischen T_a-T_3 , sodass jenem durch aktive Luftkühlung der Kapillare entgegen gewirkt werden kann.

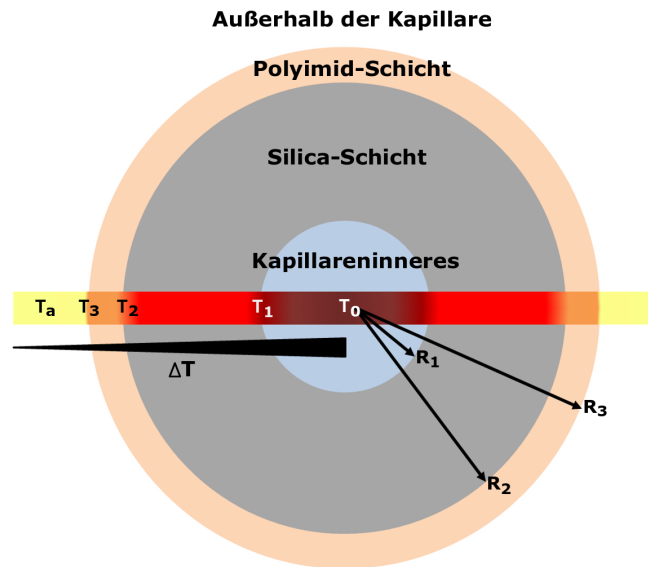


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Temperaturprofils innerhalb einer Kapillare (nicht maßstabsgetreu), nach Anlehnung an [20].

Ein großer Temperaturunterschied des Kapillareninneren hat einen starken Einfluss auf die Eigenschaften des verwendeten Puffers. Bei einer Temperaturerhöhung wird die Viskosität herabgesetzt, die Geschwindigkeit des EOFs wird höher, sodass die Trennung der jeweiligen Ionen und damit die Auflösung verschlechtert wird. Das kann darin enden, dass eine Peakverbreiterung auftritt, welche schließlich zu einem Vermischen der Probenzonen führen kann, wodurch eine Auflösung auftretender Peaks unmöglich wird. Zudem kann sich die Struktur des Puffers bei sehr hohen Temperaturen verändern und so die komplette Messung beeinflussen.

Elektrische Leitfähigkeit des Systems:

Eine Zonendispersion, verursacht durch unterschiedliche Leitfähigkeiten innerhalb der Proben und des Puffers, kann ein Fronting oder Tailing der Peaks verursachen. Sofern die Proben und der Puffer die gleiche Leitfähigkeit besitzen, werden Peaks einer Gaußverteilung entsprechen. Sobald die Leitfähigkeit der Probe niedriger als die der Pufferlösung ist, kommt es zu einer Differenz der Feldstärke zwischen den Grenzflächen beider Lösungen. Die Folge ist ein Peaktailing aufgrund von einer starken Durchmischung von Probe und Puffer nach dem Probenpfropf. Sofern die Leitfähigkeit der Probe größer ist als die der Pufferlösung wird ein Peakfronting verursacht. Das heißt, dass Probenlösungen und Pufferlösungen idealerweise die gleiche Zusammensetzung haben sollten um diese Effekte zu verhindern.

Komplexierende Ionen:

Während CE-Messungen kann es zu Interaktionen zwischen Silanol-Gruppen und den Analyten kommen. Das kann darin resultieren, dass durch starke Wechselwirkungen Peakverbreiterungen auftreten. Dementsprechend ist darauf zu achten, dass diese mittels Komplexierung vermindert werden. Es kann sich dabei zum einen um Wasseranlagerungen handeln, sodass eine Solvathülle gebildet wird. Zum anderen können Komplexierungen mit dem Puffersystem stattfinden. Die Komplexierung mit dem Puffersystem macht es möglich Komplexbildungskonstanten zu bestimmen. An dem Beispiel von Fe(II) und Fe(III) kann gezeigt werden, dass eine Komplexierung für eine bessere Auflösung sorgen kann. Die Verhältnisse aus q_{eff} und r_{eff} sind bei beiden Zuständen ähnlich, sodass sie nicht vollständig voneinander getrennt werden können. Eine selektive Komplexierung von Fe(II) mit o-Phenanthrolin bzw. Fe(III) mit EDTA kann ausgenutzt werden [22]. Die Verhältnisse aus q_{eff} und r_{eff} beider Oxidationszustände unterscheiden sich durch die Komplexierung signifikant, sodass eine qualitative und quantitative Auswertung ermöglicht wird. Der Einfluß einer Komplexierung auf die gemessene Mobilität wird unter Kapitel 5 näher vorgestellt.

Allgemein kann der Einfluss einer Komplexierung der zu messenden Analyten auf die Mobilität mittels Formel 2.6 verdeutlicht werden, welcher eine Verringerung der Mobilität zur Folge hat. Dieser Effekt wurde zuvor unter Kapitel 2.1.1 anhand des Koeffizienten C_n und des Vektors R_i^n erläutert.

Den zuvor vorgestellten Effekten ist zu entnehmen, dass die Ergebnisse einer CE-Messung durch Eigenschaften der Probe beziehungsweise der Zonengrenzen von Probe und BGE beeinflusst werden. Eine Einschätzung der Durchführbarkeit einer Messreihe muss zuvor getroffen werden. Möglicherweise müssen Anpassungen des Experiments durch Einstellung des pH-Wertes, der Ionenstärke, der angelegten Spannung oder der gesamten Probenmatrix durchgeführt werden.

2.1.5 Bestimmung der Mobilitäten einzelner Spezies

Kapitel 2.1.3 zeigt, dass neben der elektrophoretischen Mobilität des Analyten μ_i auch die Mobilität des EOFs μ_{EOF} einen starken Einfluss auf die Trennung der Ionen hat. Der EOF führt dazu, dass nicht die zu erwartende Mobilität des Analyten innerhalb der Messung erhalten wird, sondern eine apparente Mobilität μ_{app} gemessen wird. Um die Mobilität des Analyten zu ermitteln, muss die apparente Mobilität mit der des EOFs verrechnet werden, siehe Formel 2.11.

$$\mu_i = \mu_{\text{app}} - \mu_{\text{EOF}}. \quad (2.11)$$

Die Mobilität des EOFs wird anhand von inerten, nicht wechselwirkenden Molekülen ermittelt, sodass sie der Wanderungsgeschwindigkeit des EOFs entsprechen. Diese Moleküle werden als EOF-

Marker bezeichnet. In dieser Arbeit wurde 2-Brompropan für die Kationentrennung und Iodethan für die Anionentrennung verwendet. Die Mobilität des Analyten lässt sich durch Formel 2.12 berechnen.

$$\mu_i = \frac{lL}{U} \left(\frac{1}{t_i} - \frac{1}{t_{\text{EOF}}} \right), \quad (2.12)$$

mit der angelegten Spannung U , der Kapillarenlänge L bis zu dem Detektor, der kompletten Kapillarenlänge l , der Retentionszeit t_i des Analyten und der Retentionszeit t_{EOF} des elektroosmotischen Flusses. Da in dieser Arbeit eine Kopplung auf CE und ICP-MS verwendet wurde sind l und L gleichzusetzen, sodass 2.13 erhalten wird.

$$\mu_i = \frac{l^2}{U} \left(\frac{1}{t_i} - \frac{1}{t_{\text{EOF}}} \right). \quad (2.13)$$

Die jeweiligen Mobilitäten besitzen im Normalfall die gleiche Größenordnung und die Einheit $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$.

Auflösung von Peaks

Zuvor wurde der Einfluss von Temperatur, Ionenstärke und pH-Wert und die damit verbundenen Effekte auf die Auflösung Res beschrieben, welche durch Gleichung 2.14 beschrieben werden kann.

$$\text{Res} = \frac{2(x_2 - x_1)}{(w_1 + w_2)} = \frac{2(\Delta x_i)}{(w_1 + w_2)}. \quad (2.14)$$

Δx_i steht für den Abstand zwischen der Migrationsstrecke einer schnellen und langsamen Spezies und w ist die Breite des Peaks an der Untergrundgrenze. Hieraus ist zu erschließen, dass Probenbestandteile mit unterschiedlichen Ladungs-Radien-Verhältnissen innerhalb einer Messung ohne jegliche weitere Prozedur und Präparation voneinander getrennt werden können, sofern sie dem Auflösungsvermögen entsprechen.

2.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Als Detektoreinheit für die CE kann, neben des integrierten UV-Vis-Detektors, ein Massenspektrometer verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma ICP-MS verwendet. Es hat seine Vorteile bei der Multi-Elementbestimmung im Ultra-/Spurenbereich und kann somit für Quantifizierungen biologischer und Umwelt-Proben verwendet werden. Ein grober Überblick über die Eigenschaften und Herausforderungen eines ICP-MS-Systems kann unter [23] gefunden werden. Abbildung 2.4 zeigt einen schematischen Aufbau eines ICP-MS-Gerätes samt Markierungslinie, welche dem Weg der Probe von Zugabe bis hin zum Detektor entspricht. Die vorliegende Arbeit verwendete ein ICP-MS-Gerät des Typs 7500 ce von Agilent (Santa Clara, Kalifornien, Vereinigte Staaten von Amerika), dessen Eigenschaften und optimale Parameter in [24] herausgestellt werden.

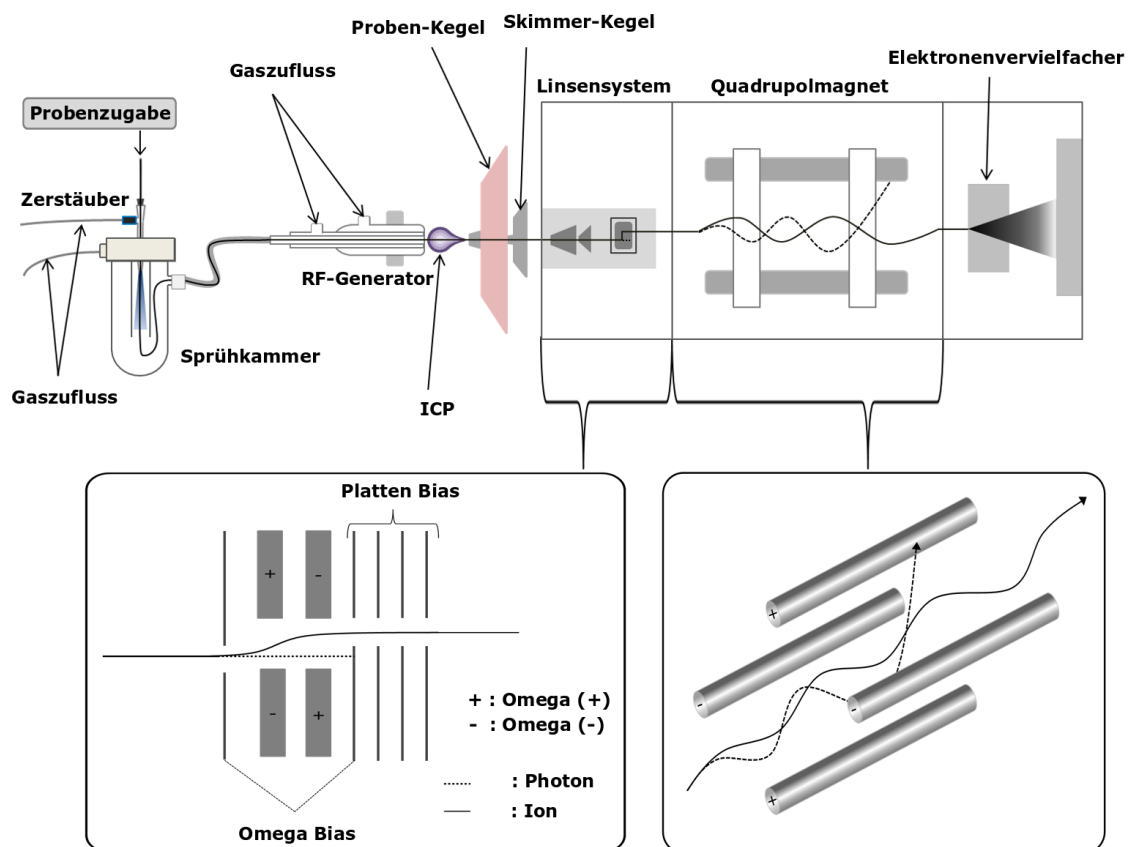


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des verwendeten ICP-MS-Gerätes (7500 ce Agilent) nach Anlehnung an [25]; Probenweg der Ionen mit fortlaufender schwarzer Markierungslinie gekennzeichnet.

Die Probe wird nach Aufgabe durch einen sogenannten Zerstäuber in ein Aerosol überführt, welches über die Sprühkammer in das Plasma eingeleitet wird. Die Sprühkammer, welche mittels eines Kühlmantels temperiert werden kann, soll große Aerosoltropfen aus der Probe entfernen, um die Stabilität des Plasmas nicht zu gefährden. Das Argonplasma wird innerhalb einer ICP-Fackel aufgebaut. Die Plasma-Fackel (Torch) des Fassel-Typs ist in unterschiedliche Argongaszuflüsse unterteilt, siehe Abbildung 2.4. Sie bestehen aus ineinander eingeführten Quarzglasröhrchen. Der äußere Gaszufluss versorgt die Fackel mit dem „Plasma“-Gas. Dieses wird verwendet, um die Fackel stabil zu halten. Das „Hilfs-Gas“ (Auxiliary) wird durch den mittleren Mantel in die Fackel geführt und dient zur Positionierung des Plasmas. Der innere Quarzmantel wird mit dem „Transport“-Gas (Carrier) durchspült, welches dafür sorgt, dass das hergestellte Aerosol in das Plasma gelangt.

Durch einen Zündfunken wird das Argongas ionisiert und somit in zwei Ladungsträger separiert. Dieser Zustand wird dann als Plasma bezeichnet. Durch das oszillierende Magnetfeld (Frequenz der Wechselspannung entspricht 27 MHz) der Spule kann Strom in das Gas induziert werden. Dieses wird aufgeheizt, wodurch weitere Ionisation des Argongases auftritt. Es werden hierbei Temperaturen von 5000-10000°C erreicht. In dem Argonplasma werden Moleküle im hohen Maße verdampft, atomisiert und daraufhin ionisiert. Hierbei wird hauptsächlich eine einfach positive Ladung erzeugt, wobei ein geringer Anteil an zweifach positiv geladenen Ionen zu finden ist. Die erzeugten Ionen werden durch einen „Proben“- und „Skimmer“-Kegel, auch Lochblenden genannt, in die Vakuumkammer eingeführt. Diese Lochblenden bestehen aus Nickel bzw. Platin und dienen durch ihre mittige Öffnung zur Selektion der Ionen aus dem Plasma. Hierbei wird nur der zentrale Anteil zur Detektoreinheit weitergegeben. Die Lochblenden werden durch eine Wasserkühlung temperiert. Zwischen den beiden Kegeln herrscht ein leichtes Vakuum. Durch Abkühlen der Ionen innerhalb dieses Zwischenraums, ist es möglich, dass sich Moleküle wie z.B. ArO^+ bilden und somit isobare Interferenzen verursachen. Diesen isobaren Interferenzen kann mit sogenannten Kollisions- und Reaktionszellen entgegen gewirkt werden. Nachdem Ionen die Lochblenden passiert haben, werden sie mittels eines Linsensystems fokussiert. Dieses System besteht aus Extraktionslinse, Einzellinse und Omegalinse. Die Extraktionslinse wird mit negativer Spannung betrieben, sodass Elektronen herausgefiltert und positive Ionen Richtung Einzellinse beschleunigt werden. Deren Aufgabe ist es, den beschleunigten Ionenstrahl mittels drei Linsenplatten zu fokussieren und in Richtung Omegalinse zu leiten. Das Omegalinsensystem ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Die Omegalinsen sind zwischen zwei Omega Bias Linsenplatten platziert. Beide Omega(+) Linsen werden bei gleicher Spannung betrieben, gleiches gilt ebenfalls für Omega(-). Omega(+)- und Omega(-)-Linsen sind jeweils nebeneinander gelegen und können durch Ablenkung Protonen von Photonen trennen. Photonen sind ungeladen und prallen an der Omega Bias Rückplatte ab. Dieses Filter-System wird als „off-axis“-Linsensystem bezeichnet und macht eine weitere Photonenstopplatte unnötig. Daraufhin werden die Ionen durch den QP Fokus und die Platten Bias geleitet. Deren Nutzen ist die Anpassung der Geschwindigkeit und das Fokussieren der Ionen in den Quadrupol-Massenfilter. Innerhalb des Quadrupolmassenfilters werden Ionen nach ihrem Massen zu Ladungsverhältnis getrennt. Zu beach-

ten ist, dass Elemente mit hoher Elektronegativität und somit präferierter negativer Ladung schwerer mittels Massenspektrometrie quantifizierbar sind. Der Quadrupolmagnet besteht aus vier Stabelektroden, die parallel nebeneinander angeordnet sind. Abbildung 2.4 zeigt einen schematischen Aufbau der Magnetserie. Abbildung 2.4 zeigt, dass die jeweils gegenüberliegenden Stabelektroden das gleiche Vorzeichen besitzen. Die nebeneinanderliegenden Elektroden besitzen eine um 180° phasenverschobene Wechselspannung. Ionen werden auf einer spiralförmigen Bahn bewegt, sofern die entsprechende Resonanzfrequenz bei einem bestimmten Massen-Ladungs-Verhältnis der erzeugten Wechselspannungsfrequenz entspricht. Ionen mit höheren Massen, als die zu Untersuchende, werden auf eine andere Bahn gelenkt und verlassen so das Massenfiltersystem. Ionen geringerer Masse erhalten durch die Wechselspannung eine ansteigende Oszillationsamplitude, sodass sie von der optimalen Bahn abgelenkt werden und schließlich aus dem Magnetsystem entweichen. Da die Trennung nach Massen-Ladungs-Verhältnis auftritt, werden nicht nur einfach geladene Ionen mit einer bestimmten Masse auf die jeweilige Bahn gelenkt, sondern auch doppelt geladene mit der doppelten Masse. Dies macht die generelle Quantifizierung von Ionen mit vielfacher Masse schwer bzw. unmöglich. Durch das verwendete Funktionsprinzip lässt sich nur eine Masse zu dem jeweiligen Zeitpunkt quantifiziert werden. Durch schnelle Änderung (Verweilzeit 100 ms) der anliegenden Spannungen kann innerhalb von kurzer Zeit eine quasi-simultane Detektion erfolgen. Bei der Detektion werden Ionen registriert und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Durch Auftreffen auf die erste Dynode setzen die Ionen Elektronen frei. Diese werden über weitere Dynoden, deren Spannung abnimmt, beschleunigt und lösen dort weitere Elektronen aus dem Elektrodenmaterial. Die Elektronenkaskade wird jeweils so oft vervielfacht, bis ein gewisses Maximum erreicht ist. Das Maximum kann dann als Stromimpuls durch die Detektorelektronik wahrgenommen werden. Die Auswertung der ICP-MS-Messungen wurden mittels der MassHunter Workstation Software (G7200B, Agilent Technologies, Santa Clara, California, Vereinigte Staaten von Amerika) durchgeführt.

2.3 Kopplung CE und ICP-MS

Nachdem beide verwendete Systeme separat vorgestellt wurden, sollen hier die Schwierigkeiten der Kopplung herausgearbeitet werden. Ein tieferer Einblick einer Kopplung aus CE und ICP-MS und dessen Herausforderungen kann durch [26], [27], [28] und [29] erhalten werden.

Die Kopplung darf sich weder auf die Trennung der Analyten, noch der Bildung des Aerosols auswirken. Die geringen Probenvolumina der CE und die Gasflüsse des Zerstäubersystems müssen optimal auf die Bedingungen des ICP-MS-Systems angepasst werden, um einen effektiven Transport der Probe von CE bis in den Detektor zu gewährleisten. Abbildung 2.5 zeigt das für diese Arbeit verwendete Kopplungssystem.

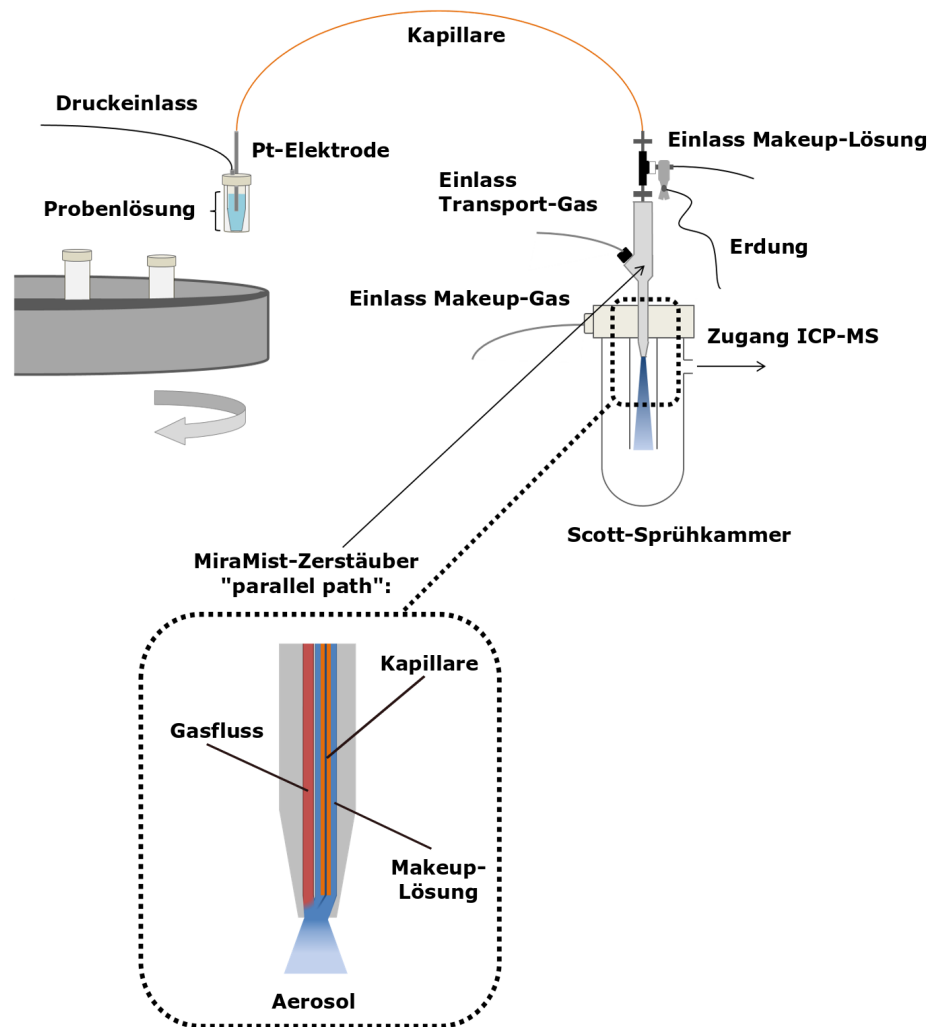


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des verwendeten Kopplungssystems aus CE und ICP-MS verbunden durch einen MiraMist-Zerstäuber und einer Scott-Sprühkammer mit Veranschaulichung der Flusskanäle innerhalb des Zerstäubers.

Die optimalen Parameter für die verwendete Kopplung wurden durch Nils Stöbener [30] innerhalb seiner Promotionsarbeit bestimmt. Bei dem gekoppelten System wird ein Ende der Kapillare durch eine Platinelektrode in das Probengefäß eingeführt. Hier findet die Probenaufgabe über eine hydrodynamische Injektion, wie zuvor beschrieben, statt. Daraufhin wird die Kapillare aus dem Gerät über den Zerstäuber in die Sprühkammer eingeführt. Der hier verwendete Zerstäuber ist einer des MiraMist-Typs (Burgener Research, Portreath, Großbritannien). Dieser ist ein „parallel-path“-Zerstäuber, welcher einen Mikrofluss an Lösung erlaubt. Die Literatur zeigt eine große Breite an verschiedenen Zerstäubersystemen samt ihren Vor- und Nachteilen, jedoch bietet sich für die Kopplung aus CE und ICP-MS vor allem der des MiraMist-Typs. In den Zerstäuber führen mehrere

Einlassöffnungen, welche um die Kapillare gelegt sind und am Zerstäuberende zusammengeführt werden, siehe Abbildung 2.5. Eine der Einlassöffnungen wird mit der sogenannten Makeup-Lösung durchspült. Diese besteht aus 1,25% HNO_3 mit 10% Ethanol, wobei dieser Mischung jeweils 5 ppb ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{140}Ce und ^{209}Bi zugesetzt werden. Es wurden 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ Makeup-Lösung über eine Spritzenpumpe (PicoPlus, Harvard Apparatus, Holliston, Massachusetts, Vereinigte Staaten von Amerika) in den Zerstäuber gepumpt. Die Lösung umspült eine Platinelektrode, bevor sie in den Zerstäuber fließt. Durch sie wird der Stromkreis geschlossen und das Probenvolumen vergrößert, wodurch die Bildung des notwendigen Aerosols nicht beeinträchtigt und ein Saugeffekt durch das Plasma verhindert wird [31]. Das Transport-Gas wird über eine weitere Öffnung in den Zerstäuber eingeführt, sodass das Aerosol gebildet und in die Sprühkammer geleitet werden kann. Der mögliche Einfluss der Orientierung des Ausgangs des Transport-Gases innerhalb des Zerstäubers ist unter [32] zu finden. Da die Probenbestandteile, Makeup-Lösung und das Transport-Gas am Kapillarenende aufeinandertreffen, ist die Position dieser essentiell für eine stabile Bildung des Aerosols.

Die verwendete Sprühkammer entspricht dem „double pass“-Scott-Typ (AHF Analysetechnik AG, Tübingen, Deutschland). Hierbei handelt es sich um ein Filtersystem, welches gewährleistet, dass nur geeignete Aerosoltropfen das Plasma erreichen. Es soll verhindert werden, dass die Plasmastabilität durch zu große Aerosoltropfen verringert wird. Unter [33] sind einige Beispiele von Sprühkammern einander gegenübergestellt und mittels eines ICP-AES auf ihre Eigenschaften untersucht. Von der Sprühkammer wird das Aerosol in das ICP-MS geführt und wie zuvor beschrieben durch einen Massenfiter analysiert.

Die Kopplung aus beiden Systemen führt dazu, dass zunächst Proben aufgrund ihres Radien-Ladungs-Verhältnisses getrennt und daraufhin anhand ihres Massen-Ladungs-Verhältnisses quantifiziert werden können. Es wird möglich, Proben unterschiedlicher $m-q$ -Verhältnisse mit gleichem $q-r$ -Verhältnis innerhalb einer Messung zu trennen. Zudem wird die Nachweisgrenze durch Verwenden der Massenspektrometrie stark herabgesetzt. Für Neptunium wird beispielsweise eine Nachweisgrenze von 10^{-9} M erhalten. Die Nachweisgrenze von Neptunium innerhalb einer UV-Vis-Messung ist abhängig von den jeweiligen Extinktionskoeffizienten der auftretenden Oxidationsstufe, für Neptunium(V) liegt diese bei ca. 0,5 mM in 1 M HClO_4 . Das bietet die Möglichkeit, Proben geringer Konzentration zu quantifizieren, sprich umweltrelevante Konzentrationen können während der Messung vorliegen. Es muss jedoch bedacht werden, dass es in der vorliegenden Arbeit nicht möglich war die Kapillare nach dem Austreten aus dem Probenkarussell weiterhin zu temperieren bzw. zu kühlen. Dies kann zu geringen Temperaturschwankungen innerhalb der Kapillare führen.

Vor jedem Messtag wurde die Kapillare, wie zuvor beschrieben, gespült. Neben des Spülvorgangs wurde das ICP-MS vor und nach jedem Messtag auf drei Massen-Ladungs-Verhältnisse untersucht, um die optimalen Gasflüsse für die jeweilige Lösung zu ermitteln. Hierbei wurden die Massen 89, 103 und 209 optimiert. Es handelt sich dabei um Vertreter der mittleren und hohen Massen, sodass alle Nuklide in diesem Massenbereich zufriedenstellend quantifiziert werden können.

Tabelle 2.4: Messparameter und Bauteile des verwendeten gekoppelten Systems aus CE und ICP-MS.

Kapillare	fused-silica (Polymicro Technologies)		
Innendurchmesser:	50 μm	Länge:	76 cm
CE	7100 (Agilent)		
Kinetik			
BGE:	1 M AcOH	Probe:	1 μL Reaktionslösung verdünnt in 199 μL 1 M AcOH versetzt mit 2 mM H_4EDTA
Strom:	9-12 μA	Spannung:	25 kV
Komplexbildung			
BGE:	Zusammensetzung der jeweiligen BGE ist unter Kapitel 5 zu finden	Probe:	Zusammensetzung der jeweiligen Pro- benlösungen ist unter Kapitel 5 zu finden
Strom:	30-140 μA	Spannung:	10 kV bzw. -10 kV
Zerstäuber	MiraMist „parallel-path“ (Burgener Research Inc.)		
Make-up Elektrolyt:	5 $\mu\text{L}/\text{min}$		
Carrier Gas:	1,0 - 1,1 $\mu\text{L}/\text{min}$	Make-up Gas:	0,21 - 0,25 $\mu\text{L}/\text{min}$
Sprühkammer	Scott-Typ „double pass“ (AHF)		
ICP-MS	7500 ce (Agilent)		
Plasma Gas:	18 L/min	Auxiliary Gas:	2 L/min
dwell time:	100 ms	Plasmaleistung:	1550 W

2.3.1 Anwendungsgebiete des gekoppelten Systems aus CE und ICP-MS

Das gekoppelte System aus CE und ICP-MS hat eine weitreichende Breite an Anwendungsgebieten. Olesik [34] gilt als Vorreiter der Anwendung der Kopplung aus CE und ICP-MS. Seit 1995 wurden einige Übersichtsartikel wie z.B. [16, 26] zu CE-ICP-MS Apparaturen veröffentlicht. Aufgrund der stark variierenden Anwendungsgebiete, soll innerhalb dieses Kapitelteils ein kurzer und grober Einblick in jene gegeben werden.

Ein Anwendungsgebiet der CE-ICP-MS liegt bei der Analyse von biologischen und pharmazeutischen Proben. Hierbei sind Untersuchungen von Arzneimitteln [35, 36] und Proteinen [37–40] hervorzuheben. Eine Übersicht über diese Anwendungsgebiete kann mittels [41] und dessen Aktualisierung [42] gewonnen werden. Ein großer Vorteil des gekoppelten Systems für biologische Proben ist, dass das benötigte Probenvolumen nur gering ist. Wie zuvor gezeigt, benötigt die hydrodynamische Injektion in der vorliegenden Arbeit nur ca. 16 nL an Probe. Zudem kann die Probe ohne weitere Vorbereitung direkt gemessen werden, da die Messung unabhängig von der Probenmatrix, sprich pH-Wert und Ionenstärke durchgeführt werden kann. Je nach Probe müssen nur die Parameter der Messapparatur verändert werden.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Untersuchung von geologischen Proben [43]. Hierfür bringt die Kopplung aus CE und ICP-MS den Vorteil, dass durch die niedrigen Nachweisgrenzen, eine niedrige Konzentration an Metallen benötigt wird. Dies bietet die Möglichkeit, Proben in umweltrelevanten Konzentrationen (10^{-7} - 10^{-9} M) quantifizieren zu können. Viele Untersuchungen von geologischen Proben beschäftigen sich mit Radionukliden, wie Neptunium und Plutonium. Das ist damit zu erklären, dass sich viele Studien mit dem Hintergrund der Langzeitsicherheitsanalyse für nukleare Endlager auseinandersetzen. Hierbei steht zum einen die optimale Separation von unterschiedlichen Metallspezies und zum anderen die Ermittlung von Komplexbildungskonstanten der Radionuklide mit natürlichen organischen Rückständen im Vordergrund. Ein Vorreiter von Speziationsanalysen von schweren Elementen mittels CE-ICP-MS waren Kuczewski et al. [44]. Ihnen war es möglich, gleichzeitig auftretende Oxidationsstufen von Plutonium und Neptunium zu separieren und zu detektieren. Es gelang an dieser Stelle, eine Reihenfolge der Mobilitäten verschiedener Nuklide in Abhängigkeit ihrer Größe und Ladung zu ermitteln. Zudem wurde das Verhalten von Pu(VI) in natürlichem Grundwasser von Gorleben mittels CE-ICP-MS untersucht. Stöbener et al. [45] gelang es zum einen, den Einfluss der verwendeten Konzentration an Np(IV) bzw. Np(V) und der Spannung auf die erhaltenen Peakflächen der Elektropherogramme zu untersuchen. Zum anderen war es möglich, Proben nach einem erfolgreichen Sorptionsexperiment mit Opalinus Ton mittels CE-ICP-MS qualitativ zu betrachten. Willberger et al. [46] gelang es, die Mobilitäten von Thorium, Uran, Neptunium, Plutonium und Americium in verschiedenen Oxidationszuständen zu ermitteln. Hierbei war es möglich einen Trend der Mobilitäten anhand der effektiven Ladungen aufzustellen. Zudem konnte eine Messreihe für unterschiedliche Plutonium Oxidationsstufen durchgeführt werden, wodurch es möglich war, vier Mobilitäten für vier unterschiedliche Oxidationszustände (III, IV,

V, VI) zu ermitteln. Die Probe des Pu(V) wurde in Opalinuston Porenwasser stabilisiert, um einer möglichen Reduktion vorzubeugen. Die zuvor vorgestellte Speziation von Radionukliden und deren Zuordnung einer bestimmten Mobilität macht es möglich, Redoxreaktionen von Radionukliden mit Reaktionspartnern zu untersuchen. Hierbei sind die Veröffentlichungen von Graser et al. [47] und Willberger et al. [48] zu nennen. Beide konnten zeigen, dass es möglich ist, Redoxreaktionen mittels CE-ICP-MS zu untersuchen. Auf diesen Sachverhalt wird unter Kapitel 4 genauer eingegangen.

Neben der Nuklidspeziation spielen aktuell Untersuchungen von Komplexbildungen jeglicher Nuklide mit organischen Liganden eine wichtige Rolle. Umweltrelevante Liganden können Fulvinsäuren und Huminsäuren sein, welche durch die natürliche Zersetzung von Pflanzenmaterial innerhalb geologischer Proben vorhanden sein können. Durch Sonke et al. [49] konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Komplexierung von Neodym durch Fulvinsäuren mittels CE-ICP-MS zu untersuchen. Auch Kautenburger et al. [50] konnten Komplexierungen mittels CE-ICP-MS verfolgen, hierbei handelte es sich um die Komplexierung von Europium und Gadolinium mit Huminsäure. Beide Literaturstellen verwendeten stabile Lanthanide, welche aufgrund ihrer ähnlichen Ionenradien vergleichbare Eigenschaften in wässrigen Lösungen aufweisen, wie Actinide in der entsprechenden Oxidationsstufe. Die Literatur zeigt eine Fülle weiterer Studien von Actiniden und Lanthaniden mit organischen und anorganischen Liganden. An dieser Stelle soll jedoch auf Kapitel 5 verwiesen werden, welches sich näher mit der Komplexbildung von Actiniden beschäftigt.

3 Herstellung der Stammlösungen und Charakterisierung

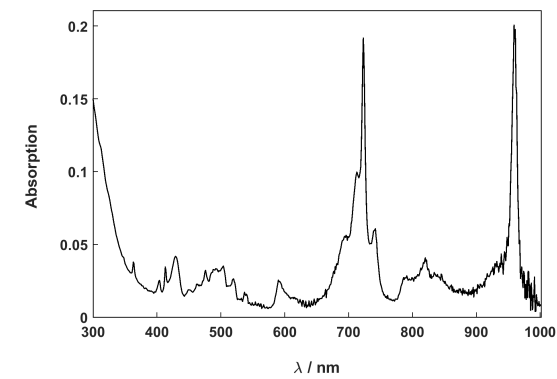
3.1 Np(IV) und Np(V)

Um übliche Verunreinigungen bzw. Spaltprodukte wie Eisen und $^{233}\text{Protactinium}$ aus $^{237}\text{Neptunium}$ -Lösungen zu entfernen, können folgende Aufreinigungsschritte durchgeführt werden:

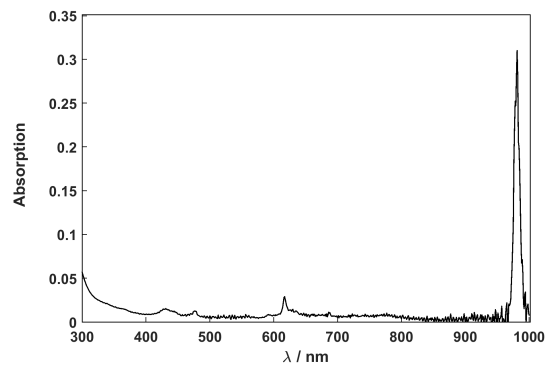
Zur Aufreinigung einer ^{237}Np wird zunächst eine Hydroxid-Fällung durchgeführt. Die zu reinigende Lösung sollte ca. 2 mg Eisen (Fe(III)) enthalten, da dieses Actinide wie $^{233}\text{Protactinium}$ und $^{237}\text{Neptunium}$ bei der Fällung mitreißt und einen Niederschlag bildet. Hierfür wird tropfenweise konzentrierte Ammoniak-Lösung zu der zuvor erhitzten $^{237}\text{Neptunium}$ -Lösung gegeben. Der entstehende rot-braune Niederschlag beinhaltet hauptsächlich die beiden obengenannten Actinide und Eisen(III)-hydroxid. Nach der Filtration wird der Niederschlag mittels 10 M HCl vollständig aufgelöst. In einem Scheidetrichter wird eisgekühlter Diethylether vorgelegt und mit dem zuvor aufgelösten Niederschlag vereint und geschüttelt [51]. Bei diesem Schritt soll das Eisen in Form von $[\text{FeCl}_4]^-$ von der wässrigen Phase in die organische Etherphase überführt werden. Grund hierfür ist dessen größeres Löslichkeitsprodukt in organischen Lösungsmitteln. Der beschriebene Vorgang wird als „Ausethern“ bezeichnet. Neptunium und Protactinium verbleiben in der wässrigen Lösung. Nach Abdampfen des Ethers und Eindampfen der wässrigen Lösung bis zur Trockene, kann der Rückstand in 9 M HCl gelöst werden und auf eine mit Dowex 1 x 8 Anionenaustauscherharz gepackten Säule gegeben werden. Die Lösung wird durch einen leichten Stickstoffstrom durch die Säule gedrückt. Bei diesem Schritt soll vor allem das enthaltene Protactinium abgetrennt werden, doch auch zurückgebliebene Eisenrückstände können hierbei aus der Lösung entfernt werden. Np sorbiert unter diesen Bedingungen als $[\text{NpCl}_5]^-$ an dem Packungsmaterial der Säule und kann erst mittels 5 M HCl eluiert werden. Nach erfolgreicher Elution wird die Np(IV)-Lösung bis zur Trockene eingedampft und dann mit 1 M HClO_4 aufgenommen. Sofern Np(IV) die gewünschte Oxidationsstufe ist, kann die Aufreinigung hier beendet werden. Die Np(IV)-Stammlösung sollte unverzüglich eingesetzt werden, da eine Oxidation zu Np(V) durch Luftsauerstoff eintritt. Bei längerer Standzeit des Np(IV)-Stammes, sollte er auf seine Oxidationsstufe untersucht werden. Ein geringer Anteil an Np(V) kann mit Hilfe einer Elektrolyse reduziert werden.

Falls Np(V) die gewünschte Oxidationsstufe ist, wird die Np(IV)-Lösung in 1 M HClO_4 und 2-3 Tropfen HNO_3 3 Mal abgeraucht. Durch diesen Prozess wird eine rosafarbene Np(VI)-Lösung hergestellt, welches durch eine Elektrolyse oder durch die Zugabe von NaNO_2 zu Np(V) reduziert wird. Im Gegensatz zu der Reduktion des Np(VI) durch NaNO_2 wird bei der Elektrolyse kein weiterer Ionenzusatz hinzugegeben. Die jeweiligen Oxidationsstufen konnten mittels UV-Vis-Spektroskopie bestätigt [52] und neben der γ -Spektrometrie quantifiziert werden. Das Probenvolumen in Tabelle 3.1 entsprach dem gemessenen Volumen. Die UV-Vis Spektroskopie wurde mittels eines Spektrometers des Typs Tidas 100 (J&M Analytik AG, Essingen, Deutschland) aufgenommen.

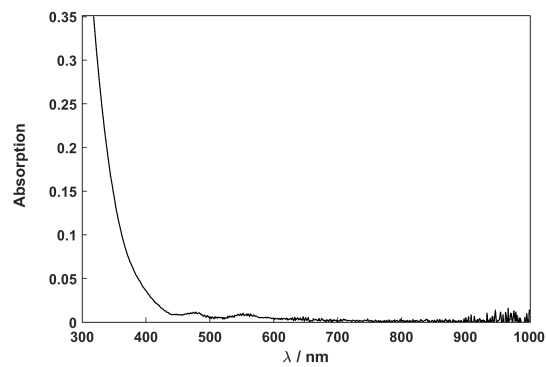
3.1 $Np(IV)$ und $Np(V)$



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.1: UV-Vis-Spektren der jeweiligen Oxidationsstufe während des Prozesses der Aufreinigung;
a) $Np(IV)$ in 1 M $HClO_4$ b) $Np(V)$ in 1 M $HClO_4$ und c) $Np(VI)$ in 1 M $HClO_4$.

Die γ -Messungen wurden mittels eines Ge-Detektors (GMX-13280-S, EG & G ORTEC, Vereinigte Staaten von Amerika), dem Canberra InSpector 2000 DSP Portable Spectroscopic Workstation

(Model IN2K, Canberra Industries Inc., Vereinigte Staaten von Amerika), und der Genie 2000 Gamma Software (V. 3.0, Canberra Industries Inc., Vereinigte Staaten von Amerika) durchgeführt. Für die Auswertung wurde die Peakfläche der γ -Linie bei 86,5 keV verwendet.

Tabelle 3.1: Parameter zur Bestimmung der Konzentration von $^{237}\text{Np(IV)}$ bzw. $^{237}\text{Np(V)}$ mittels γ -Spektrometrie.

	$^{237}\text{Np(V)}$	$^{237}\text{Np(IV)}$
$A_{\text{gemessen}} / \text{Bq}$	8035 ± 297	9101 ± 337
$V_{\text{Probe}} / \text{mL}$	1	1
$A_{\text{spezifisch}} / \text{Bq/g}$	$2,60 \times 10^7$	$2,60 \times 10^7$
c / M	$1,30 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$

Die beiden Stamm-Lösungen wurden entsprechend ihrer Verwendung in den folgenden Kapiteln mittels Perchlorsäure auf unterschiedliche Konzentrationen verdünnt.

3.2 U(VI)

Es wurden 500 μL eines U-Standards (SPEX CertiPrep®, Metuchen, New Jersey, Vereinigte Staaten von Amerika) in 2% HNO_3 in einem PTFE-Becher eingedampft. Der feste U(VI)-Rückstand wurde in 500 μL 0,1 M HCl aufgelöst. U(VI) ist die stabilste Oxidationsstufe des Urans in wässriger Lösung bei Luftkontakt [53], sodass hier keine Kontrolle der Oxidationsstufe durchgeführt wurde. Für die Charakterisierung wurden 50 μL des Stammes auf ein Titanplättchen getropft und eingedampft. Diese Probe wurde mittels Oberflächensperrschichtzählers (CR-SNA-750-100, AMETEK, Berwyn, Pennsylvania, Vereinigte Staaten von Amerika) quantifiziert. Erhalten wurde das folgende Alpha-Spektrum, siehe Abbildung 3.2. Es wurde ein Bereich von 1024 Kanälen gemessen, wobei nur der relevante Bereich nachfolgend gezeigt wird. Das Spektrum wurde innerhalb einer Messzeit von 62822 s aufgenommen. Es konnte mittels der Software Transfer ausgewertet werden. Abbildung 3.2 zeigt zwei gut aufgelöste Peaks, welche ^{238}U und ^{234}U zugeordnet werden können. Aufgrund der Breite der beiden Peaks und des Tailings von ^{234}U , könnte ein möglicher ^{235}U -Peak versteckt sein, dessen Energie zwischen beiden Uranisotopen liegt. Mit Hilfe der Effizient von 0,16 und der spezifischen Aktivität konnte die Konzentration für beide Isotope bestimmt werden. Die verwendeten Parameter und erhaltene Werte sind unter Tabelle 3.2 zu finden.

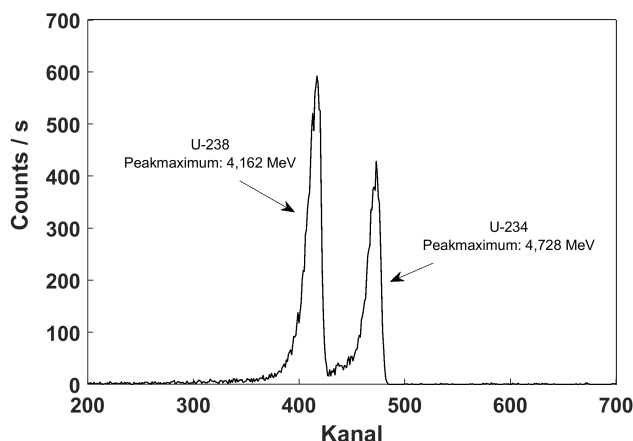


Abbildung 3.2: Alpha-Spektrum eines eingedampften U(VI)-Standards von SPEX CertiPrep®, samt Peakzuordnung.

Tabelle 3.2: Parameter zur Bestimmung der Konzentration von $^{234}\text{U(VI)}$ bzw. $^{238}\text{U(VI)}$ eines eingedampften U(VI)-Standards von SPEX CertiPrep® mittels α -Spektrometrie.

	Peakmaximum / MeV	Peakfläche / Bq	$A_{\text{spezifisch}} / \text{Bq/g}$	c / M
$^{234}\text{U(VI)}$	4,728	5497	$2,30 \times 10^8$	$2,00 \times 10^{-7}$
$^{238}\text{U(VI)}$	4,162	9300	$1,24 \times 10^4$	$6,27 \times 10^{-3}$

Da der Anteil an ^{234}U um Größenordnungen geringer ist, als die des ^{238}U wird dieses Isotop vernachlässigt. Der $6,27 \times 10^{-3} \text{ M}$ U(VI)-Stamm wurde durch die Zugabe von 0,1 M HCl bzw. 0,1 M HClO_4 auf eine Konzentration von $2,10 \times 10^{-4} \text{ M}$ gebracht. Der U(VI)-Stamm wurde durch J. Lohmann und S. Leidich hergestellt und im Rahmen der Bachelorarbeit von J. Lohmann [54] analysiert.

3.3 Am(III) und Th(IV)

Die $^{241}\text{Am(III)}$ -Stammlösung wurde einem hausinternen Standard entnommen. Als Lösungsmittel wurde 1 M HClO_4 angegeben. Um die Konzentration der Lösung zu ermitteln, wurde eine γ -Messung durchgeführt. Verdünnt wurden hierbei 10 μL auf 500 μL und mittels des zuvor vorgestellten Messsystems quantifiziert. Für die Auswertung wurde die γ -Linie mit einer Energie von 59,54 keV verwendet, siehe Tabelle 3.3. Es wurde eine ^{241}Am -Konzentration von $3,17 \times 10^{-5} \text{ M}$ erhalten. Die Stammlösung wurde in den nachfolgenden Kapiteln sowohl verdünnt, als auch unverdünnt

eingesetzt. Die jeweilige Konzentration kann den experimentellen Teilen entnommen werden. Da Americium in wässriger Lösung die stabilste Oxidationsstufe von +3 besitzt, wurde dieser ohne weitere Untersuchungen angenommen.

Tabelle 3.3: Parameter zur Bestimmung der Konzentration von $^{241}\text{Am(III)}$ eines Hausinternen Standards mittels γ -Spektrometrie.

Am(III)	
$A_{\text{gemessen}} / \text{Bq}$	9690 ± 286
$V_{\text{Probe}} / \text{mL}$	0,01
$A_{\text{spezifisch}} / \text{Bq/g}$	$1,27 \times 10^{11}$
c / M	$3,17 \times 10^{-5}$

Die $^{232}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung wurde durch Verdünnung eines Thorium-ICP-Standards (AccuTrace Reference Standard, Accu Standard, New Haven Connecticut, Vereinigte Staaten von Amerika) erhalten. Dieser besaß laut Herstellerangabe eine Konzentration $4,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ in 2% HNO_3 . Der Standard wurde mittels 0,1 M HClO_4 auf eine Konzentration von $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ verdünnt. Da Thorium innerhalb der Messbedingungen eine stabile Oxidationsstufe von +4 besitzt, wurde diese auch hier angenommen.

4 Kinetische Untersuchung der Hin- und Rückreaktion von Np(IV) mit Fe(III)

4.1 Einleitung

Die Untersuchung von Redoxreaktionen jeglicher Actinide mit Redoxmitteln ist seit den 50er Jahren ein großer Bestandteil der Actinidenforschung [55]. Die Literatur zeigt hierfür eine Auswahl an möglichen Redoxpartnern wie U(VI)-V(II), Pu(VI)-Fe(II), U(IV)-Fe(III), Np(V)-Co(III) und Np(IV)-Fe(III) [56–60].

Kinetische Untersuchungen von Redoxreaktionen verschiedener Actinide mit entsprechenden Reaktionspartnern, wie Übergangsmetallen, verhelfen zu einer Optimierung von Rückgewinnungsprozesse bei der Aufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe und dürfen für Langzeitsicherheitsanalysen eines möglichen Endlagers nicht vergessen werden. Als Rückgewinnungsprozess ist hierbei das Plutonium-Uran-Extraktionsverfahren (PUREX) zu nennen. Actinide werden innerhalb des PUREX-Verfahrens in Abhängigkeit ihrer jeweiligen Eigenschaften je nach Oxidationsstufe in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln in Lösung gebracht. Selektive Redoxreaktionen können hierbei verwendet werden, um die Oxidationsstufen gezielt zu verändern und somit Actinide voneinander zu trennen [61].

Auch Langzeitsicherheitsanalysen eines möglichen Endlagers können von kinetischen Untersuchungen auftretender Redoxreaktionen profitieren. Als Szenario wurde zuvor eine Leckage des verwendeten Behälters von hochradioaktivem Abfall vorgestellt. Redoxreaktionen der tiefen geologischen Barriere und den austretenden Radionukliden sind bei einem solchen Szenario vorstellbar. Die Kenntnis und das Verständnis ablaufender Prozesse können für Modellierungen der zu erwartenden Reaktionen verwendet werden, sodass die entsprechenden Erkenntnisse in die Wahl eines Wirtsgesteins einfließen können.

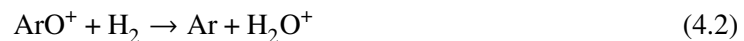
Die vorliegende Arbeit verwendete das gekoppelte System aus CE und ICP-MS für die Untersuchung der Hin- und Rückreaktion von Np(IV) mit Fe(III). Demnach besteht die Möglichkeit, beide Reaktionspartner innerhalb einer Messung zu untersuchen. Im Gegensatz dazu ist bei UV-Vis Messungen darauf zu achten, dass sich die auftretenden Absorptionsbanden nicht überlagern, wodurch die Quantifizierung beider Reaktanden unmöglich wäre. Bei beiden Methoden liegen zudem unterschiedliche Nachweisgrenzen vor, wie zuvor unter Kapitel 2.3 beschrieben.

Graser et al. [47] zeigte, dass die Redoxreaktion zwischen Pu(VI) und Fe(II) mittels eines gekoppelten Systems aus CE und ICP-SF-MS (ICP-MS mit Sektor Feld) untersucht werden kann. Jedoch wurde ohne Angabe von Gründen nur der qualitative Reaktionsverlauf betrachtet, ohne genaue Massenanteile zu bestimmen und somit auch keine Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Willberger et al. [48] hingegen ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reduktion von

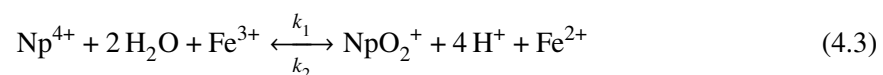
Np(V) durch Hydroxylamin mittels CE-ICP-MS. Somit wurde die Möglichkeit von kinetischen Studien auftretender Redoxreaktionen mittels CE-ICP-MS gezeigt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Redoxreaktion zwischen Np(IV) und Fe(III). Der Fokus lag bei der Speziation des Np. Die Speziation des Fe wurde im Rahmen der Untersuchungen nicht bestimmt. Der Grund hierfür sind die Nachweisgrenzen der Masse 56. Das Auftreten von isobaren Interferenzen, aufgrund der Dimer-Bildung von Argon und Sauerstoff zu ArO^+ mit Masse 56 [62], erschwert die Quantifizierung von dieser Masse. Durch die isobaren Interferenzen liegen hohe Nachweisgrenzen vor, welche nicht mit den geplanten Konzentrationen des Fe während der Reaktion vereinbar wären. Ohne die Verwendung einer Reaktionszelle [63] ist die Quantifizierung auf der Masse 56 demnach unmöglich bei niedrigen Konzentrationen. Die Reaktionszelle wird beispielsweise mit Wasserstoff betrieben, sodass folgende Reaktionen auftreten:



Die Reaktionen führen zu einem Abreagieren der ArO^+ -Dimere, sodass der Untergrund der Masse 56 stark reduziert wird. Ein Einblick auf die Auswirkung der vorhandenen Reaktionszelle auf den Untergrund während einer CE-ICP-MS-Messung kann mittels [64] gewonnen werden. Obwohl der Untergrund bei der Verwendung der Reaktionszelle stark heruntersetzt wird, war es aufgrund der Nachweisgrenzen nicht möglich, Proben mit einer Fe-Konzentration $< 10^{-4}$ M zu messen.

Die Reaktionsgleichung der zu untersuchenden Redoxreaktion ist in Gleichung 4.3 zu finden. Zu beachten ist hierbei, dass die Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist und es so möglich ist, beide Reaktionswege, Hin- und Rückreaktion, zu betrachten und zu untersuchen.



Die Reversibilität der Reaktion ist mit den ähnlichen elektrochemischen Potenzialen von Np(IV)/(V) und Fe(II)/(III) zu erklären, siehe Tabelle 4.1. Das bedeutet für die Betrachtung der Reaktionskinetik, dass sowohl die Oxidation, als auch die Reduktion gleichzeitig und zu jedem Zeitpunkt ablaufen und eine Gleichgewichtseinstellung stattfindet. Das Einstellen eines Gleichgewichts heißt, dass die Oxidation- und die Reduktionsreaktion an diesem Punkt in dem gleichen Maße auftreten, sodass die Anteile an Np(IV) und Np(V) unverändert bleiben.

Tabelle 4.1: Elektrochemische Potenziale E^0 von Np(V)/Np(IV) und Fe(III)/Fe(II) in 1 M HClO₄ bei 25°C.

Redoxpaar	E^0 / V	Referenz
Np(V)/Np(IV)	$0,743 \pm 0,001$	[65, 66]
Fe(III)/Fe(II)	$0,733 \pm 0,002$	[65, 67]

In der Literatur wurde die Redoxreaktion in unterschiedlichen Medien bei variierenden Temperaturen studiert. Huizenga und Magnusson [60] untersuchten die Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO₄ bei einer Temperaturspanne von 24-35°C und einer Ionenstärke von 1-2 M. Erhalten wurde hier eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k'_1 = (3,4 \pm 0,2) M^{-1} min^{-1}$ in 1 M HClO₄ bei 25°C und einer Ionenstärke von 1 M. Da es sich bei der Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wurde Natriumnitrit eingesetzt, um entstandenes Fe(II) zu oxidieren. Der Grund dafür war, dass die Konzentration an Fe(III) konstant gehalten werden sollte und so die Reaktion bis zu einer vollständigen Oxidation des Np(IV) zu Np(V) getrieben wurde. Zudem wurde durch Huizenga und Magnusson das Verhalten der Reaktion in einem salpetersaurem Medium untersucht, wodurch gezeigt werden konnte, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in nitrathaltigem Medium niedriger ist als in perchlorathaltigem Medium. Dieser Sachverhalt wurde jedoch nicht weiter diskutiert.

Koltunov und Marchenko [68] untersuchten die Kinetik der Oxidation des Np(IV) durch Fe(III) in Salpetersäure bei einer Temperaturspanne von 25-46°C und einer Ionenstärke von 0,2-2 M. Fe(II) wurde durch Ammoniumperoxodisulfat zu Fe(III) oxidiert. Es wurde eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k'_1 = (0,490 \pm 0,026) M^{-1} min^{-1}$ in 1 M HNO₃ bei 25°C und einer Ionenstärke von 1 M erhalten.

Bond et al. [69] gelang es, sowohl die Oxidation von Np(IV) als auch die Reduktion von Np(V) durch Fe(III) bzw. Fe(II) in Salpetersäure ohne Reduktions- oder Oxidationsmittel zu untersuchen, sodass $k'_1 = (1,71 \pm 0,05) M^{-1} min^{-1}$ und $k'_2 = (15,7 \pm 0,5) M^{-1} min^{-1}$ in 1 M HNO₃ bei einer Ionenstärke von 1,5 M und 25°C erhalten werden konnten. Die Temperaturspanne der Untersuchung von Bond et al. lag bei der Oxidation zwischen 25-40°C und bei der Reduktion zwischen 15-30°C und variierenden Säurestärken von 0,8-1,5 M.

Baranov et al. [70] untersuchte die Reduktion von Np(V) zu Np(IV) durch Fe(II). Die Temperatur wurde zwischen 25-46°C bei einer Säurestärke von 1-2 M variiert. Als Lösungsmittel wurde Salpetersäure verwendet.

Rykov und Frolov [71] untersuchten den Einfluss von neutralen Salzen auf beide Reaktionswege. Es konnte gezeigt werden, dass ein Erhöhen der Konzentration von CaCl₂ eine schnellere Reduktionsreaktion (Np(V) mit Fe(II)) und eine langsamere Oxidationsreaktion (Np(IV) mit Fe(III)) zur Folge hat.

Frolova et al. [72] zeigte, dass alkoholische Lösungsmittel eine starke Auswirkung auf die Redoxreaktion haben und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante verändert. Nach der Vorstellung des gegenwärtigen Wissenstandes in der Literatur sollen zunächst das experimentelle Vorgehen und Voruntersuchungen für die Kinetikexperimente vorgestellt werden.

4.2 Voruntersuchungen

Da die Redoxreaktion bei Raumtemperatur abläuft [60], muss dafür gesorgt werden, dass diese direkt nach der Probenentnahme gestoppt wird. Es muss gewährleistet werden, dass der aktuelle Zustand der Probenlösung bei Aliquotentnahme auch während der Analyse unverändert bleibt. Zunächst wurde überprüft, ob die Reaktion durch einen Verdünnungseffekt abgestoppt werden kann. Dafür wurde eine Reaktionslösung von 1 mM Np(IV) mit 1 mM Fe(III) in 1 M HClO₄ bei 25°C hergestellt. Die Herstellung der Np-Stammlösung ist in Kapitel 3 beschrieben. 1 µL der Reaktionslösung wurde in 199 µL 1 M AcOH gegeben, um eine Verdünnung um 1:200 zu erhalten. Essigsäure wurde hierbei verwendet, um den pH-Wert der Lösung optimal für eine CE-Messung einzustellen. Dies führt dazu, dass der pH-Wert der Reaktionslösung von 0 auf einen pH Wert nahe 2,4 gebracht wurde. 1 µL 2-Brompropan wurde als EOF-Marker hinzugefügt. Als Hintergrundelektrolyt wurde 1 M AcOH verwendet. Die CE-Messung wurde bei einer Spannung von 25 kV durchgeführt. Auf die Peakflächenauswertung und die Zuordnung der Mobilitäten zu der jeweiligen Np-Spezies wird zu einem späteren Zeitpunkt eingegangen. Jedoch ist generell zu sagen, dass bei der Analyse der Proben festgestellt wurde, dass die Reaktion nicht abgestoppt und das Gleichgewicht in Richtung der Edukte verschoben wurde. Das Ergebnis waren stark schwankende prozentuale Anteile an Np(IV) und Np(V) innerhalb einer Messreihe von mehreren Messungen. Der Grund lag vermutlich bei der Verdünnung in 1 M AcOH und der einhergehenden pH-Wert Veränderung. Durch die Verdünnung ließ sich die Reaktion somit nicht abstoppen, sodass diese über die Dauer des Experiments, auch nach der Probenentnahme weiterhin ablief. Zusätzlich zeigte sich eine Gleichgewichtsverschiebung Richtung Edukte. Daraufhin wurde ein möglicher Quencheffekt von Ethylendiamintetraessigsäure EDTA näher untersucht.

Die Literatur [73, 74] zeigt, dass unter den vorliegenden Bedingungen, mit einem pH-Wert zwischen 0 und 2,4 in AcOH, jeweils Komplexe von Np(IV) bzw. Fe(III) mit EDTA zu erwarten sind. Um den Einfluss von EDTA auf Np(IV) und Np(V) zu untersuchen, wurden zwei Messreihen durchgeführt. Hierfür wurde jeweils 1 µL einer 0,5 mM Np(IV)-Stammlösung mit einem Anteil von ca. 10% an Np(V) in zwei Lösungen von 199 µL 1 M AcOH gegeben, von denen eine zusätzlich 2 mM H₄EDTA enthielt. Das Verhältnis an Np(IV) zu Np(V) wurde zuvor mittels UV-Vis-Spektroskopie anhand der Intensitäten der für die Oxidationsstufen spezifischen Absorptionsbanden ermittelt. Da die Np(IV)-Stammlösung sowohl Np(IV) als auch Np(V) enthält, wurde nur diese für die Untersuchungen

verwendet. Zu diesem Gemisch wurde jeweils 1 μL 2-Brompropan gegeben. Als Hintergrundelektrolyt der CE-Messung wurde in allen Messungen 1 M AcOH verwendet. Die Messungen wurden bei einer Spannung von 25 kV jeweils zwei Mal durchgeführt. Die ermittelten Retentionszeiten und Peakflächen der vier Messungen sind im Anhang in Tabelle A.1 gezeigt. Repräsentativ für die Untersuchung mit und ohne Zugabe von EDTA wird jeweils ein Elektropherogramm der jeweiligen Messungen gezeigt. Zunächst soll das Elektropherogramm der Messung von Np(IV) und Np(V) ohne EDTA in Abbildung 4.1 vorgestellt werden.

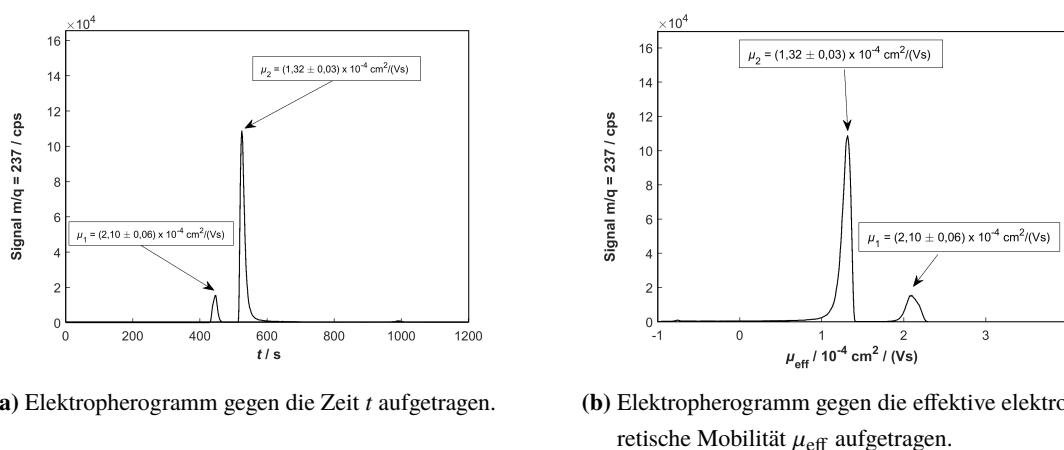


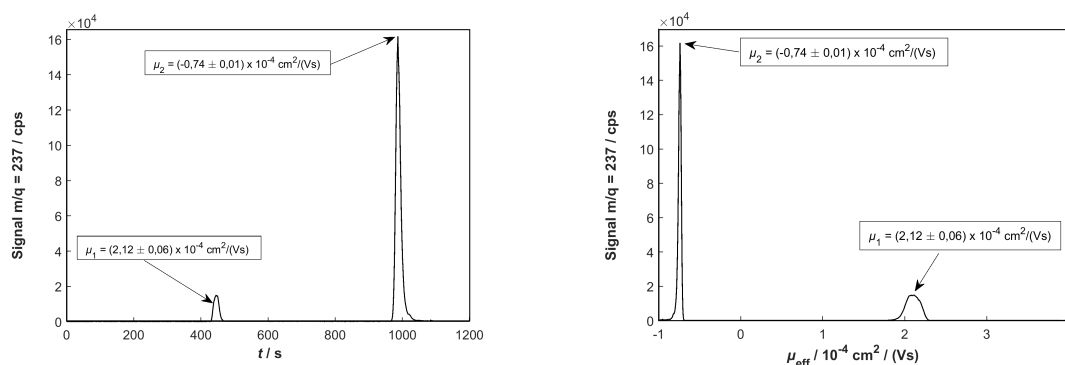
Abbildung 4.1: Elektropherogramm einer 0,5 mM Mischung von Np(IV) und Np(V) bei 25°C in 1 M AcOH.

Abbildung 4.1a und 4.1b zeigen jeweils das gleiche Elektropherogramm in zwei unterschiedlichen Auftragungsweisen. Abbildung 4.1a zeigt die Auftragung der Intensität des Np gegen die Retentionszeit. Anhand von Formel 2.13 und den Retentionszeiten von Np und Br, kann die Intensität des Np gegen die effektive elektrophoretischen Mobilität μ_{eff} aufgetragen werden. Da die Retentionszeiten innerhalb der Messreihen schwankten, werden die Elektropherogramme nachfolgend gegen die effektive elektrophoretischen Mobilität aufgetragen. Der Vergleich von Abbildung 4.1a und 4.1b zeigt, dass die Peakformen sich durch die Auftragungsweisen leicht unterscheiden. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Peakflächen.

Das Elektropherogramm in Abbildung 4.1 zeigt zwei Peaks. Da zwei unterschiedliche Np-Spezies für die Messung eingesetzt wurden, waren zwei Peaks, entsprechend jeweils einer für Np(IV) und Np(V), zu erwarten. Durch die ermittelten Retentionszeiten, konnten die elektrophoretischen Mobilitäten der beiden Peakmaxima für diese Messung, mittels Gleichung 2.13, berechnet werden. Die Mobilitäten werden in Abbildung 4.1 angegeben. Diese sind im Einklang mit der vorliegenden Literatur [30]. In der Literatur werden die Mobilitäten in 1 M AcOH für Np(IV) mit $(1,31 \pm 0,03) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ bzw. Np(V) mit $(2,10 \pm 0,06) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ angegeben. Dementsprechend ist der Peak mit der Mobilität μ_1 Np(V) zuzuordnen und der Peak mit der Mobilität μ_2 Np(IV). Im Vergleich zu Abbildung 4.1 soll

4.2 Voruntersuchungen

nachfolgend der Einfluss des EDTAs auf die Mobilität der jeweiligen Np-Oxidationsstufe mittels des Elektropherogramms in Abbildung 4.2 gezeigt werden.



(a) Elektropherogramm gegen die Zeit t aufgetragen.

(b) Elektropherogramm gegen die effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} aufgetragen.

Abbildung 4.2: Elektropherogramm einer 0,5 mM Mischung von Np(IV) und Np(V) mit EDTA bei 25°C in 1 M AcOH.

Das Elektropherogramm zeigt auch hier zwei Peaks. Durch die Mischung von EDTA und 1 M AcOH bleibt die zuvor zugeordnete Mobilität des Np(V) unbeeinflusst, sodass hier die Vermutung nahe liegt, dass keine Veränderung der Spezies auftritt. Im Gegensatz dazu, zeigt der zweite Peak hier eine andere Mobilität als in Abbildung 4.1. Die Mobilität des Np(IV) verschiebt sich zu einem negativen Wert von $(-0,74 \pm 0,01) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, dies deutet auf eine Komplexierung von Np(IV) durch EDTA hin. Eine Komplexierung von Np(IV) kann mit drei verschiedenen Protonierungsgraden des EDTAs, nämlich $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, HEDTA^{3-} und EDTA^{4-} , auftreten. Diese führt generell zu einer Verringerung der effektiven Ladung des Np(IV) und zu einer Vergrößerung des effektiven Radius. Da das Trennprinzip der CE nach dem Verhältnis aus effektiver Ladung und effektivem Radius abläuft, führt die Komplexierung zu einer niedrigeren Mobilität des Np(IV). Eine genaue Speziation der auftretenden Np(IV)-Spezies ist jedoch anhand der CE-ICP-MS-Messungen nicht möglich, sodass nur Vermutung angestellt werden können.

Die Elektropherogramme liefern neben den Mobilitäten der jeweiligen Np-Spezies auch die Peakflächen. Anhand der Peakflächen können die Anteile des Np(V) bzw. Np(IV) in der Lösung ermittelt werden, siehe Tabelle 4.2. Der Anteil der jeweiligen Np-Spezies in Lösung wird über das Verhältnis der jeweiligen Peakfläche gegenüber der Summe aller Spezies bestimmt.

Tabelle 4.2: Vergleich der Mobilitäten und Anteile der Np(IV) bzw. Np(V)-Spezies einer 0,5 mM Mischung von Np(IV) und Np(V) mit und ohne Zugabe von EDTA bei 25°C in 1 M AcOH.

Komplexierungsmittel	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$		Anteil / %	
	Np(IV)	Np(V)	Np(IV)	Np(V)
-	1,32 ± 0,03	2,10 ± 0,06	88,9 ± 2,2	11,1 ± 0,6
-	1,29 ± 0,03	2,09 ± 0,06	88,9 ± 2,2	11,1 ± 0,6
EDTA	-0,74 ± 0,01	2,12 ± 0,06	90,9 ± 2,3	9,1 ± 0,5
EDTA	-0,74 ± 0,01	2,13 ± 0,06	90,9 ± 2,3	9,1 ± 0,5

Die Anteile zeigen, dass sich das Verhältnis aus Np(IV) und Np(V) durch die Zugabe von EDTA nicht signifikant ändert. Es wird vermutet, dass sich EDTA als Komplexierungsmittel zur Unterbrechung der Redoxreaktion einsetzen lässt. Um dies zu bestätigen, wurde eine Testmessreihe einer Redoxreaktion von 1 mM Np(IV) mit 1 mM Fe(III) in 1 M HClO₄ bei 25°C aufgenommen, jedoch soll hier nicht im Detail darauf eingegangen werden. Die Testmessreihe zeigte, dass die Reaktion aufgrund des Quenchens mit EDTA abgestoppt wurde und die Proben auch nach Stunden ihrer Entnahme die gleichen Anteile an Np(IV) und Np(V) aufwiesen. Es wurde somit möglich die Redoxreaktion zwischen Np(IV) und Fe(III) bzw. Np(V) mit Fe(II) ohne Beeinflussung der Reaktion mittels CE-ICP-MS zu analysieren.

4.3 Experimentelles Vorgehen

4.3.1 Oxidation von Np(IV) - Variation der eingesetzten Fe(III)-Konzentration

Um den Einfluss der eingesetzten Fe(III)-Menge auf die Redoxreaktion bei 25°C zu untersuchen, wurden vier Reaktionslösungen mit jeweils variierenden Fe(III)-Konzentrationen hergestellt. Hierfür wurde die entsprechende Menge an Eisen(III)-perchlorat-Hexahydrat in MilliQ Wasser (18,2 MΩ) gelöst. Die Konzentrationen der jeweiligen Messreihe direkt nach der Einwaage sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Die Fe(III)-Lösungen wurden in einem Wasserbad (Haake B 3 / C 10, Thermo Electron Corporation, Waltham, Massachusetts, Vereinigte Staaten von Amerika) auf 25°C temperiert. Für jede Messreihe wurde jeweils ein Aliquot von 67 µL einer ca. 1,5 mM Np(IV)-Lösung in 16 µL 1,2 M HClO₄ verdünnt und auf 25°C temperiert. Die Herstellung der Np-Stammlösung wurde zuvor unter Kapitel 3 vorgestellt.

Nach Erreichen der 25°C wurden 17 µL der entsprechenden Fe(III)-Lösung in die vorliegende

Np(IV)-Lösung gegeben, sodass eine Np_{gesamt} -Konzentration von 1 mM erhalten wurde. Die Fe(III)-Konzentrationen zu Beginn der Redoxreaktion können Tabelle 4.3 entnommen werden. Nach Vereinigung beider Lösungen wurde die Reaktionslösung 30 Sekunden gerührt.

Eine Minute nach der Vereinigung wurde für jede Messreihe das erste Probenaliquot der Reaktionslösung mit einem Volumen von 1 μL entnommen. Das Probenaliquot wurde in 199 μL einer Mischung aus 1 M AcOH und 2 mM H_4EDTA gegeben. Dieser Lösung wurde zudem 1 μL 2-Brompropan als EOF-Marker hinzugegeben. Die weitere Entnahme von Probenaliquoten fand zu variierenden Zeitpunkten statt. Die CE-Messungen wurden mit einem Hintergrundelektrolyt von 1 M AcOH, bei einer Spannung von 25 kV und einer aktiven Luftkühlung auf 25°C durchgeführt. Die Messung einer Probe dauerte 16 Minuten. Nachdem eine Probenlösung gemessen wurde, wurde die Kapillare 15 Minuten mit 1 M AcOH gespült, um Überreste der Probe aus dem Kapillareninneren zu entfernen.

Der verwendete Np(IV)-Stamm weist nach einigen Tagen Spuren von Np(V) auf, da Np(IV) unter den vorliegenden Bedingungen instabil ist und durch Luftsauerstoff zu Np(V) oxidiert wird [52]. Die Oxidation von Np(IV) schreitet weiter voran, bis es vollständig zu Np(V) reagiert ist. Auf der Zeitskala ist diese Redoxreaktion jedoch langsamer als die hier zu Untersuchende, sodass ihr Einfluss vernachlässigbar gering ist. Da die Probenentnahme bei einer Minute als Referenz genommen wurde, wird der entsprechende Anteil an Np(V) zu Reaktionsbeginn berücksichtigt. Dies erklärt die variierenden Np(IV)-Anteile zu Reaktionsbeginn, welche im Anhang in Tabelle A.2-A.14 zu finden sind.

4.3.2 Oxidation von Np(IV) - Variation der Reaktionstemperatur

Neben der Variation der eingesetzten Fe(III)-Konzentration, wurde die Reaktionstemperatur variiert. Dabei wurden Fe(III)-Lösungen, wie zuvor hergestellt und auf 20°C, 30°C bzw. 40°C temperiert. Die Fe(III)-Konzentrationen sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Es wurden 67 μL einer ca. 1,5 mM Np(IV)-Lösung in 16 μL 1,2 M HClO_4 verdünnt und auf 20°C, 30°C bzw. 40°C temperiert. Jede eingestellte Temperatur entsprach einer eigenen Messreihe. Für jede Messreihe wurden nach Erreichen der entsprechenden Temperatur jeweils 17 μL der 1 mM Fe(III)-Lösung in die vorliegende Np(IV)-Lösung gegeben und 30 Sekunden gerührt. Die Reaktionslösung enthielt eine Np_{gesamt} -Konzentration von 1 mM. Die Temperatur wurde während der Redoxreaktion konstant auf 20°C, 30°C bzw. 40°C gehalten. Für jede Reaktionstemperatur wurden jeweils zwei Messreihen unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Das weitere Vorgehen ist der Präparation unter Kapitel 4.3.1 zu entnehmen.

4.3.3 Reduktion von Np(V) - Variation der eingesetzten Fe(II)-Konzentration

Für die Reduktion von Np(V) wurde der Einfluss der eingesetzten Fe(II)-Konzentration auf die Redoxreaktion bei 25°C untersucht. Eisen(II)-perchlorat-Monohydrat wurde in MilliQ Wasser gelöst. Die Fe(II)-Konzentrationen der jeweiligen Messreihe direkt nach der Einwaage, sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Die Fe(II)-Lösungen wurden auf 25°C temperiert. Zusätzlich wurden 38 µL einer 1,3 mM Np(V)-Lösung in 45 µL 1,2 M HClO₄ verdünnt und auf 25°C temperiert. Für jede Messreihe wurden 17 µL der entsprechenden Fe(II)-Lösung zu der Np(V)-Lösung gegeben und 30 Sekunden gerührt. Die Konzentration an Np(V) lag zu Beginn der Redoxreaktion bei 0,5 mM. Die Fe(II)-Konzentrationen zu Beginn der Redoxreaktion können Tabelle 4.3 entnommen werden.

Die erste Entnahme eines Probenaliquots von 1 µL fand bei einer Minute nach Vereinigung der Lösungen statt. Das weitere Vorgehen ist der Präparation unter Kapitel 4.3.1 zu entnehmen.

Die Konzentration an Np(V) lag für alle Messreihen der Reduktion von Np(V) bei 0,5 mM, da dieser Oxidationszustand unter den vorliegenden Bedingungen stabil ist.

4.3.4 Reduktion von Np(V) - Variation der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Redoxreaktion zu untersuchen, wurden Fe(II)-Lösungen wie zuvor hergestellt und auf 30°C, 34,5°C bzw. 40°C temperiert. Die Fe(II)-Konzentrationen können Tabelle 4.3 entnommen werden. Es wurden 38 µL einer 1,3 mM Np(V)-Lösung in 45 µL 1,2 M HClO₄ verdünnt und auf 30°C, 34,5°C bzw. 40°C temperiert. Jede eingestellte Temperatur entsprach einer eigenen Messreihe. Für jede Messreihe wurden nach Erreichen der entsprechenden Temperatur jeweils 17 µL der 0,5 mM Fe(II)-Lösung in die vorliegende Np(V)-Lösung gegeben und 30 Sekunden lang gerührt, sodass eine Np(V)-Konzentration von 0,5 mM erhalten wurde. Das weitere Vorgehen ist der Präparation unter Kapitel 4.3.1 zu entnehmen. Für eine Reaktionstemperatur von 30°C und 40°C wurden jeweils zwei Messreihen unter den gleichen Bedingungen aufgenommen.

4.3 Experimentelles Vorgehen

Tabelle 4.3: Fe(III)- bzw. Fe(II)-Konzentrationen direkt nach der Einwaage und zu Reaktionsbeginn und den herrschenden Reaktionstemperaturen.

Messreihe	Temperatur / °C	[Fe(III)] / mM	
		direkt nach der Einwaage	zu Reaktionsbeginn
1	25	5,9	1,0
2	25	5,9	1,0
3	25	12,4	2,1
4	25	29,5	5,0
5	25	29,5	5,0
6	25	64,5	11,0
7	25	64,5	11,0
8	20	5,9	1,0
9	20	5,9	1,0
10	30	5,9	1,0
11	30	5,9	1,0
12	40	5,9	1,0
13	40	5,9	1,0

Messreihe	Temperatur / °C	[Fe(II)] / mM	
		direkt nach der Einwaage	zu Reaktionsbeginn
14	25	2,5	0,43
15	25	2,9	0,50
16	25	6,6	1,13
17	25	13,7	2,34
18	25	29,4	5,03
19	30	2,9	0,50
20	30	2,9	0,50
21	34,5	2,9	0,50
22	40	2,9	0,50
23	40	2,9	0,50

4.4 Annahmen für die Auswertung

Die Peaks konnten, wie zuvor gezeigt, mittels der Mobilitäten der Peakmaxima Np(IV) und Np(V) zugeordnet werden. Anhand der Peakflächen konnten die Anteile ermittelt und der jeweiligen Np-Spezies zugewiesen werden. Die aufgenommenen Elektropherogramme sind im Anhang unter D zu finden.

Da die Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) bei 20°C langsam in Relation zu einer CE-Messung abließ, konnte das Probenaliquot in einem ca. 35 minütigen Abstand aus der Reaktionslösung entnommen und direkt für die Messung vorbereitet werden. Eine CE-Messung dauerte, für jede Messreihe, nicht länger als 16 Minuten. Auf die CE-Messung folgte ein 15 minütiges Spülprogramm der Kapillare mit 1 M AcOH, sodass innerhalb dieses Zeitraums keine CE-Messung möglich war.

Abbildung 4.3 zeigt den Reaktionsverlauf der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO₄. Eingesetzt wurde hierbei eine Fe(III)-Konzentration von 1 mM.

Je weiter die Reaktion voranschreitet, desto höher wird der Anteil an Np(V) und geringer der Anteil von Np(IV). Ab einer Reaktionszeit von 300 Minuten bleiben die Anteile beider Np-Spezies nahezu unverändert. Dies entspricht einer Gleichgewichtseinstellung. Die Messreihe wurde nach der Gleichgewichtseinstellung beendet.

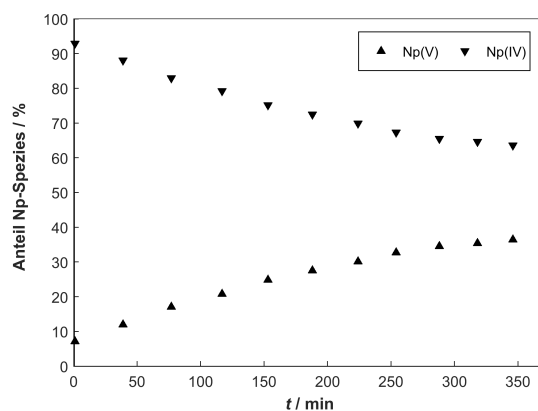


Abbildung 4.3: Gleichgewichtseinstellung der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III), jeweils 1 mM, in 1 M HClO₄ bei 20°C.

Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto schneller läuft die Redoxreaktion ab, sodass die zeitlichen Abstände der Aliquotentnahme aus der Reaktionslösung auf die vorliegende Reaktionstemperatur angepasst werden müssen. Bei Reaktionstemperaturen > 25°C wurde der Abstand der Probenentnahme niedriger, als die für eine CE-Messung benötigten 16 Minuten, sodass eine direkte Analyse der Probe nicht ohne Wartezeit möglich war. Jedoch wurde der vorliegende Zustand, sprich die Anteile der jeweiligen Np-Spezies, nach der Probenentnahme durch die Komplexbildung mit EDTA

stabilisiert. Die Messung des unveränderten Zustands der Probe war dadurch noch Stunden nach der Probenentnahme möglich. Das gleiche Verhalten konnte auch für die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) beobachtet werden.

Eine Erhöhung der eingesetzten Fe(III)-Konzentration bei 25°C zu Beginn der Redoxreaktion, hat zur Folge, dass die Reaktion schneller abläuft. Daraus ist zu schließen, dass die zeitlichen Abstände der Aliquotentnahme aus der Reaktionslösung bei einer Erhöhung der eingesetzten Fe(III)-Konzentration zu Beginn der Redoxreaktion immer kürzer gewählt wurden. Das gleiche Verhalten ist auch für die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) zu sehen.

Jede Messreihe wurde nach Erreichen des Gleichgewichtszustands beendet. Dieser Gleichgewichtszustand stellt sich ein, da es sich bei der Redoxreaktion um eine reversible Reaktion handelt. Dieser Sachverhalt wurde zuvor anhand der Redoxpotenziale erklärt. Die Literatur [60] zeigt für die Betrachtung der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III), dass eine Gleichgewichtseinstellung durch die Zugabe von Oxidationsmitteln verhindert werden kann. Dabei wird entstehendes Fe(II) direkt mit Hilfe von Natriumnitrit zu Fe(III) oxidiert, sodass nur geringe Mengen an Fe(II) in der Reaktionslösung vorhanden sind und somit die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) verhindert wird.

Die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) wird in der Literatur [69, 70] ohne Reduktionsmittel beobachtet und analysiert, sodass eine Gleichgewichtseinstellung stattfand. In der vorliegenden Arbeit wurde die Zugabe von Oxidationsmitteln, während der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III), vermieden. Auch die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) wurde nicht durch Reduktionsmittel beeinflusst. Die Probenmatrix soll während der Reaktion so simpel wie möglich gehalten werden, um die Zonendispersion zwischen Probe und Hintergrundelektrolyt innerhalb der Kapillare und deren Auswirkungen zu minimieren.

In der Literatur [69] angewandte Methode zur Datenauswertung geht, trotz Gleichgewichtseinstellung, von einer irreversiblen Reaktion aus. Auf das entsprechende Vorgehen soll nachfolgend näher eingegangen werden:

Bei Annahme einer Reaktion erster Ordnung bezüglich des Np(IV) können Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidationsreaktion berechnet werden. Durch die Formeln 4.4-4.5 ist es möglich, zwei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, nämlich k_1 und k'_1 zu erhalten.

- k_1 ist abhängig von der eingesetzten Fe(III)-Konzentration zu Beginn der Reaktion, berücksichtigt diese jedoch nicht und betrachtet nur die Np(IV)-Konzentration.
- k'_1 berücksichtigt die eingesetzte Fe(III)-Konzentration zu Beginn der Reaktion.
- Sowohl k_1 als auch k'_1 sind abhängig von der Säurestärke und der Temperatur.

$$\ln \left(\frac{[\text{Np(IV)}]_t}{[\text{Np(IV)}]_1} \right) = -k_1 t. \quad (4.4)$$

$$\ln \left(\frac{[\text{Np(IV)}]_t}{[\text{Np(IV)}]_1} \right) = -k'_1 [\text{Fe(III)}] t. \quad (4.5)$$

Wobei $[\text{Np(IV)}]_t$ bzw. $[\text{Np(IV)}]_1$ für den Anteil an Np(IV) zum Zeitpunkt t bzw. einer Minute steht. Der Anteil an Np(IV) bei einer Minute wird als Referenzpunkt für alle Messungen innerhalb einer Messreihe angenommen.

Analog zu den vorherigen Gleichungen, können die Gleichungen 4.6 und 4.7 für die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) aufgestellt werden.

$$\ln \left(\frac{[\text{Np(V)}]_t}{[\text{Np(V)}]_1} \right) = -k_2 t. \quad (4.6)$$

$$\ln \left(\frac{[\text{Np(V)}]_t}{[\text{Np(V)}]_1} \right) = -k'_2 [\text{Fe(II)}] t. \quad (4.7)$$

Neben den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann auch die Halbwertszeit HWZ der Reaktionen ermittelt werden. Sie gibt die Zeitspanne an, in welcher die Hälfte des Np(IV) zu Np(V) oxidiert bzw. Np(V) zu Np(IV) reduziert wurde. Hierfür werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , allgemein k_x , verwendet.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_x} \quad (4.8)$$

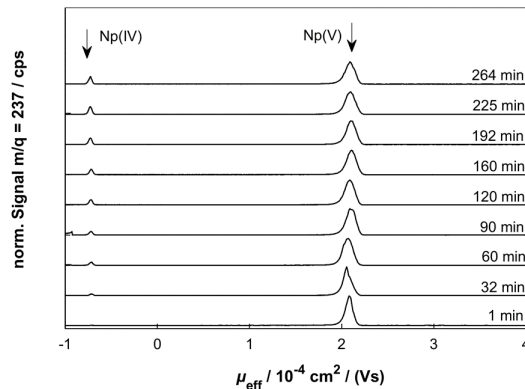
Aus den berechneten Anteilen von Np(IV) bzw. Np(V) zum Zeitpunkt t und dem Referenzpunkt bei einer Minute kann mit Hilfe von Gleichung 4.4 bzw. 4.6 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 bzw. k_2 graphisch ermittelt werden.

Das allgemeine Vorgehen soll anhand von Abbildung 4.4 veranschaulicht werden. An dieser Stelle soll nochmals erwähnt werden, dass es sich um eine vereinfachte Annahme der Reaktion erster Ordnung bezüglich des Np(IV) bzw. Np(V) handelt, welche die Gleichgewichtseinstellung vernachlässigt.

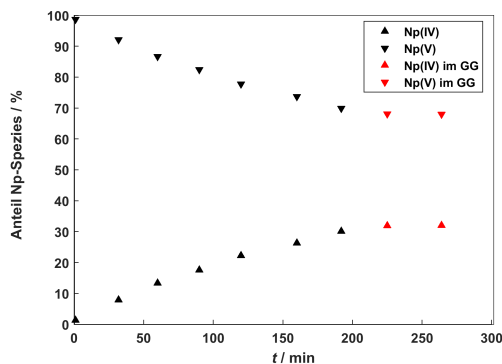
Abbildung 4.4a zeigt die Elektropherogramme einer Messreihe der Reaktion von Np(V) mit Fe(II) in 1 M HClO₄ bei 25°C. Die Signale der Elektropherogramme sind auf die Summe beider Peakmaxima normiert, um den Reaktionsverlauf zu veranschaulichen. Mit Hilfe der Elektropherogramme werden die Anteile der jeweiligen Np-Spezies über das Verhältnis der Peakfläche gegenüber der Summe der Flächen beider Peaks bestimmt. Abbildung 4.4b konnte somit erstellt werden. Diese zeigt die Anteile an Np(IV) und Np(V) während der Redoxreaktion in Abhängigkeit der Reaktions-

4.4 Annahmen für die Auswertung

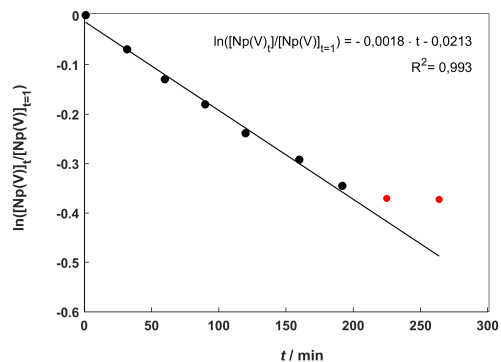
zeit. Mit Hilfe der Anteile der beiden Np-Spezies konnte Abbildung 4.4c erstellt werden. Diese zeigt die Auftragung der logarithmierten Quotienten aus den zuvor bestimmten Np(V)-Anteilen zu dem jeweiligen Zeitpunkt t und dem Referenzpunkt gegen die Reaktionszeit t . Mit Hilfe einer linearen Funktion konnte eine Geradenanpassung für diese Werte erstellt werden. In diesem Fall entspricht die Steigung der Geradenfunktion der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 . Bei Auftragung der Quotienten des Np(IV) der Oxidationsreaktion wird entsprechend k_1 erhalten.



(a) Elektropherogramme der Messreihe, aufgenommen bei einer Spannung von 25 kV.



(b) Verdeutlichung der Gleichgewichtseinstellung anhand der Anteile von Np(IV) und Np(V).



(c) Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 anhand einer Geradenanpassung.

Abbildung 4.4: Allgemeines Vorgehen der Datenauswertung an dem Beispiel der Reaktion Np(V) mit Fe(II) in 1 M HClO₄ bei 25°C; [Np(V)]=0,5 mM, [Fe(III)₀]=0,43 mM.

Die Daten in Abbildung 4.4c zeigen zunächst einen linearen Verlauf. Sie können mit Hilfe einer Geradenanpassung und der entsprechenden Fitfunktion beschrieben werden. Ab einer Reaktionszeit von 200 Minuten weichen die Daten von diesem linearen Verlauf ab. Diese rot markierten Datenpunkte zeigen die Gleichgewichtseinstellung, sowohl in Abbildung 4.4b, als auch 4.4c. Da die zuvor beschriebene Datenauswertung von einer irreversiblen Reaktion ausgeht, werden die roten Daten-

punkte für die Auswertung vernachlässigt. Die Literatur [69] zeigt, dass diese Methodik auch bei reversiblen Reaktionen seine Anwendung findet, obwohl es sich dabei um eine starke Vereinfachung handelt. Die vorliegende Arbeit wird zeigen, dass diese Auswertungsmethode sowohl für die Daten der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) als auch für die Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) verwendet werden kann, obwohl eine Gleichgewichtseinstellung stattfindet. Die Datenpunkte, welche eine Gleichgewichtseinstellung zeigen, wurden für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vernachlässigt, entsprechend dem Beispiel in Abbildung 4.4c.

Um zu bestätigen, dass diese starke Vereinfachung angewandt werden kann, werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Oxidationsreaktion von Np(IV) mit der Literatur [60] verglichen. Huizenga und Magnusson gelang es, eine Gleichgewichtseinstellung mit Hilfe von Natriumnitrit, welches als Oxidationsmittel für Fe(II) fungiert, zu unterbinden. Für die Reduktion von Np(V) mit Fe(II) liegt keine Literatur vor, welche Reduktionsmittel verwendet.

Um ein vollständiges Verständnis der auftretenden Reaktionen zu erhalten, wurden die Reaktionsmessreihen jedoch bis zu einer Gleichgewichtseinstellung untersucht. Hierbei sind Gleichgewichtsverschiebungen in Abhängigkeit unterschiedlicher Fe(II)- bzw. Fe(III)-Konzentrationen und Reaktionstemperaturen von Interesse. Dies gilt sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion.

4.5 Oxidation von Np(IV) durch Fe(III)

Innerhalb dieses Kapitels wird das Verhalten von Np(IV) bei der Oxidation durch Fe(III) in 1 M HClO₄ vorgestellt. Hierbei wurde sowohl die eingesetzte Konzentration an Fe(III), als auch die Temperatur in verschiedenen Messreihen variiert. Die gemessenen Elektropherogramme sind im Anhang unter Abbildung D.1 - D.3 zu finden. Die Anteile an Np(IV) und Np(V) jeder einzelnen Messreihe der Oxidation sind unter den Tabellen A.2-A.14 zu finden.

4.5.1 Kinetische Betrachtung bei Variation der Temperatur

Zunächst wird der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion vorgestellt. Hierbei wurde eine 1:1,1 Reaktion von Np(IV) durch Fe(III) durchgeführt. Die Konzentration des Np(IV) lag zu Beginn der Reaktion bei 0,9 mM und die des Fe(III) bei 1 mM. Die Temperatur wurde in unterschiedlichen Messreihen jeweils auf 20°C, 25°C, 30°C oder 40°C eingestellt. Abbildung 4.5 zeigt repräsentativ jeweils eine Messreihe bei 25°C und 40°C. Die Reaktion startete in beiden Fällen mit einem Anteil von ca. 10% Np(V). Dies ist mit der zuvor erwähnten Oxidation des Np(IV) durch Luftsauerstoff zu erklären. Es ist zu sehen, dass die Reaktion bei höheren Temperaturen schneller abläuft. Die Reaktionen wurden bis zur Gleichgewichtseinstellungen untersucht. Bei einer höheren Temperatur ist eine

4.5 Oxidation von Np(IV) durch Fe(III)

Verschiebung des Gleichgewichts hin zu den Produkten festzustellen. Die Gleichgewichtseinstellung und damit auch Gleichgewichtsverschiebung wird, wie zuvor beschrieben für die folgende Auswertung unter Annahme einer irreversiblen Reaktion, hinsichtlich der Kinetik, nicht berücksichtigt.

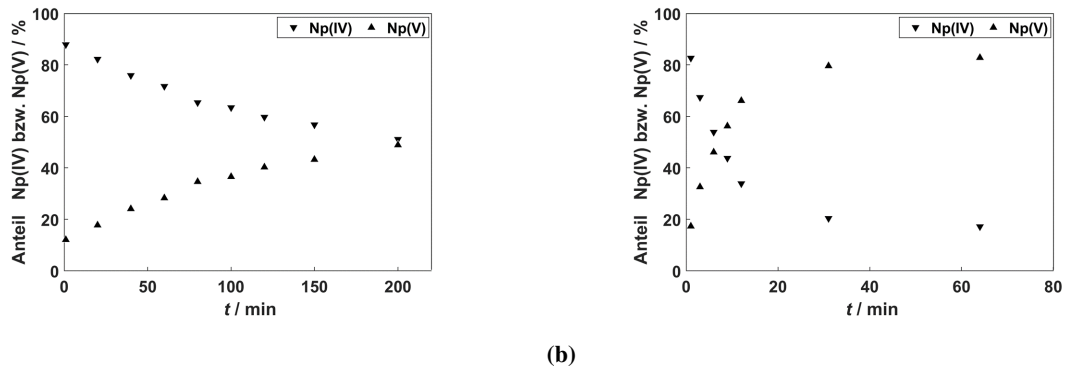
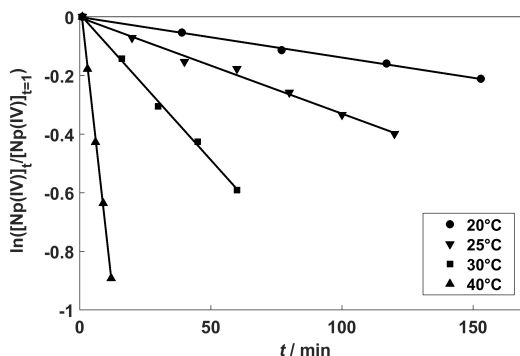


Abbildung 4.5: Anteile von Np(IV) und Np(V) während der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO_4 mit einer Fe(III)-Konzentration von 1 mM und einer Temperatur von a) 25°C und b) 40°C.

Die Auswertung wurde unter den zuvor beschriebenen Annahmen für alle Messreihen durchgeführt. Der natürliche Logarithmus des Quotienten aus $[\text{Np(IV)}]_t$ und $[\text{Np(IV)}]_1$ wurde gegen die Reaktionszeit aufgetragen, sodass eine Geradenanpassung durchgeführt werden konnte. Die Geradenanpassung wurde mittels Origin 7.5 [75] durchgeführt. Eine Geradenanpassung konnte für die Messreihen bei vier Temperaturen 20°C, 25°C, 30°C und 40°C vollführt werden. Die folgende Abbildung 4.6 zeigt die Daten samt Geradenanpassung zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die vier Temperaturen.



Funktion der Geradenanpassungen in Abhängigkeit der Temperatur:

$$20^\circ\text{C} : \ln \left(\frac{[\text{Np(IV)}]_t}{[\text{Np(IV)}]_1} \right) = -0,0014 \cdot t - 0,0004; R^2 = 0,998 \quad (4.9)$$

$$25^\circ\text{C} : \ln \left(\frac{[\text{Np(IV)}]_t}{[\text{Np(IV)}]_1} \right) = -0,0033 \cdot t - 0,0020; R^2 = 0,992 \quad (4.10)$$

$$30^\circ\text{C} : \ln \left(\frac{[\text{Np(IV)}]_t}{[\text{Np(IV)}]_1} \right) = -0,0010 \cdot t + 0,0101; R^2 = 0,998 \quad (4.11)$$

$$40^\circ\text{C} : \ln \left(\frac{[\text{Np(IV)}]_t}{[\text{Np(IV)}]_1} \right) = -0,0799 \cdot t + 0,0691; R^2 = 0,999 \quad (4.12)$$

Abbildung 4.6: Graphische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO_4 für die Reaktionstemperaturen 20°C, 25°C, 30°C und 40°C.

Bei steigender Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 größer, entsprechend wird die Steigung größer. Das bedeutet, je schneller die Steigung der Gerade abfällt, desto schneller läuft die Reaktion ab. Dieses Verhalten kann anhand der Literatur [60] bestätigt werden.

Die gezeigten Fitfunktionen unter Abbildung 4.6 spiegeln nur das Ergebnis einer Messreihe wider. Tabelle 4.4 zeigt einen gemittelten Wert aus zwei Messreihen für 20°C, 25°C, 30°C und 40°C, welche jeweils unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wurden. Die Halbwertszeiten wurden mit Hilfe von Formel 4.8 berechnet. Der angegebene Fehler der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten Δk_1 wurde mit Hilfe der Standardabweichung ermittelt, Δ HWZ wurde mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt.

Tabelle 4.4: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und Halbwertszeiten HWZ für die Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO₄ in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

T / °C	T / K	$k_1 / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	HWZ / min
20	293	$1,4 \pm 0,1$	493 ± 11
25	298	$3,3 \pm 0,1$	210 ± 2
30	303	$10,7 \pm 1,0$	64 ± 5
40	313	$70,3 \pm 13,7$	10 ± 2

Tabelle 4.4 zeigt neben der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auch deren Fehler an. Es ist zu sehen, dass bei steigender Reaktionstemperatur sowohl die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, als auch die Standardabweichung steigt. Je höher die Temperatur während der Reaktion ist, desto mehr Einfluss haben Temperaturschwankungen auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die Aufnahme von weiteren Messreihen könnte zu niedrigeren Fehlern führen.

Anhand der Halbwertszeit können Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur anschaulich dargestellt werden. Eine Erhöhung der Temperatur um 10°C hat zur Folge, dass die Reaktion zwischen 6,5 und 7,6 mal schneller abläuft, als bei der 10°C niedrigeren Temperatur.

Da die Literatur keine Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der HWZ für Temperaturen ungleich 25°C zur Verfügung stellt, können die hier gezeigten Werte nicht mit der Literatur verglichen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für 25°C wird in dem nachfolgenden Kapitel mit der Literatur verglichen.

4.5.2 Kinetische Betrachtung bei Variation der Fe(III)-Konzentration

Es konnte zuvor gezeigt werden, dass eine steigende Temperatur der Reaktionslösung eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung Produkte verursacht. Dieses Verhalten kann auch bei einer Erhöhung der eingesetzten Konzentration an Fe(III) zu Reaktionsbeginn gezeigt werden. Als Beispiel sind unter Abbildung 4.7 zwei Messreihen gezeigt, welche bei einer Temperatur von 25°C aufgenommen wurden. Bei beiden Graphiken handelt es sich um Messreihen einer Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO₄ bei 25°C jedoch mit unterschiedlichen Fe(III)-Konzentrationen zu Beginn der Reaktion.

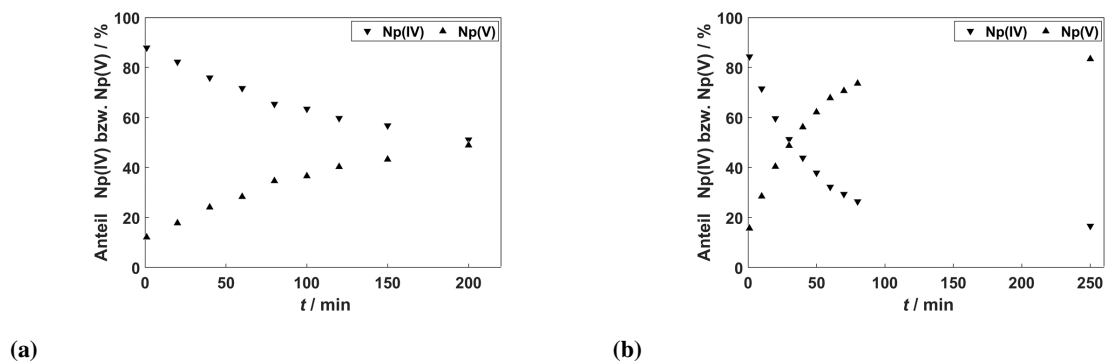
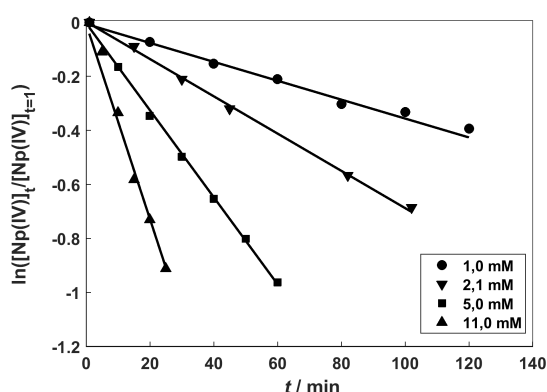


Abbildung 4.7: Anteile von Np(IV) und Np(V) während der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO₄ bei 25° mit einer Fe(III)-Konzentration von a) 1,0 mM und b) 5,0 mM.

Abbildung 4.7 zeigt eine starke Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der Produkte bei einer höheren Fe(III)-Konzentration zu Reaktionsbeginn. Zudem zeigt sich, dass der Umsatz an Np(IV) zu Np(V) bei einem großen Fe(III)-Überschuss schneller stattfindet. Dies kann analog zu Kapitel 4.5.1 anhand der Steigungen der Geradenanpassungen für unterschiedliche Fe(III)-Konzentrationen gezeigt werden. Das allgemeine Vorgehen wurde zuvor unter Kapitel 4.4 vorgestellt. Die entsprechende Graphik zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist unter Abbildung 4.8 zu finden.

4 Kinetische Untersuchung der Hin- und Rückreaktion von Np(IV) mit Fe(III)



Funktion der Geradenanpassungen mit der jeweiligen $[\text{Fe(III)}]_0$:

$$1,0 \text{ mM} : \ln \left(\frac{[\text{Np(IV)}]_t}{[\text{Np(IV)}]_1} \right) = -0,0032 \cdot t - 0,0062; R^2 = 0,993 \quad (4.13)$$

$$2,1 \text{ mM} : \ln \left(\frac{[\text{Np(IV)}]_t}{[\text{Np(IV)}]_1} \right) = -0,0069 \cdot t - 0,0022; R^2 = 0,998 \quad (4.14)$$

$$5,0 \text{ mM} : \ln \left(\frac{[\text{Np(IV)}]_t}{[\text{Np(IV)}]_1} \right) = -0,0161 \cdot t + 0,0034; R^2 = 0,999 \quad (4.15)$$

$$11,0 \text{ mM} : \ln \left(\frac{[\text{Np(IV)}]_t}{[\text{Np(IV)}]_1} \right) = -0,0361 \cdot t + 0,0058; R^2 = 0,990 \quad (4.16)$$

Abbildung 4.8: Graphische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO_4 bei 25°C mit variierenden Fe(III)-Konzentrationen zu Reaktionsbeginn.

Bei einer Erhöhung der Fe(III)-Konzentration zu Reaktionsbeginn wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 größer. Dementsprechend wird die Steigung der Geradenanpassung bei steigenden Fe(III)-Konzentrationen größer. Die Geschwindigkeit der Reaktion steigt bei einem großen Fe(III)-Überschuss.

Formel 4.5 geht nicht nur von einer Reaktion erster Ordnung bezüglich des Np(IV), sondern auch des eingesetzten Fe(III) aus. Bevor diese Formel zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k'_1 verwendet werden kann, soll die Annahme einer ersten Ordnung bezüglich des Fe(III) bestätigt werden. Hierfür werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 benötigt. Diese werden logarithmiert gegen die logarithmierte eingesetzte Fe(III)-Konzentration aufgetragen, siehe Abbildung 4.9, sodass eine Geradenanpassung möglich ist.

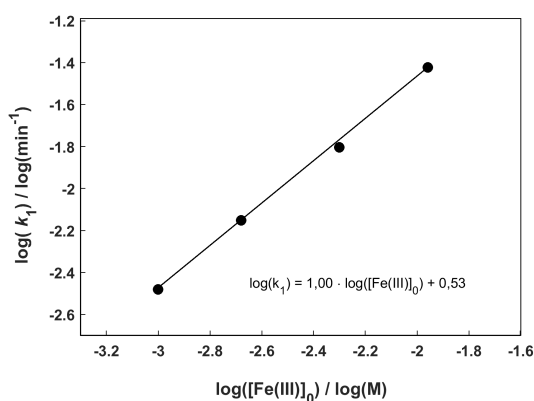


Abbildung 4.9: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 in Abhängigkeit der eingesetzten Fe(III)-Konzentration der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) bei 25°C .

4.5 Oxidation von Np(IV) durch Fe(III)

Abbildung 4.9 kann entnommen werden, dass die entsprechende Gerade eine Steigung von $1,00 \pm 0,03$ besitzt. Dies entspricht einer Reaktion erster Ordnung bezüglich des eingesetzten Fe(III) vor der Reaktion. Es wurde gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k'_1 mit Hilfe von Formel 4.5 bestimmt werden kann. Dies wird von der Literatur [60, 69] bestätigt.

Nachfolgend werden die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten in Tabelle 4.5 einander gegenübergestellt. Die Fitfunktionen in Abbildung 4.8 zeigen das Ergebnis einer Messreihe für die jeweilige Fe(III)-Konzentration. Tabelle 4.3 ist zu entnehmen, dass die Messreihen einer Fe(III)-Konzentration von 1,0 mM, 5,0 mM und 11,0 mM zwei mal unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Tabelle 4.5 zeigt dementsprechend den gemittelten Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus jeweils zwei Messreihen. Für eine Konzentration von 2,1 mM wurde jedoch nur eine Messreihe aufgenommen. Für eine Fe(III)-Konzentration von 2,1 mM konnte der Fehler Δk_1 nicht anhand der Standardabweichung ermittelt werden, sodass dieser auf 5% gesetzt wurde. $\Delta k'_x$ wurde mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt.

Tabelle 4.5: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , k'_1 und Halbwertszeiten HWZ für die Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO₄ bei 25°C in Abhängigkeit der Fe(III)-Konzentration zu Beginn der Reaktion.

c(Fe(III)) / mM	$k_1 / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$k'_1 / \text{M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	HWZ / min
1,0	$3,3 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	210 ± 2
2,1	$7,1 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,2$	98 ± 5
5,0	$15,7 \pm 0,6$	$3,1 \pm 0,2$	44 ± 2
11,0	$37,7 \pm 2,2$	$3,4 \pm 0,2$	18 ± 1

Innerhalb Tabelle 4.5 ist neben der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 , die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k'_1 zu finden, welche unabhängig von der eingesetzten Fe(III)-Konzentration ist, entsprechend Formel 4.5. Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k'_1 liegen jeweils innerhalb des Fehlerbereichs der anderen Werte. Die HWZ veranschaulicht, dass die Erhöhung der Fe(III)-Konzentrationen einen starken Einfluss auf die Reaktion hat. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k'_1 der vorliegenden Arbeit liegt bei $(3,3 \pm 0,1) \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ bei einer Ionenstärke von 1 M in 1 M HClO₄ und einer Temperatur von 25°C. Diese ist ein gemittelter Wert aus allen ermittelten k'_1 -Konstanten. Dieser Wert bestätigt Huizenga und Magnusson [60], mit $k'_1 = (3,4 \pm 0,1) \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$, deren Werte unter gleichen Bedingungen mittels UV-Vis-Spektroskopie aufgenommen wurden.

Bond et al. [69] konnten eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k'_1 = (1,71 \pm 0,05) \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ in 1 M HNO₃ bei 25°C und einer Ionenstärke von 1,5 M mittels UV-Vis-Spektroskopie erhalten. Die Reaktion läuft in salpetersaurem Medium langsamer ab, als in perchlorsaurem Medium. Dies könnte mit dem Komplexierungsverhalten von Np(IV) mit NO₃⁻ zusammenhängen. Die Litera-

tur [66] gibt eine Komplexbildungskonstante des Np(IV)-Nitrat-Komplexes bei einer Temperatur von 25°C mit $\beta^0([\text{Np(IV)NO}_3^-]^{3+}) = 1,90 \pm 0,15$ an, sodass eine Komplexierung von Np(IV) mit NO_3^- möglich scheint. Bis zu dem jetzigen Zeitpunkt ist keine Komplexbildungskonstante für einen Np(IV)-Perchlorat-Komplex vorhanden. Da die Reaktion im nitrathaltigem Medium langsamer als in perchloathaltigem Medium abläuft, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die Bildung eines Np(IV)-Nitrat-Komplexes bevorzugt ist. Ein hoher Anteil an Np(IV) würde somit nicht als freies solvatisiertes Ion vorliegen, sodass zunächst eine Dissoziation des $[\text{Np(IV)NO}_3^-]^{3+}$ stattfinden muss, bevor Np(IV) für die Reaktion zur Verfügung steht. Dementsprechend scheint es plausibel, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Salpetersäure geringer ist. Zusätzlich ist ein möglicher Einfluss der Ionenstärke auf die Redoxreaktion zu beachten. Dieser wurde durch die Literatur [69] gezeigt. Da die vorliegende Arbeit diesen Einfluss nicht untersuchte, kann an dieser Stelle kein Vergleich herangezogen werden. Um die aufgestellten Vermutungen zu bestätigen sind weitere Messreihen notwendig, die NO_3^- als Lösungsmittel und variierende Ionenstärken verwenden.

4.6 Reduktion von Np(V) durch Fe(II)

Die Daten der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) können analog zu dem vorherigen Kapitel ausgewertet werden, gemäß Formeln 4.6-4.8. Die gemessenen Elektropherogramme sind im Anhang unter Abbildung D.4 und D.5 zu finden. Die Anteile an Np(IV) und Np(V) jeder einzelnen Messreihe der Reduktion sind unter den Tabellen A.15-A.24 zu finden.

4.6.1 Kinetische Betrachtung bei Variation der Fe(II)-Konzentration

In diesem Kapitel wird der Einfluss der eingesetzten Fe(II)-Konzentration zu Reaktionsbeginn auf die Reduktion von Np(V) vorgestellt. Die Fe(II)-Konzentrationen können Tabelle 4.3 entnommen werden.

Abbildung 4.10 zeigt hier zwei unterschiedliche Messreihen, welche bei einer Temperatur von 25°C in 1 M HClO_4 und zwei unterschiedlichen Fe(II)-Konzentrationen durchgeführt wurden. Abbildung 4.10a zeigt eine eingesetzte Fe(II)-Konzentration von 0,5 mM. Abbildung 4.10b zeigt eine eingesetzte Fe(II)-Konzentration von 5,0 mM.

4.6 Reduktion von Np(V) durch Fe(II)

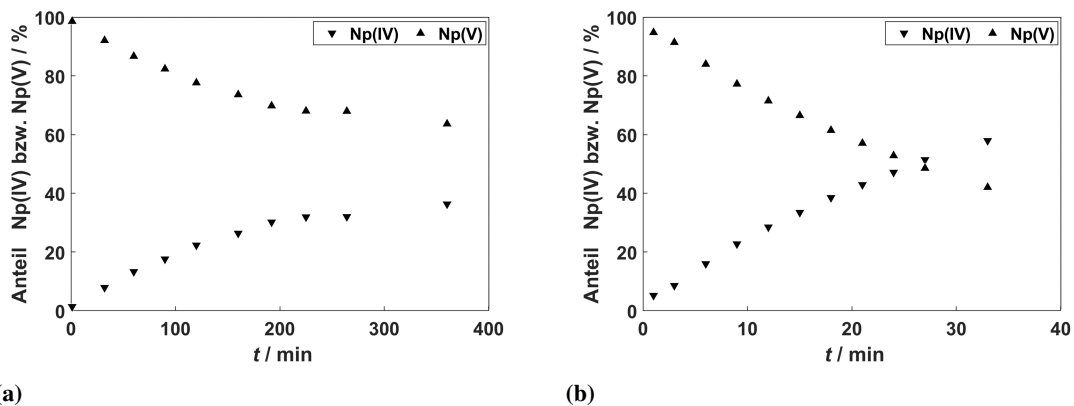
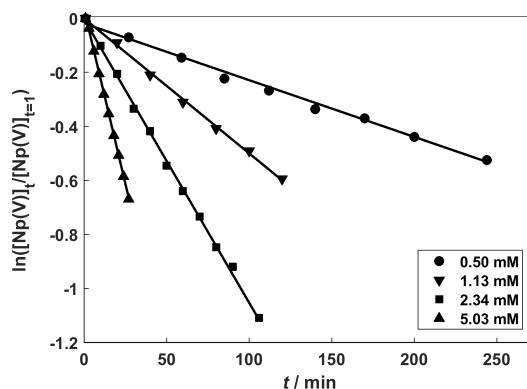


Abbildung 4.10: Anteile von Np(IV) und Np(V) während der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO₄ bei 25°C und Fe(II)-Konzentration zu Reaktionsbeginn von a) 0,5 mM und b) 5,0 mM.

Bei einer Erhöhung der eingesetzten Fe(II)-Konzentration findet eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der Produkte statt. Dem zeitlichen Verlauf bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes kann entnommen werden, dass die Reaktion bei erhöhter Fe(II)-Konzentration schneller abläuft.

Dieser Trend wird nachfolgend mittels Abbildung 4.11 veranschaulicht. Der natürliche Logarithmus des Quotienten aus $[\text{Np(V)}]_t$ und $[\text{Np(V)}]_1$ wurde gegen die Reaktionszeit aufgetragen, sodass eine Geradenanpassung durchgeführt werden konnte, welche die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ermöglichte. Die Datenauswertung wurde wie zuvor durchgeführt.



Funktion der Geradenanpassungen in Abhängigkeit von $[\text{Fe(II)}]_0$:

$$0,5 \text{ mM} : \ln \left(\frac{[\text{Np(V)}]_t}{[\text{Np(V)}]_1} \right) = -0,0021 \cdot t - 0,0189; R^2 = 0,992 \quad (4.17)$$

$$1,13 \text{ mM} : \ln \left(\frac{[\text{Np(V)}]_t}{[\text{Np(V)}]_1} \right) = -0,0050 \cdot t - 0,0002; R^2 = 0,998 \quad (4.18)$$

$$2,34 \text{ mM} : \ln \left(\frac{[\text{Np(V)}]_t}{[\text{Np(V)}]_1} \right) = -0,0105 \cdot t - 0,0026; R^2 = 0,999 \quad (4.19)$$

$$5,03 \text{ mM} : \ln \left(\frac{[\text{Np(V)}]_t}{[\text{Np(V)}]_1} \right) = -0,0258 \cdot t + 0,0320; R^2 = 0,999 \quad (4.20)$$

Abbildung 4.11: Graphische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO₄ bei 25°C mit variierenden Fe(II)-Konzentrationen zu Reaktionsbeginn.

Je größer die Konzentration des eingesetzten Fe(II) ist, desto schneller fällt die Gerade ab und desto größer ist die Steigung der Geraden. Somit läuft die Reaktion schneller ab. Dementsprechend ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 bei steigender Fe(II)-Konzentration größer.

Auch für die Reduktionsreaktion soll die Ordnung bezüglich der eingesetzten Fe(II)-Konzentration ermittelt werden. Dafür wurde wie zuvor verfahren, siehe Abbildung 4.12.

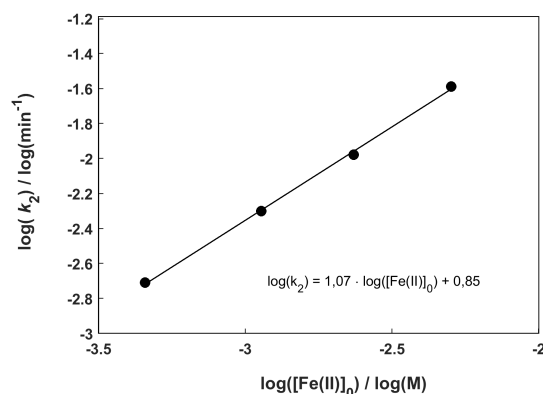


Abbildung 4.12: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 in Abhängigkeit der eingesetzten Fe(II)-Konzentration der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) bei 25°C.

Abbildung 4.12 kann entnommen werden, dass die Funktion der Geradenanpassung eine Steigung von $1,07 \pm 0,03$ aufweist. Demnach kann hier bestätigt werden, dass die Reaktion bezüglich des Fe(II) einer ersten Ordnung entspricht. Formel 4.7 kann verwendet werden, um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k'_2 zu berechnen. Dies wird von der Literatur [69] bestätigt.

Tabelle 4.6 zeigt die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reduktionsreaktion. Die Funktionen, entsprechend Abbildung 4.11, zeigen nur das Ergebnis einer Messreihe für die jeweilige Fe(II)-Konzentration. Für ein Konzentrationsverhältnis von 1:1 wurden zwei Messreihen aufgenommen, sodass der in Tabelle 4.6 gezeigte Wert für eine Fe(II)-Konzentration von 0,5 mM den gemittelten Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus zwei Messreihen wiedergibt. Neben k_2 ist in Tabelle 4.6 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k'_2 und die Halbwertszeit in Abhängigkeit der Fe(II)-Konzentration gezeigt.

4.6 Reduktion von Np(V) durch Fe(II)

Tabelle 4.6: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 , k'_2 und Halbwertszeiten HWZ für die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO₄ bei 25°C in Abhängigkeit der Fe(II)-Konzentration zu Beginn der Reaktion.

c(Fe(II)) / mM	$k_2 / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$k'_2 / \text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$	HWZ / min
0,47	$2,0 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,6$	354 ± 45
1,13	$5,0 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,3$	138 ± 7
2,34	$10,5 \pm 0,6$	$4,5 \pm 0,3$	66 ± 3
5,03	$25,8 \pm 1,3$	$5,1 \pm 0,4$	27 ± 2

Es ist zu sehen, dass die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k'_2 der ersten drei Fe(II)-Konzentrationen einander gut widerspiegeln. Der Wert für eine Fe(II)-Konzentration von 5,03 mM weicht von den vorherigen ab, jedoch liegen die Werte in den jeweiligen Fehlerbereichen. Auch die HWZ zeigen eine starke Beeinflussung durch die Erhöhung der Fe(II)-Konzentration.

Die gemittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aller k'_2 -Werte beträgt $k'_2 = (4,6 \pm 0,4) \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ bei einer Ionenstärke von 1 M in 1 M HClO₄ und 25°C. Dieser Wert liegt deutlich niedriger als in der Literatur [69] angegebenen. Bond et al. erhielten eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k'_2 = (15,7 \pm 0,5) \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ in 1 M HNO₃ bei einer Ionenstärke von 1,5 M und 25°C. Diese fällt um ein dreifaches höher aus, als die der vorliegenden Arbeit. Unter Kapitel 4.5.2 wurde ein möglicher Einfluss des Reaktionsmediums auf die Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) bereits erläutert. Es wurde die Vermutung angestellt, dass eine mögliche Komplexierung von Np(IV) durch NO₃⁻ dazu führt, dass die Oxidation innerhalb salpetersaurem Medium langsamer abläuft, als in perchlorsaurem Medium. Für die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) wird durch Bond et al. ein aktivierter Komplex aus Np(V) und NO₃⁻ postuliert. Die Reaktion soll durch diesen aktivierten Komplex schneller ablaufen. Die vorliegende Arbeit verwendete Perchlorsäure, um die Komplexbildung von Np(IV) und dem Reaktionsmedium gering zu halten, da diese das Reaktionsverhalten beeinflussen kann.

Zusätzlich ist ein möglicher Einfluss der Ionenstärke auf die Redoxreaktion zu beachten. Da die vorliegende Arbeit diesen Einfluss nicht untersuchte, kann auch an dieser Stelle kein Vergleich herangezogen werden.

4.6.2 Kinetische Betrachtung bei Variation der Temperatur

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Temperatur auf die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) vorgestellt. Gemessen wurden dabei Messreihen mit einem Np(V) zu Fe(II) Verhältnis von 1:1 in 1 M HClO₄ und einer Reaktionstemperatur von jeweils auf 25°C, 30°C, 34,5°C oder 40°C. Die Konzentrationen von Fe(II) und Np(V) lagen zu Beginn der Reaktion bei 0,5 mM. Es wurden zwei Messreihen jeweils für 30°C und 40°C aufgenommen. Die Reduktion wurde bei einer Reaktionstemperatur von 25°C und 34,5°C in jeweils einer Messreihe untersucht.

Abbildungen 4.13a und 4.13b zeigen den Verlauf zweier Messreihen der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) bei a) 25°C und b) 34,5°C. Im Gegensatz zu der Oxidationsreaktion zeigt die Reduktion bei einer Temperaturerhöhung eine Gleichgewichtsverschiebung Richtung Edukte. Die Reaktion bei 25°C zeigt innerhalb des Gleichgewichts einen Anteil an Np(IV) von 37%. Die Reaktion bei 34,5°C zeigt innerhalb des Gleichgewichts einen Anteil an Np(IV) von 26%.

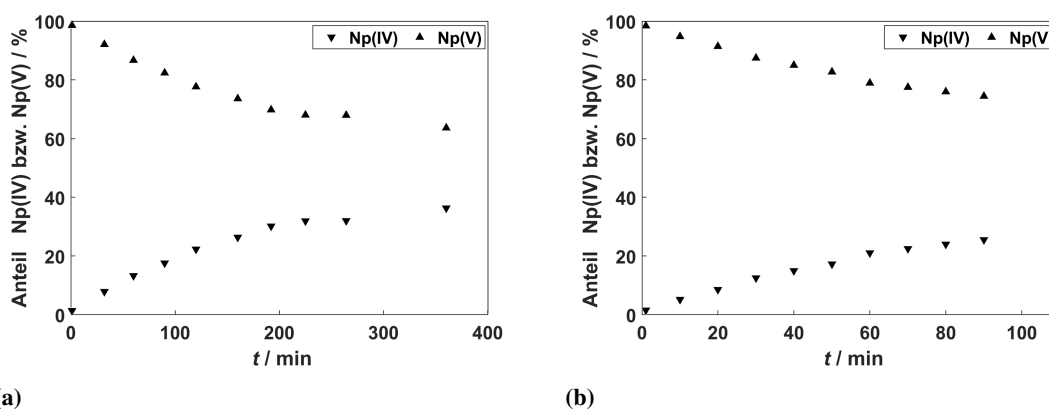
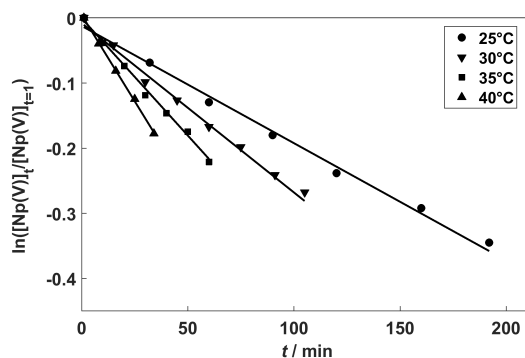


Abbildung 4.13: Anteile von den Np(IV) und Np(V) während der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO₄ mit einer Fe(II)-Konzentration von 0,5 mM und einer Temperatur von a) 25°C und b) 34,5°C.

Eine Temperaturerhöhung führt entsprechend des schnelleren Umsatzes zu einer schnelleren Reduktion von Np(V) durch Fe(II). Dies ist mit Hilfe der folgenden Abbildung 4.14 noch einmal verdeutlicht. Aufgetragen wird der logarithmierte Quotient aus $[\text{Np(V)}]_t$ und $[\text{Np(V)}]_i$ gegen die Reaktionszeit für vier unterschiedliche Reaktionstemperaturen, sodass eine Geradenanpassung zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante durchgeführt werden konnte. Nachfolgendes Prozedere ist analog zur vorherigen Datenverarbeitung.

4.6 Reduktion von Np(V) durch Fe(II)



Funktion der Geradenanpassungen in Abhängigkeit der Temperatur:

$$25^{\circ}\text{C} : \ln\left(\frac{[\text{Np(V)}]_t}{[\text{Np(V)}]_1}\right) = -0,0018 \cdot t - 0,0123; R^2 = 0,993 \quad (4.21)$$

$$35^{\circ}\text{C} : \ln\left(\frac{[\text{Np(V)}]_t}{[\text{Np(V)}]_1}\right) = -0,0026 \cdot t - 0,0080; R^2 = 0,993 \quad (4.22)$$

$$34,5^{\circ}\text{C} : \ln\left(\frac{[\text{Np(V)}]_t}{[\text{Np(V)}]_1}\right) = -0,0036 \cdot t - 0,0006; R^2 = 0,995 \quad (4.23)$$

$$40^{\circ}\text{C} : \ln\left(\frac{[\text{Np(V)}]_t}{[\text{Np(V)}]_1}\right) = -0,0053 \cdot t + 0,0045; R^2 = 0,999 \quad (4.24)$$

Abbildung 4.14: Graphische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO₄ für die Reaktionstemperaturen 25°C, 30°C, 34,5°C und 40°C.

Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto höher ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 . Dies hat zur Folge, dass die Steigung der Funktion der Geradenanpassung steigt und somit die Reaktion schneller abläuft.

Tabelle 4.7 zeigt einen gemittelten Wert aus zwei Messreihen für 30°C und 40°C, welche jeweils unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wurden. Die Halbwertszeiten wurden mit Hilfe von Formel 4.8 berechnet werden.

Tabelle 4.7: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 und Halbwertszeiten HWZ für die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO₄ in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

T / °C	T / K	$k_2 / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	HWZ / min
25	298	$2,1 \pm 0,1$	325 ± 16
30	303	$2,8 \pm 0,1$	252 ± 8
34,5	307,5	$3,6 \pm 0,2$	190 ± 10
40	313	$5,3 \pm 0,1$	131 ± 2

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 liegt für die unterschiedlichen Temperaturen nahe beieinander, im Gegensatz zu der Oxidation, bei der die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einen größeren Einfluss der Reaktionstemperatur zeigten, siehe Tabelle 4.4. Dieses Verhalten wird durch die Literatur [69] bestätigt. Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto niedriger ist die Halbwertszeit.

4.7 Zusammenfassung

Sowohl für die Oxidation, als auch für die Reduktion konnten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur, aber auch der Fe(III)- bzw. Fe(II)-Konzentration erhalten werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Datenauswertung mit Annahme einer irreversiblen Reaktion durchgeführt werden kann. Die Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) zeigt eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Np(IV) und des Fe(III). Die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) zeigt eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Np(V) und des Fe(II).

Durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k'_1 und k'_2 wird ein Vergleich der jeweiligen Reaktionen, bezüglich ihrer Kinetik, bei 25°C möglich. Diese sind unter Tabelle 4.8 einander gegenüber gestellt.

Tabelle 4.8: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k'_1 und k'_2 in 1 M HClO₄ bei 25°C.

$k'_1 / \text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$	$k'_2 / \text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$
3,3 ± 0,1	4,6 ± 0,4

Die Reduktion läuft schneller ab, als die Oxidation. Dies wird anhand der höheren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reduktion ersichtlich. Ein möglicher Grund hierfür ist mit Hilfe der Reaktionsgleichung 4.3 zu verdeutlichen. Die Oxidation des Np(IV) geht einher mit der Bildung des Neptunyls. Es handelt sich dabei um eine Bindungsbildung zwischen Np und zwei Sauerstoffionen. Die Bildung der Np-O-Bindung ist laut Literatur [52] ein langsamerer Prozess, verglichen zu einem Bindungsbruch, welcher bei der Reduktion auftritt.

Der Vergleich mit der Literatur zeigt gute Übereinstimmungen mit der vorliegenden Arbeit bezüglich der Reaktionsordnung und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k'_1 . Es konnte keine Literatur für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k'_2 in perchlorsaurem Medium gefunden werden. Der Vergleich mit der Literatur in salpetersaurem Medium lässt eine Wechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern und NO₃⁻ vermuten, sodass die Werte der vorliegenden Arbeit davon abweichen. Um diesen Sachverhalten verstehen zu können, müssen jedoch ergänzende Messreihen aufgenommen werden. Der Effekt einer Variation der Ionenstärke und der Säurestärke wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Die Literatur [60, 69] lässt jedoch vermuten, dass sowohl die Ionenstärke als auch die Säurestärke einen großen Einfluss auf die Reaktion haben. Dieser Einfluss sollte anhand von weiteren Messreihen aufgeklärt werden.

4.8 Thermodynamische Parameter

4.8.1 Theorie

Die vorherigen Kapitel zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für vier Temperaturen ermittelt werden konnten. Dabei handelt es sich um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten entsprechend der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) und der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in Abhängigkeit der eingesetzten Fe(III)- bzw. Fe(II)-Konzentration. Anhand dieser temperaturabhängigen Konstanten können die Aktivierungsenergien E_A beider Reaktionswege bestimmt werden, wofür die Arrhenius-Gleichung gemäß Gleichung 4.25 verwendet wurde. Der Zustand, den die beiden Moleküle bei Erreichen der Aktivierungsenergie einnehmen, wird als Übergangszustand bezeichnet.

$$k_x = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.25)$$

k_x entspricht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, A dem Frequenzfaktor, entsprechend der Stoßtheorie, R der idealen Gaskonstante und T der Temperatur in Kelvin. Die Aktivierungsenergie kann so mittels einer Geradenanpassung mit Hilfe von Formel 4.26 erhalten werden.

$$\ln k_x = \ln A - \left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.26)$$

Die Eyring Theorie [6, 55, 76, 77], auch Theorie des Übergangszustands genannt, zeigt, dass Aktivierungsenthalpie, freie Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie des aktivierten Komplexes mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ausgedrückt werden können. Die Grundlagen der statistischen Thermodynamik werden dabei verwendet. Entsprechend kann die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger , unter Verwendung von Gleichung 4.27, berechnet werden. Da sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion hinsichtlich ihrer Kinetik betrachtet wurden, war es möglich, die folgenden thermodynamischen Parameter, für beide Reaktionswege zu ermitteln.

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln\left(\frac{k_x h}{k_B T}\right) \quad (4.27)$$

Mit der allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_x , der Temperatur in Kelvin T , dem Planck'schem Wirkungsquantum h , der Boltzmann-Konstante k_B .

Die Enthalpie des Übergangszustands ΔH^\ddagger kann mit Hilfe von Gleichung 4.28 berechnet werden.

$$\Delta H^\ddagger = E_A - RT \quad (4.28)$$

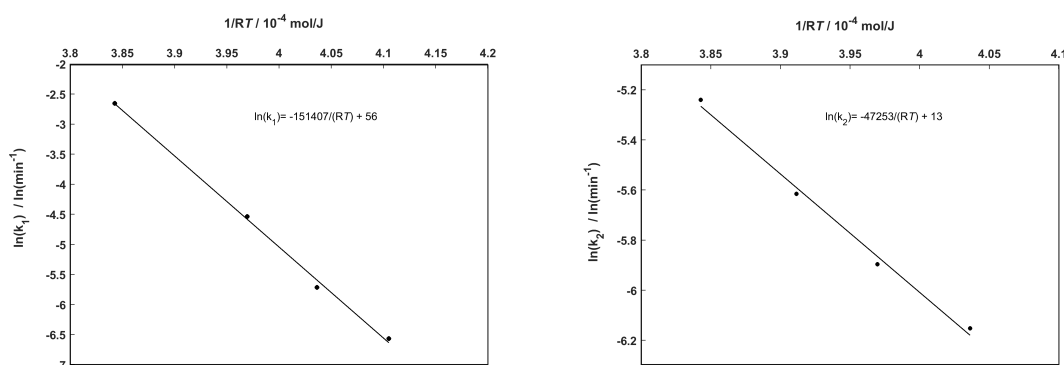
Die Entropie des Übergangszustands ΔS^\ddagger kann mittels ΔH^\ddagger und ΔG^\ddagger berechnet werden.

$$\Delta S^\ddagger = \frac{(\Delta G^\ddagger - \Delta H^\ddagger)}{T} \quad (4.29)$$

Es ist somit möglich, die thermodynamischen Parameter für die Hin- und die Rückreaktion getrennt voneinander zu berechnen.

4.8.2 Bestimmung der thermodynamischen Parameter

Die Aktivierungsenergie E_A für die Hin- und Rückreaktion kann mittels Formel 4.26 bestimmt werden. Die notwendigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur k_1 und k_2 wurden unter Kapitel 4.5.1 bzw. 4.6.1 ermittelt.



(a) Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) bei Temperaturen von 20-40°C in 1 M HClO₄.

(b) Reduktion von Np(V) durch Fe(II) bei Temperaturen von 25-40°C in 1 M HClO₄.

Abbildung 4.15: Arrheniusgraph zur graphischen Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Für die Oxidation konnte eine Aktivierungsenergie E_A von $(151,41 \pm 5,38)$ kJ/mol und ein logarithmierten Stoßfaktor $\ln A$ von $(56 \pm 2) \ln(\text{min}^{-1})$ erhalten werden.

Für die Reduktion ergab sich eine Aktivierungsenergie E_A von $(47,25 \pm 2,73)$ kJ/mol und einen logarithmierten Stoßfaktor $\ln A$ von $(13 \pm 1) \ln(\text{min}^{-1})$.

Um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und die Aktivierungsenergien miteinander vergleichen zu können, werden diese unter Tabelle 4.9 zusammengefasst. Zu beachten ist, dass die

eingesetzten Fe(III)-Konzentrationen bei 1 mM lagen. Die eingesetzten Fe(II)-Konzentrationen lagen bei 0,5 mM, sodass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 nicht 1:1 vergleichbar sind. Dementsprechend werden zusätzlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k'_1 und k'_2 angegeben, sodass ein direkter Vergleich der Konstanten möglich ist. Diese sind unabhängig von der Fe(III)- bzw. Fe(II)-Konzentration.

Tabelle 4.9: Zusammenstellung von k_1 , k'_1 , k_2 und k'_2 in Abhängigkeit der Temperatur; Aktivierungsenergie E_A und logarithmierten Frequenzfaktor $\ln A$ für die Hin- und Rückreaktion von Np(IV) mit Fe(III) dieser Arbeit.

T / K	Np(IV) + Fe(III)		Np(V) + Fe(II)	
	$k_1 / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$k'_1 / \text{M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$k_2 / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$k'_2 / \text{M}^{-1} \text{ min}^{-1}$
293	$1,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	-	-
298	$3,3 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$
303	$10,7 \pm 1,0$	$10,7 \pm 1,1$	$2,8 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,3$
307,5	-	-	$3,6 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,5$
313	$70,3 \pm 13,7$	$70,3 \pm 13,8$	$5,3 \pm 0,1$	$10,6 \pm 0,6$
$E_A / \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	$151,41 \pm 5,38$		$47,25 \pm 2,73$	
$\ln A / \ln(\text{min}^{-1})$	56 ± 2		13 ± 1	

Es ist zu sehen, dass eine Erhöhung der Temperatur einen größeren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Oxidation, als der Reduktion hat. Bei einer Temperatur von 25°C liegt k'_1 niedriger im Vergleich zu k'_2 . Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 5°C führt dazu, dass k'_1 sich verdreifacht und k'_2 sich nur geringfügig ändert. Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 25°C und 40°C verdeutlicht diesen Trend. Während sich k'_1 im Vergleich beider Reaktionstemperaturen vereinfachst, verdoppelt sich k'_2 . Das hat zur Folge, dass die Aktivierungsenergie der Oxidation um ein dreifaches größer ist, als die der Reduktion. Je größer die Aktivierungsenergie ist, desto stärker hängt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_x von der Reaktionstemperatur ab, das heißt, desto mehr Einfluss hat eine Temperaturerhöhung auf k_x . Die höhere Aktivierungsenergie für die Oxidation zeigt, dass die kinetische Barriere höher liegt, als bei der Reduktion. Eine genaue Ursache ist diesbezüglich nicht zu treffen, da nicht klar ist, wie der explizite Reaktionsmechanismus beider Reaktionen aussieht.

Nachfolgend sollen die Aktivierungsenergien dieser Arbeit mit der Literatur verglichen werden, siehe Tabelle 4.10.

Tabelle 4.10: Vergleich der Aktivierungsenergien für die Hin- und Rückreaktion von Np(IV) mit Fe(III) dieser Arbeit und Literaturwerten.

Reaktion	Medium	I / M	$E_A / \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	Referenz
Np(IV) + Fe(III)				
	1 M HClO ₄	1,0	146,54	[60]
	1 M HNO ₃	1,5	147,38 ± 4,19	[69]
	0,5 M HNO ₃	2,0	136,07 ± 1,26	[68]
	1 M HClO ₄	1,0	151,41 ± 5,38	vorliegende Arbeit
Np(V) + Fe(II)				
	1 M HNO ₃	1,5	41,87 ± 1,26	[69]
	2 M HNO ₃	2,0	38,0	[70]
	1 M HClO ₄	1,0	47,25 ± 2,73	vorliegende Arbeit

Die in dieser Arbeit ermittelte Aktivierungsenergie der Oxidation ist im Einklang mit dem Wert von [60], jedoch wurden keine Fehler angegeben.

Die Aktivierungsenergie von Koltunov und Marchenko [68] ist niedriger als die, der vorliegenden Arbeit. Koltunov und Marchenko [68] verwendete NO₃⁻, um die Ionenstärke auf 2,0 M anzupassen. Entsprechend einer möglichen Komplexbildung von Np(IV) mit NO₃⁻ ist ein Einfluss des Reaktionsmediums zu vermuten. Die Komplexbildung führt zu einer Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , sodass die Aktivierungsenergie beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu, zeigt Bond et al. [69] vergleichbare Aktivierungsenergien, wie die vorliegende Arbeit. Da sich die Aktivierungsenergien in salpetersaurem Medium stark unterscheiden, liegt die Vermutung nahe, dass nicht nur das Reaktionsmedium, sondern auch die Ionenstärke und Säurestärke einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus und somit die Aktivierungsenergie zeigen. Bei Betrachten der Reaktionsgleichung 4.3 wird ein möglicher Einfluss der Säurestärke ersichtlich.

Die Aktivierungsenergie der vorliegenden Arbeit für die Reduktion liegt tendenziell, wie auch bei der Oxidation höher, als die der Literatur. Auch hier ist der Vergleich der Aktivierungsenergie mit der Literatur nur oberflächlich möglich. Die Literaturstellen verwendeten unterschiedliche Säurestärken, Ionenstärken und Reaktionsmedien, welche den Reaktionsmechanismus und somit die Aktivierungsenergie beeinflussen können. Generell liegen die Aktivierungsenergien in der gleichen Größenordnung. Baranov et al. [70] zeigt die Tendenz, dass die Aktivierungsenergie bei steigender Ionen- und Säurestärke innerhalb NO₃⁻ sinkt. Das bedeutet, dass die Kinetik der Reduktion bei diesen Bedingungen weniger von der Temperatur abhängt, als die der vorliegenden Arbeit in 1 M

HClO₄. Eine mögliche Ursache ist hierbei eine Wechselwirkung zwischen Np(V) und NO₃⁻.

Entsprechend der Formeln 4.28, 4.27 und 4.29 konnten die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger , freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger des aktivierten Übergangszustands für eine Temperatur von 25°C berechnet werden. Die Aktivierungsenergien sind Tabelle 4.10 zu entnehmen.

Tabelle 4.11: Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger , freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger des aktivierten Übergangszustands bei einer Temperatur von 25°C in 1 M HClO₄.

Reaktion	$k_x / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	$\Delta G^\ddagger / \text{kJ}(\text{mol})^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J}(\text{Kmol})^{-1}$
Np(IV) + Fe(III)	3,3 ± 0,1	148,93 ± 5,38	97,20 ± 0,34	173 ± 18
Np(V) + Fe(II)	2,1 ± 0,1	44,78 ± 2,73	98,37 ± 0,36	-179 ± 9

Der Vergleich der Werte untereinander zeigt, dass die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger der Oxidation größer ist, als die der Reduktion. Dieser Trend war anhand der Aktivierungsenergien zu erwarten. Die freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger liegen in dem jeweiligen Fehlerbereich des anderen.

Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger der Oxidation ist, im Gegensatz zu der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger der Reduktion, positiv. Dies ist laut Baranov [70] ein Hinweis auf strukturelle Unterschiede beider Übergangszustände.

Es war nicht möglich, Literaturwerte für ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger entsprechend einer Reaktionstemperatur 25°C und einer Ionenstärke von 1 M HClO₄ zu finden. Aufgrund dessen wird an dieser Stelle auf einen Literaturvergleich verzichtet. Es ist unmöglich den Einfluss der Ionenstärke, Säurestärke und des Reaktionsmediums auf diese Parameter ohne weitere Untersuchungen einzuschätzen.

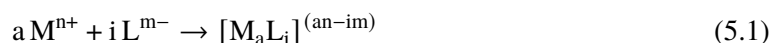
Das vorangegangene Kapitel zeigte, dass es möglich war, sowohl kinetische, als auch thermodynamische Parameter mittels CE-ICP-MS zu bestimmen. Neben der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten konnte auch die Reaktionsordnung bezüglich der eingesetzten Konzentration an Fe(III) bzw. Fe(II) erhalten werden. Zudem wurden Aktivierungsenergien, Aktivierungsenthalpien, freie Aktivierungsenthalpien und die Aktivierungsentropien für beide Reaktionswege zu bestimmt.

5 Komplexbildungsreaktionen

5.1 Theorie

Die Kopplung aus CE und ICP-MS ist eine vielversprechende Methode, um Speziationsänderungen nachzuverfolgen. Bei Komplexbildungen findet zumeist eine Veränderung des Verhältnisses von effektiver Ladung und effektivem Radius statt. Dies bringt eine Veränderung der elektrophoretischen Mobilität mit sich, sodass diese für die Berechnungen von Komplexbildungskonstanten verwendet werden kann [78].

Allgemein kann eine Komplexbildung des Metalls M durch den Liganden L, wie folgt formuliert werden [79]:



Je nach Interaktion zwischen Metall und Liganden verändern sich die vorliegenden Spezies und somit auch die effektive Ladung und der effektive Radius. Dies führt im Normalfall zu Veränderungen der Migrationseigenschaften. Somit wird die Möglichkeit eröffnet, Komplexbildungen mittels Kapillarelektrophorese zu untersuchen. Die Methode wird als Affinitätskapillarelektrophorese (ACE) bezeichnet.

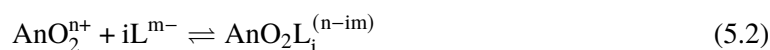
In der Literatur sind einige Beispiele zu finden, für welche Themengebiete sich die ACE eignet. Hierbei können Komplexbildungen von Metallen mit anorganischen und organischen Liganden gefunden werden. Nachfolgende Beispiele beschäftigen sich nur mit der Komplexbildung von Actiniden mit jeglicher Art von Liganden, da diese innerhalb der vorliegenden Arbeit untersucht wurden. Die Literatur zeigt beispielsweise eine Reihe von Untersuchungen von Np(V) bzw. Pu(V) mit anorganischen Liganden wie Carbonat [80], Nitrat [81], Sulfat und Chlorid [82]. Sladkov [83] gelang es, die Interaktion zwischen U(VI) und Selenensäure zu untersuchen.

Die Komplexbildung von Actiniden mit natürlichen organischen Abbauprodukten, wie Huminsäure, wurde untersucht, um einen möglichen aquatischen Transport in der Geosphäre zu verstehen. Hierbei wurden mehrere Studien [84–86] zu U(VI) als Modellligand mit Huminsäure durchgeführt, um das System und die auftretenden Mechanismen zu verstehen. Zudem wurden kleine organische Liganden untersucht, welche durch biologische Abbauprozesse in dem Umweltsystem auftreten. Hierbei liegt der Fokus auf Essigsäure, als kleine Monocarbonsäure und Oxalsäure als kleinste Dicarbonsäure. Das Komplexsystem des U(VI) mit Essigsäure wurde durch Sladkov [87] erforscht. Willberger et al. [88] gelang es den Einfluss von Acetat auf vier Actinide mit jeweils unterschiedlichen Oxidationszuständen zu untersuchen. Verwendet wurden U(VI), Np(V), Th(IV) und Am(III) als Beispielmehalle für die jeweiligen Oxidationsstufen. Für Oxalsäure sind zwei Literaturstellen von Petit et al. [80, 89] zu finden. Hierbei war es möglich, die Komplexbildungskonstanten von U(VI) bzw. La(III) und

Oxalat zu ermitteln.

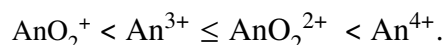
Neben den kleinen Carbonsäuren konnten mittels ACE auch größere Actinid-Ligandsysteme, wie z.B. die des Citrats [90] oder des DTPAs [91], untersucht werden. Diese Literaturstellen wurden vorgestellt, um die Aktualität von Komplexbildungen von Actiniden mit Liganden zu unterstreichen und um die gängige Praxis solcher Untersuchungen zu zeigen.

Allgemein können die Reaktionsgleichungen einer Komplexierung von Actiniden wie in Formel 5.2 und 5.3 dargestellt werden. Formel 5.2 kann für die Actinyl-Komplexe von Neptunium und Uran verwendet werden. Np(V) und U(VI) existieren als Dioxidverbindung, sodass ihre Spezies vor der Komplexierung eine formale Ladung von $n = +1$ bzw. $n = +2$ besitzen. Formel 5.3 wird verwendet, um die Komplexbildung von Th(IV) $n = +4$ und Am(III) $n = +3$ zu beschreiben. Die Ladung der verwendeten Liganden Oxalat, Malonat, Succinat, Carbonat und EDTA variierte innerhalb dieser Arbeit von -2 bis -4, abhängig von der auftretenden Spezies.



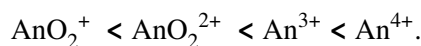
Aufgrund der stark variierenden Liganden innerhalb dieser Arbeit, wurden die Formeln sehr allgemein gehalten und werden in den entsprechenden Kapiteln für die auftretenden Spezies zutreffend formuliert.

Die relative Stärke der Komplexbildung kann, sofern sterische Effekte vernachlässigt werden können, mit folgendem Trend festgelegt werden [92]:



Dieser Trend kann weder mit der formalen Ladung des Actinids, noch dem Oxidationszustand erklärt werden. Jedoch zeigt die Literatur, dass es möglich ist, den Trend mittels der effektiven Ladung zu erklären [93]. Es wird vermutet, dass die effektive Ladung der drei- und vierwertigen Actinide der formalen Ladung von +3 und +4 entspricht. Ganz im Gegenteil dazu, besteht ein Unterschied zwischen der formalen und effektiven Ladung bei den fünf- und sechswertigen Actiniden. Hier konnte gezeigt werden, dass die gebundenen Sauerstoffe des Actinyls durch ihren elektronegativen Charakter negativiert vorliegen und dementsprechend dem Uran des Actinyls Elektronen entziehen. Es ist zu schließen, dass die effektive Ladung der Äquatorialebene des Uranyl positivierter vorliegt, als die formale Ladung es vermuten ließe. Gleiches gilt für die effektive Ladung des NpO_2^+ . Der Literatur [93] kann entnommen werden, dass die effektive Ladung des AnO_2^+ zwischen +2,1 und +2,3 liegt und die des AnO_2^{2+} zwischen +3 und +3,3 liegt. Es sei nochmals erwähnt, dass dieser Trend nur zutrifft, wenn die sterische Hinderung des Liganden keinen Einfluss auf die Komplexierung

hat. Sofern die sterische Hinderung das Actinid-Liganden-System beeinflusst, wird folgender Trend erhalten [92]:



Ein Beispielligand hierfür ist in dieser Arbeit die Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), welche aufgrund der sterischen Hinderung der Actinylsauerstoffe und des großen Chelats geringere Komplexbildungskonstanten für Np(V) und U(VI) zeigt, als vermutet werden kann.

Ein Maß für die Komplexbildung ist die sogenannte Komplexbildungskonstante β_i . Sie setzt sich aus der Metall-, der Liganden- und der Komplexkonzentration zusammen. Der Index i wird entsprechend der auftretenden Stöchiometrie des Liganden verwendet, sodass Formel 5.4 und 5.5 aufgestellt werden können. Die Komplexbildungskonstante β_i stellt das Produkt aus den einzelnen Komplexbildungskonstanten K_i jedes assoziierten Liganden dar.

$$\beta_i = \frac{[\text{AnO}_2\text{L}_i]^{(n-im)}}{[\text{AnO}_2^{n+}][\text{L}^{m-}]^i} = K_1 K_2 \dots K_i. \quad (5.4)$$

$$\beta_i = \frac{[\text{AnL}_i]^{(n-im)}}{[\text{An}^{n+}][\text{L}^{m-}]^i} = K_1 K_2 \dots K_i. \quad (5.5)$$

Um die Theorie mit der Praxis zu vereinen, müssen zunächst einige Definitionen vorgestellt werden. Bei der ACE werden konstante Metall- bzw. Analytkonzentrationen mit variierenden Ligandkonzentrationen eingesetzt. Durch eine Erhöhung der Ligandenkonzentration können mehrfach Komplexbildungen des Analyten durch die Liganden auftreten. Tiefere Einblicke in die Bestimmung von Komplexbildungssystemen durch ACE können mit Hilfe von [80, 83, 88] gewonnen werden.

Es müssen zwei Arten der Komplexstabilität, nämlich kinetisch labil und stabil, berücksichtigt werden. Gebildete Komplexe können hinsichtlich der Zeitskala einer CE-Messung stabil sein. Das bedeutet für CE-Messungen, dass nach einer Komplexbildung mehrere aufgelöste Peaks beobachtet werden können [91]. Die Anzahl der Peaks ist von dem Komplexbildungsgrad abhängig, wobei ein Peak der Mobilität des freien Metalls zugeordnet werden kann, sofern dieses vorliegt. Da innerhalb der vorliegenden Arbeit nur kinetisch labile Komplexsysteme untersucht wurden, wird hier nicht weiter auf kinetisch stabile Komplexe eingegangen. Weitere Literatur ist unter [91] zu finden. Der Ligandenaustausch einer kinetisch labilen Komplexbildung ist schnell hinsichtlich der Trennzeit, sodass nur ein Peak beobachtet wird, dessen Mobilität sich in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration im Hintergrundelektrolyt (BGE) verändert. Die gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} stellt somit eine Mischung aus allen Mobilitäten der auftretenden Komplexe in Abhängigkeit ih-

res prozentualen Anteils dar. Dementsprechend lässt sich die gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} mittels des Molenbruchs x_i wie folgt beschreiben:

$$\mu_{\text{eff}} = \sum_{i=0}^N \mu_i x_i. \quad (5.6)$$

μ_i stellt hierbei die Mobilität jeder einzelnen auftretenden Spezies dar.

Zur Erinnerung: Die Formel zur Berechnung der Mobilität aus auftretenden Retentionszeiten des Analyten und des Neutralmarkers, ist unter Formel 2.13 zu finden. Der Molenbruch x_i kann mittels Stabilitätskonstante β_i und Ligandenkonzentration $[L]$ ausgedrückt werden, siehe Formel 5.7.

$$x_i = \frac{\sum_{i=1}^N \beta_i [L^{m-}]^i}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L^{m-}]^i}. \quad (5.7)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 5.7 in Gleichung 5.6 kann die Bindungsisotherme für mehrfach komplexierte Analyten aufgestellt werden.

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_0 + \sum_{i=1}^N \mu_i \beta_i [L^{m-}]^i}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L^{m-}]^i}. \quad (5.8)$$

Entsprechend Formel 5.8 können die Komplexbildungskonstanten β_i und die Mobilitäten μ_i der einzelnen auftretenden Komplexe mit Hilfe einer Kurvenanpassung graphisch bestimmt werden. μ_0 entspricht der Mobilität des freien Analyten. Formel 5.8 macht zwar eine entsprechende Kurvenanpassung an die experimentellen Werte möglich, jedoch müssen hierfür einige Annahmen getroffen und Parameter festgelegt werden.

- Der Oxidationszustand von Analyt und Ligand sollten innerhalb eines elektrischen Feldes stabil und unbeeinflusst sein, gleiches gilt für die Struktur beider.
- Der BGE und dazugehörige Probenlösung enthalten die gleiche Ligandenkonzentration, pH-Wert und Ionenstärke.
- Essentiell für Bestimmungen von Komplexbildungskonstanten mittels CE ist eine signifikante Veränderung des Verhältnisses $q_{\text{eff}}/r_{\text{eff}}$ und damit der Mobilität bei Speziationsänderungen.
- Die Messung muss innerhalb eines realistischen Zeitrahmens aufgenommen werden, um Wechselwirkungen zwischen Kapillareninneren und Analyten zu minimieren.
- Die Messreihe sollte bei einer geringen und konstanten Spannung sowie Ionenstärke durchge-

führt werden können, um entstehende Joule-Wärme gering zu halten. Innerhalb dieser Arbeit lag jene bei -10 kV bzw. 10 kV.

- Die Mobilität des freien Analyten μ_0 muss unter nicht komplexierenden Bedingungen bestimmt werden, siehe Kapitel 5.2.
- Die effektive elektrophoretische Mobilität des Analyten μ_{eff} wird über das Peakmaximum bestimmt.
- Kationen besitzen eine positive Mobilität, $\mu_i > 0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.
- Neutrale Moleküle besitzen eine Mobilität von 0, $\mu_i = 0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.
- Anionen besitzen eine negative Mobilität, $\mu_i < 0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.
- Die Komplexbildungskonstante β_i setzt sich aus dem Produkt der Komplexbildungskonstanten K_i jedes assoziierten Liganden zusammen, siehe Formel 5.4 und 5.5.
- Die Konzentration des Liganden bleibt während der Messung trotz Komplexbildung konstant, da er im großen Überschuss eingesetzt wird. Das Gleichgewicht stellt sich in kürzester Zeit wieder ein, sodass die Konzentration an komplexierten Liganden zu vernachlässigen ist.
- Die Konzentration der Ligandenspezies muss über verfügbare Mittel bestimmbar sein.

Die Ligandenkonzentration lässt sich mittels der eingesetzten Konzentration an Ligand c_{total} , des Dissoziationsgrades α der vorliegenden Spezies, des gelisteten pKs-Werts und dem gemessenen pH-Wert bestimmen:

$$[\text{L}] = c_{\text{total}} \cdot \alpha = c_{\text{total}} \left(\frac{10^{(-\text{pks})}}{10^{(-\text{pH})} + 10^{(-\text{pks})}} \right). \quad (5.9)$$

Formel 5.9 ist für Liganden mit einem Protolysegrad zu verwenden. Bei mehrfacher Protolyse müssen alle auftretende Spezies mit ihrem pKs-Wert einbezogen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Formeln zur Berechnung des Dissoziationsgrads aller Liganden und die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten sind im Anhang unter C zu finden.

Da die jeweiligen Komplexbildungskonstanten für eine zuvor eingestellte Ionenstärke bestimmt wurden, können diese auf eine unendliche Verdünnung angepasst werden. Dies macht es möglich die in dieser Arbeit erhaltenen Werte mit der Literatur vergleichen zu können. Hierfür wurde die sogenannte Davies-Gleichung verwendet, welche bei niedrigen Ionenstärken bis 0,5 M zum Einsatz kommen kann [94]. Dabei wird der Debye-Hückel-Ansatz verwendet, sodass nicht Elektrolyt-spezifische Wechselwirkungen zwischen den Ionen miteinbezogen und nicht vernachlässigt werden. Die Davies-Gleichung [95] ist unter Gleichung 5.10 zu finden. Hierbei wird zunächst der Aktivitätskoeffizient γ_i für jede auftretende Ionenspezies i berechnet.

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0,3 \cdot I_m \right). \quad (5.10)$$

Dieser Koeffizient setzt sich aus der Debye-Hückel Konstante A , der Ladung der Ionenspezies z_i und der Ionenstärke I_m in Molalität zusammen. Die Debye-Hückel Konstanten können der Literatur [96] entnommen werden. Für eine Temperatur von 25°C entspricht dieser $0,509 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$. Die Aktivitätskoeffizienten werden nun mit der Komplexbildungskonstante β_i verrechnet, sodass die Komplexbildungskonstante β_i^0 erhalten wird.

$$\beta_i^0 = \beta_i \frac{(\gamma_{\text{An-L}_i^{(n-im)}})}{(\gamma_{\text{An}^{(n+)}}) \cdot (\gamma_{\text{L}^{(m-)}})^i}. \quad (5.11)$$

Durch das Ermitteln der Komplexbildungskonstanten bei einer unendlichen Verdünnung ist es somit möglich geworden, die Literatur mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten bei einer konstanten Temperatur zu vergleichen.

Bei den folgenden Unterkapiteln ist zu beachten, dass nicht nur hier gezeigte Komplexierungsgrade mittels einer Kurvenanpassung durch das Programm Origin 7.5 [75] untersucht wurden, sondern auch andere Komplexierungsgrade und Ligandspezies betrachtet wurden. Es werden jedoch nur die Kurvenanpassungen und Parameter innerhalb dieser Arbeit vorgestellt, die als zutreffend angenommen wurden. Das Programm Origin 7.5 verwendete während des Kurvenanpassungsprozesses die Methode des Levenberg-Marquardt-Algorithmus.

5.2 Mobilitäten freier Actinide

Bevor die Komplexbildungskonstanten und Mobilitäten der Komplexspezies mittels einer Kurvenanpassung ermittelt werden können, müssen die Mobilitäten der freien Actinidspezies bekannt sein. Der Begriff des freien Actinids schließt keine Komplexierung durch Wassermoleküle und Hydroxide aus. Es ist zu erwarten, dass die Mobilitäten entsprechend ihrer Ladung geordnet sind, sofern die Unterschiede der Hydratationssphäre und damit des effektiven Radius vernachlässigt werden. Die Mobilitäten der entsprechenden Actinidspezies kann [46] entnommen werden. Sie entsprechen der Reihenfolge: $\text{AnO}_2^+ < \text{AnO}_2^{2+} < \text{An}^{3+} < \text{An}^{4+}$.

Um dies zu bestätigen, wurden Messreihen durchgeführt. Als Hintergrundelektrolyt wurde dabei Natriumperchlorat verwendet. Dieses hat im Gegensatz zu anderen Salzen, wie Natriumnitrat oder Natriumchlorid keine komplexierende Wirkung auf die zu untersuchenden Actinide [92]. Für die Messungen wurden vier BGE-Lösungen bestehend aus NaClO_4 bei einem pH-Wert nahe 1 hergestellt. Zu jeweils 5 mL des BGE wurde das jeweilige Actinid hinzugefügt. Jedes Actinid wurde für sich gemessen. Es wurden 5 μL eines $3,16 \times 10^{-5}$ M Am(III)-Stammes, 10 μL eines 5×10^{-4} M Th(IV)-Stammes, 5 μL eines 5×10^{-5} M Np(V)-Stammes und 10 μL eines 1×10^{-4} M U(VI)-Stammes hinzugegeben. Die Messungen wurden bei einer Spannung von 10 kV und einer Kapillarenlänge von 76 cm durchgeführt. Die Messung des freien U(VI) wurde innerhalb der Diplomarbeit von J. Frenster [97] durchgeführt. Die Probe wurde durch J. Frenster präpariert. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen an Actinid wurden die Elektropherogramme normiert, siehe Abbildung 5.1.

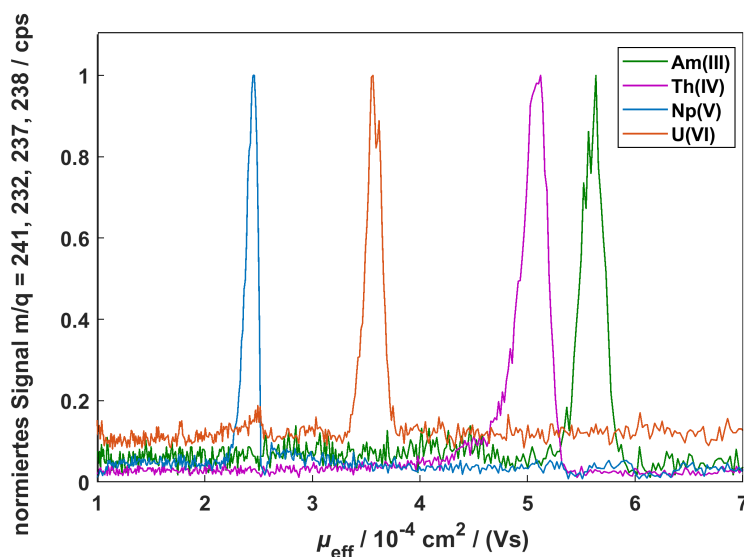


Abbildung 5.1: Auftragung des normierten Signals $m/q = 241, 232, 237, 238$ gegen die gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} der freien Actinidspezies in 0,15 M NaClO_4 bei 25 °C.

Tabelle 5.1: Vergleich der Mobilitäten der freien Actinide von Am(III), Th(IV), Np(V) und U(VI) in 0,15 M NaClO₄ bei 25°C.

Spezies	Am(III)	Th(IV)	Np(V)	U(VI)
$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$	$5,64 \pm 0,15$	$5,05 \pm 0,13$	$2,46 \pm 0,08$	$3,51 \pm 0,09$

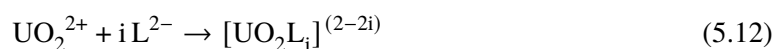
Erhalten wurde so jeweils eine Mobilität für jedes Actinid bei einem pH-Wert nahe 1 mit einer Ionenstärke von $I = 0,15 \text{ M}$. Entsprechende Werte können Tabelle 5.1 entnommen werden. Es ist zu sehen, dass die erhaltenen Mobilitäten nicht dem erwarteten Trend entsprechen, sondern in der Reihenfolge $\text{AnO}_2^+ < \text{AnO}_2^{2+} < \text{An}^{4+} < \text{An}^{3+}$ auftritt. Dies ist nur zu erklären, wenn die Hydrolyseeigenschaften jedes Actinids genauer betrachtet werden. Die Literatur zeigt, dass sich die Assoziation von Hydroxiden in Abhängigkeit des Oxidationszustands unterscheidet. Th(IV) zeigt ein starkes Hydrolyseverhalten [92]. Bei den verwendeten Messkonditionen wird davon ausgegangen, dass nicht nur das freie solvatisierte Th(IV) zu finden ist, sondern auch ein gewisser Anteil an Hydroxid- und mehrkernigen Spezies. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilität, sodass eine Mischung aus allen vorkommenden Spezies gemessen wird. Diese Vermutung kann mittels Speziationsrechnungen bestätigt werden. Im Gegensatz zum Th(IV), zeigen die drei weiteren Actinide kaum eine Beeinflussung der Spezies bei einem pH-Wert nahe 1. Dieser Sachverhalt wurde zuvor für das verwendete Kopplungssystem innerhalb der Dissertation von Christian Willberger bei einer Ionenstärke von $I = 0,3 \text{ M}$ überprüft und bestätigt [98]. Bei den drei verbleibenden Actiniden kann davon ausgegangen werden, dass die freie Mobilität der solvatisierten Actinidspezies gemessen wurde, welche dem erwarteten Trend entsprechen.

Die Ergebnisse zeigen den starken Einfluss der Hydrolyse bezüglich der auftretenden Actinidspezies, sodass jene den Messkonditionen angepasst für jedes System (Ionenstärke, Ionenmatrix) gemessen werden sollten. Die Werte der Mobilität der freien Analyten werden mittels der jeweiligen Kurvenanpassung optimiert und können in den nachfolgenden Kapitel leicht von den hier gezeigten Werten abweichen.

5.3 Komplexierungen von U(VI) mit kleinen Dicarbonsäuren

5.3.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird das Komplexierungsverhalten von U(VI) mit drei kleinen Dicarbonsäuren, Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure beschrieben. Diese haben eine große Relevanz hinsichtlich Prognosen eines möglichen aquatischen Transports von aktivem Material in der Umwelt, da sie als Abbauprodukte natürlicher Makromoleküle und Dekontaminationsmitteln auftreten können [99].



Die drei Ligandensysteme wurden durch die Literatur in unterschiedlichem Maße studiert. Die Komplexierungsreaktionen wurden zumeist mittels UV-Vis-Spektroskopie und Titrations verfolgt. Um hier die Vergleichbarkeit mit endlagerrelevanten Konzentrationen feststellen zu können, wird in der vorliegenden Arbeit innerhalb des Spurenbereichs bezüglich des Uranyls gearbeitet, im Gegenteil zu der vorliegenden Literatur, welche zumeist in einem millimolaren Konzentrationsbereich arbeitete. Die Dicarbonsäuren haben, wie der Name schon sagt, zwei deprotonierbare Säuregruppen, deren pks-Werte in Tabelle 5.2 gezeigt sind. Diese wurden mittels Davies-Gleichung (Formel 5.10) auf eine Ionenstärke von $I = 0,15 \text{ M}$ angepasst, da die Komplexierungen der vorliegenden Arbeit bei dieser Ionenstärke untersucht wurden.

Tabelle 5.2: Die pks-Werte der Dicarbonsäure für eine Ionenstärke von $I = 0,15 \text{ M}$ angepasst mittels Davies-Gleichung 5.10 mit entsprechender Quellenangabe.

Ligand	pks ₁	pks ₂	Quelle
Oxalsäure	1,161	3,773	[73]
Malonsäure	2,611	5,233	[100]
Bernsteinsäure	3,922	5,133	[101]

Die pks-Werte ermöglichen es die Konzentration der einzelnen Ligandenspezies für jeden pH-Wert zu berechnen. Die Gleichungen C.1 des Anhangs finden hierbei ihre Verwendung. Die jeweiligen Konzentrationen der Liganden sind im Anhang unter B.1, B.2 und B.3 zu finden.

Die drei Dicarbonsäuren unterscheiden sich in der CH₂-Kettenlänge, wobei Oxalsäure (C₂H₂O₄) die niedrigste Kettenlänge besitzt, über Malonsäure (C₃H₄O₄) bis hin zur Bernsteinsäure (C₄H₆O₄) mit der längsten Kohlenstoffkette. Generell zeigt die Literatur, dass die Säureliganden, bei vollstän-

diger Deprotonierung bidentat an das Uranyl binden können [102]. Jedoch besteht eine sterische Hinderung aufgrund der zwei Sauerstoffe des Uranyls, welche einander in einem 180° Winkel gegenüberstehen. Zudem kann der Einfluss der Kettenlänge auf die Komplexbildungskonstanten bei genaueren Betrachten jener nachvollzogen werden. Dies soll mittels einer Zusammenstellung aktueller Literatur gezeigt werden.

Zunächst wird mit dem Oxalat-System begonnen. Die Literatur zeigt, dass die Komplexierung des Oxalats nur mit der vollständig deprotonierten Ligandenspezies auftritt [73]. Es wird gezeigt, dass eine maximale Komplexierung von drei Oxal²⁻-Liganden zu erwarten ist, sodass folgende Komplexe auftreten können: [UO₂(Oxal)], [UO₂(Oxal)₂]²⁻ und [UO₂(Oxal)₃]⁴⁻.

Ferri et al. [103] haben die Komplexierung von freiem Oxalat in 2 und 3 M NaClO₄ bei 25°C mittels Potentiometrie untersucht. Es war möglich, Komplexbildungskonstanten für die drei zuvor gezeigten Komplexe zu bestimmen. Diese wurden innerhalb der Veröffentlichung mittels spezifischer Ionen-Interaktionsmethode *SIT* auf eine unendliche Verdünnung angepasst, wodurch folgende Werte erhalten werden konnten $\log\beta_1^0 = 7,38 \pm 0,07$, $\log\beta_2^0 = 11,7 \pm 0,1$ und $\log\beta_3^0 = 13,6 \pm 0,2$.

Havel et al. [104] war es möglich, sowohl einkernige, als auch mehrkernige Komplexe zu untersuchen. Da in der vorliegenden Arbeit nur von einkernigen U(VI)-Komplexen ausgegangen wird, werden hier auch nur diese Literaturverweise vorgestellt. Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie bei 25°C und einer Ionenstärke von $I = 3,0$ M durchgeführt. Die Ionenstärke wurde mittels NaClO₄ angeglichen. Die Komplexbildungskonstanten wurden durch die Autoren auf eine unendliche Verdünnung mit Hilfe von *SIT* gerechnet, dabei wurden folgende Werte erhalten $\log\beta_1^0 = 7,41 \pm 0,01$, $\log\beta_2^0 = 11,80 \pm 0,02$ und $\log\beta_3^0 = 13,96 \pm 0,07$.

Borkowski et al. [105] gelang es, zwei Komplexbildungskonstanten bei variierenden Ionenstärken und 25°C mittels Lösungsmittel-Extraktion zu ermitteln. Die Bestimmung wurde in NaCl-Medium durchgeführt, erhalten wurden dabei $\log\beta_1 = 5,94 \pm 0,01$, $\log\beta_2 = 10,1 \pm 0,06$ für $I = 0,3$ M.

Petit et al. [80] zeigte, dass die Kopplung aus CE und ICP-MS für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von U(VI)-Oxalat-Komplexen geeignet ist. Alle zuvor gezeigten Literaturstellen variierten den pH-Wert, um die Oxalatkonzentration zu verändern, ganz im Gegensatz zu [80], deren pH bei 3,5 gehalten wurde. Die Konzentration des freien Oxalats wurde durch variierende Oxalsäure-Einwaagen realisiert, wodurch sich die Literaturstelle auch grundlegend von der vorliegenden Arbeit unterscheidet. Es wurden drei Komplexbildungskonstanten bei 25°C mit einer Ionenstärke von $I = 0,1$ M NH₄Cl bestimmt. Entsprechende Werte wurden durch die Autoren mittels *SIT* auf eine unendliche Verdünnung berechnet, sodass folgende Werte erhalten wurden $\log\beta_1^0 = 6,93 \pm 0,05$, $\log\beta_2^0 = 11,92 \pm 0,43$ und $\log\beta_3^0 = 15,11 \pm 0,12$. Da in jener Veröffentlichung das gekoppelte System aus CE und ICP-MS verwendet wurde, wurden Mobilitäten für die jeweiligen Komplexe ermittelt. Die Mobilitäten werden in dem folgenden Unterkapitel zusätzlich mit den in dieser Arbeit gefundenen verglichen.

Zudem wurde durch Brunel et al. [106] der Einfluss der Temperatur auf die Komplexbildung mittels CE-ICP-MS untersucht. Die Untersuchung wurde bei 15, 25, 35, 45 und 55°C durchgeführt. Da in-

nerhalb der vorliegenden Arbeit bei 23°C gearbeitet wurde, werden hier nur jene Werte entsprechend 25°C vorgestellt. Es wurden drei Komplexbildungskonstanten für eine Temperatur von 25°C und einer Ionenstärke von $I = 0,1$ M erhalten, entsprechend $\log\beta_1 = 6,13 \pm 0,14$, $\log\beta_2 = 10,69 \pm 0,14$ und $\log\beta_3 = 13,53 \pm 0,46$. Die Werte wurden durch die Autoren auf eine unendliche Verdünnung mittels SIT gerechnet, sodass folgende Werte erhalten wurden: $\log\beta_1^0 = 6,96 \pm 0,16$, $\log\beta_2^0 = 11,51 \pm 0,15$ und $\log\beta_3^0 = 13,50 \pm 0,46$.

Veröffentlichte Daten der Literatur wurden durch die Nukleare Energie Behörde NEA [73] reevaluiert, wodurch es jener möglich war, gemittelte Werte für eine bestimmte Auswahl an Komplexbildungskonstanten berechnen zu können. Die Komplexbildungskonstanten der Oxalat-Komplexierung von U(VI) für eine unendliche Verdünnung lauten $\log\beta_1^0 = 7,13 \pm 0,16$, $\log\beta_2^0 = 11,65 \pm 0,15$ und $\log\beta_3^0 = 13,8 \pm 1,5$. Es ist zu sehen, dass bei allen Quellen davon ausgegangen wird, dass lediglich eine Komplexierung des Uranyls durch die vollständig dissoziierte Säure auftritt. Das gleiche Verhalten ist auch bei der Komplexierung von U(VI) mit Malonat zu sehen.

Das Komplexierungsverhalten des Uranyls mit Malonat wurde weniger oft erforscht, als das des Oxalats. Die Literatur zeigt, dass von einer Komplexierung von zwei bis drei Mal^{2-} -Liganden ausgegangen werden kann, sodass die möglichen Komplexe $[\text{UO}_2(\text{Mal})]$, $[\text{UO}_2(\text{Mal})_2]^{2-}$ und $[\text{UO}_2(\text{Mal})_3]^{4-}$ entsprechen.

Rao et al. [107] war es möglich, das U(VI)-Malonat-System mittels EXAFS-Spektren und UV-Vis-Spektroskopie zu untersuchen. Die Untersuchungen wurden bei einer Ionenstärke $I = 1,0$ M in NaClO_4 und variierenden Temperaturen durchgeführt. Die drei ermittelten Komplexbildungskonstanten entsprechen $\log\beta_1 = 5,30 \pm 0,01$, $\log\beta_2 = 9,45 \pm 0,01$ und $\log\beta_3 = 11,31 \pm 0,06$ bei 25°C.

Rajan und Martell [102] gelang es, zwei Komplexbildungskonstanten in 1 M KNO_3 bei einer Temperatur von 25°C zu erhalten. Die Komplexbildungskonstanten entsprechen $\log\beta_1 = 5,66 \pm 0,02$ und $\log\beta_2 = 9,66 \pm 0,02$.

Die Datenbank des nationalen Instituts für Standards und Technologie NIST [108] stellt Literaturwerte für die ersten beiden Komplexierungsstufen zur Verfügung. Es wird dabei von einer unendlichen Verdünnung der Lösung bezüglich der Ionenstärke ausgegangen, sodass $\log\beta_1^0 = 6,56$ und $\log\beta_2^0 = 10,36$ erhalten wurde, ohne Angaben jeglicher Fehler.

Anders als bei den Liganden zuvor, geht die Literatur der Succinat-Komplexierung sowohl von einer Komplexbildung des Uranyls durch die einfach deprotonierte Säure, als auch der vollständig deprotonierten Säure aus. Durch die Größe der Bernsteinsäure ist zu vermuten, dass eine maximale Komplexierung von zwei HSucc^- - bzw. Succ^{2-} -Liganden zu erwarten ist, wobei hier zusätzlich Mischkomplexe beider Protolysestufen denkbar sind.

Niu und Choppin [109] zeigten mittels potentiometrischer Titration, dass eine Komplexierung des Uranyls durch das vollständig deprotonierte Succinat möglich ist. Ermittelt wurde hierbei nur eine Komplexbildungskonstante bei 25°C und einer Ionenstärke von $I = 0,1$ M, durch NaClO_4 eingestellt. Der erhaltene Wert entspricht $\log\beta_1 = 4,48 \pm 0,05$.

Rajan und Martell [102] gelang es eine Komplexbildungskonstante des Succinats in 1 M KNO_3 bei ei-

ner Temperatur von 25°C zu erhalten. Die Komplexbildungskonstante entspricht $\log\beta_1 = 3,68 \pm 0,03$. Kirishima et al. [110] fand eine 1:1-Komplexierung von U(VI) durch Succinat in 1,0 M NaClO₄ bei 25°C mittels Kalorimetrie. Es wurde ein Wert von $\log\beta_1 = 4,10 \pm 0,02$ erhalten.

Rawat et al. [111] konnte die Komplexierung durch Potentiometrie und kalorimetrischer Titration bei variierenden Temperaturen verfolgen. Die Ionenstärke wurde auf 1,0 M mittels NaClO₄ eingestellt. Die Komplexbildungskonstante entsprach bei 25°C $\log\beta_1 = 4,09 \pm 0,04$.

Sladkov et al. [112] war es möglich mittels Kopplung aus CE und ICP-MS Komplexbildungskonstanten möglicher Uranyl-Monohydrogen-Succinat-Komplexe zu untersuchen. Hier wurde ein pH-Wert von 2,0-2,5 eingestellt, sodass die Konzentration an HSucc⁻ als Ligandenspezies im Überschuss vorlag. Die Ionenstärke wurde auf $I = 0,1$ M durch Zugabe von NaClO₄ eingestellt. Die Untersuchungen fanden bei einer Temperatur von 25°C statt. Es konnten Komplexbildungskonstanten bezüglich [HSucc⁻] von $\log\beta_1 = 7,54 \pm 0,08$ und $\log\beta_2 = 14,9 \pm 0,1$ erhalten werden. Die Datenbank des nationalen Instituts für Standards und Technologie NIST [108] gibt drei Komplexbildungskonstanten für eine unendliche Verdünnung und 25°C an. Hierbei handelt es sich um $\log\beta^0([\text{UO}_2\text{HSucc}]^+) = 8,31$, $\log\beta^0([\text{UO}_2\text{Succ}]) = 4,41$ und dem Misch-Komplex $\log\beta^0([\text{UO}_2\text{H}(\text{Succ})_2]^-) = 12,76$, ohne Angaben jeglicher Fehler.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wird jeweils eine Messreihe für jeden Liganden vorgestellt. Hierbei wurden die Systeme auf eine mögliche Komplexierungen durch die jeweilige Monohydrogen-Säure und vollständig deprotonierte Säure untersucht. In allen Fällen kann gezeigt werden, dass die Existenz von $[\text{UO}_2\text{HX}_i]^{-i}$ durch diese Messreihen nicht zu bestätigen ist, sodass nachfolgend nur die Komplexierung der vollständig deprotonierten Säuren vorgestellt wird. Diese Annahme wird durch die zuvor dargestellt Literatur untermauert.

Alle drei Messreihen wurden durch J. Groth im Rahmen ihrer Masterarbeit [113] präpariert. Die Analyse wurde durch J. Groth und S. Leidich durchgeführt. Die Auswertung der Daten fand getrennt voneinander statt.

5.3.2 Experimentelles

Für die Messreihen des Oxalat-Systems wurden die BGEs mit einer Konzentration von 1 mM an Oxalsäure-Dihydrat hergestellt. Das Volumen des BGEs wurde durch die Zugabe von 9,14 M HClO₄ bzw. 0,1 M NaOH auf einen pH-Bereich von 1-5,6 mit Hilfe eines inoLab pH 720 Messgeräts (WTW® a Xylem brand, Weilheim, Deutschland) und einer SI Analytics™ BlueLine 16 pH Mikroelektrode (SI Analytics™ a Xylem brand, Mainz, Deutschland) eingestellt, um die Konzentration an freiem Oxalat zu variieren. Das Volumen jeder einzelnen BGE-Lösung entsprach 10 mL. Die Ionenstärke wurde mittels NaClO₄ × H₂O auf 0,15 M angepasst. Die genauen Einwaagen sind im Anhang unter B.2 zu finden. Den jeweiligen BGEs wurden 200 µL entnommen, welche zum Spülen der Kapillare verwendet wurden. 5 mL der BGE-Lösung wurden entnommen und mit 25 µL eines

1×10^{-4} M U(VI)-Stammes in 0,1 M HClO₄ versetzt. Der Probenlösung wurden 200 μ L entnommen und 1 μ L 2-Brompropan als Neutralmarker hinzugegeben. Die CE-ICP-MS Messungen wurden bei einer Kapillarenlänge von 76 cm und einer Spannung von 10 kV durchgeführt. Die Kapillare wurde auf 23 °C temperiert.

Im Allgemeinen wurden die Messreihen des Malonat- und Succinat-Systems entsprechend der des Oxalats präpariert. Als BGE wurden zum einen 1 mM Malonsäure und zum anderen 1 mM Bernsteinsäure eingesetzt. Der pH-Bereich wurde bis hin zu 6,6 erweitert. Die Ionenstärkeanpassung ist dem Oxalat-System zu entnehmen. Die Einwaagen beider Messreihen sind im Anhang unter B.1 und B.3 zu finden. Die Probenlösung wurde hier durch die Zugabe von 10 μ L des 1×10^{-4} M U(VI)-Stammes in 0,1 M HClO₄ auf 5 mL BGE hergestellt. Dieser Probenlösung wurden 200 μ L entnommen und 1 μ L 2-Brompropan als Neutralmarker hinzugegeben. Die CE-ICP-MS Messungen wurden bei einer Kapillarenlänge von 76 cm und einer Spannung von 10 kV durchgeführt. Die Kapillare wurde hier auf 25 °C temperiert.

5.3.3 Komplexbildung von Uranyl mit Oxalat: Ergebnisse und Diskussion

Die Konzentration der vorliegenden Oxalsäure-Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes konnte mit Hilfe des Dissoziationsgrades berechnet werden. Entsprechende Formeln sind im Anhang unter C.1 zu finden. c_{total} gibt dabei die Konzentration des eingewogenen Oxalsäure-Dihydrats an. Es wurden zuvor gezeigte p_{ks}-Werte verwendet, siehe Tabelle 5.2. Diese wurden von einer unendlichen Verdünnung auf eine Ionenstärke von 0,15 M mittels Davies-Gleichung angepasst. Tabelle B.2 zeigt die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} entsprechend ihres pH-Wertes.

Wie zuvor erwähnt, geht die Literatur davon aus, dass ausschließlich freies Oxalat an U(VI) bindet. Das freie Oxalat entspricht einer formalen Ladung von -2, im Gegensatz zu dem Hydrogenoxalat, welches eine Ladung von -1 besitzt. Das bedeutet, dass bei einer Komplexierung von maximal drei Hydrogenoxalatliganden eine Ladung des U(VI)-Komplexes von -1 vorliegen würde. Die Mobilität eines einfach negativ geladenen Komplexes würde in einem leicht negativierten Bereich liegen. Bei Betrachten der gemessenen effektiven Mobilitäten in Tabelle B.2 und Abbildung 5.2 zeigt sich, dass dies nicht der Fall ist.

Die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilität sinken innerhalb eines kleinen pH-Bereichs auf einen stark negativen Wert, hier $\mu_{\text{eff}} = (-2,86 \pm 0,04) \times 10^{-4} \text{cm}^2/(\text{Vs})$. Es kann davon ausgegangen werden, dass entsprechend der vorgestellten Literatur eine Komplexierung des Uranyls mit Oxalat zu beobachten ist.

Die Literatur zeigt einen maximalen Komplexierungsgrad von drei Oxalaten an U(VI), sodass dies als Annahme in der vorliegenden Arbeit getroffen wurde. Die entsprechende Funktion der Kurvenanpassung ist im Anhang unter Formel C.2 zu finden. Durch die Kurvenanpassung, bei der die gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} gegen die freie Oxalat-Konzentration

aufgetragen wird, können die Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i und die jeweiligen Komplexbildungskonstanten β_i bestimmt werden. Für die Kurvenanpassung können Bedingungen festgelegt werden. Zunächst kann ein Trend der Mobilitäten zu erwartender Komplexe μ_i aufgrund ihrer Ladung bestimmt werden. Hierbei wird die Veränderung der Analytgröße durch die Komplexierung vernachlässigt.

$$\mu(\text{UO}_2^{2+}) > \mu([\text{UO}_2(\text{Oxal})]) = 0 > \mu([\text{UO}_2(\text{Oxal})_2]^{2-}) > \mu([\text{UO}_2(\text{Oxal})_3]^{4-}).$$

Für die Komplexbildungskonstanten β_i kann folglich der nachfolgende Trend festgelegt werden. Sie setzt sich aus dem Produkt entsprechender Komplexbildungskonstanten K_i jedes assoziierten Liganden, entsprechend Formel 5.4, zusammen.

$$\beta([\text{UO}_2(\text{Oxal})]) < \beta([\text{UO}_2(\text{Oxal})_2]^{2-}) < \beta([\text{UO}_2(\text{Oxal})_3]^{4-}).$$

Mit Hilfe der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} und der entsprechenden Konzentration an freiem Oxalat, konnte schließlich eine Kurvenanpassung mittels Formel C.2 und des Programms Origin 7.5 durchgeführt werden. Abbildung 5.2 zeigt die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten mit der entsprechenden Kurvenanpassung in Abhängigkeit der freien Oxalat-Konzentration. Es ist zu sehen, dass die experimentellen Werte über die Kurvenanpassung mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,994 beschrieben werden können. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die Annahme eines maximalen Komplexierungsgrads von drei durch die experimentellen Werte bestätigt werden kann. Es liegen somit die drei folgenden U(VI)-Oxalat-Komplexe vor: $[\text{UO}_2(\text{Oxal})]$, $[\text{UO}_2(\text{Oxal})_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{Oxal})_3]^{4-}$.

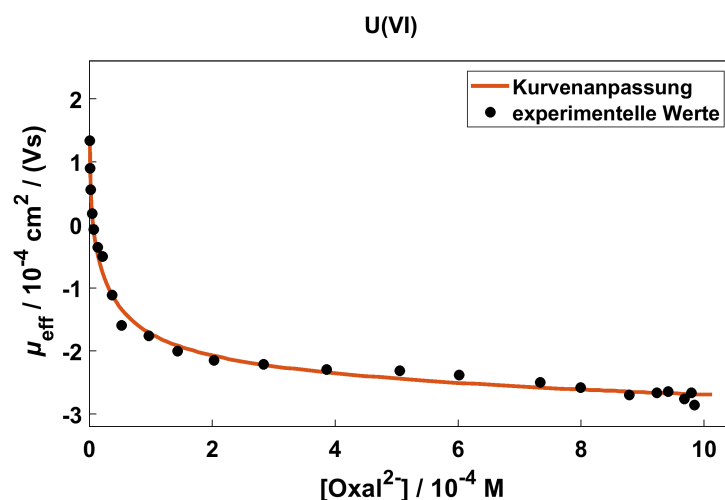


Abbildung 5.2: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Oxalat-Systems in Abhängigkeit der freien Oxalatkonzentration in 0,15 M NaClO_4 bei 23 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,99366$).

Die erhaltenen Werte der elektrophoretischen Mobilität jeder Spezies μ_i sind nachfolgend unter Tabelle 5.3 mitsamt Literaturwerten von Petit et al. [80] zu finden. Da die Mobilitäten der auftretenden Uranylspezies während des Anpassungsprozesses festgehalten wurden, wird der Fehler dieser auf $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ festgelegt. Da innerhalb der aufgenommenen Messreihe kein eindeutiges Plateau der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten erhalten wurde, wurde die Mobilität des 1:3-Komplexes anhand der Kurvenanpassung bestimmt.

Tabelle 5.3: Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komplexierung von U(VI) mit freiem Oxalat bei $I = 0,15 \text{ M}$ und 23 °C mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ der vorliegenden Arbeit, vergleichend zu aktueller Literatur von Petit et al. [80] bei 25°C in 0,1 mM NH_4Cl .

Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$
	vorliegende Arbeit	[80]
UO_2^{2+}	3,30	$3,81 \pm 2\%$
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})]$	0*	0*
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})_2]^{2-}$	-2,30	$-0,9 \pm 0,1$
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})_3]^{4-}$	-3,50	$-3,40 \pm 0,9$

* Dieser Wert wird als 0 angenommen, da ein neutraler Komplex vorliegt.

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die Mobilitäten des freien Uranyls und des 1:2-Komplexes

durch Petit et al. höher eingeschätzt wurden, als in der vorliegenden Arbeit. Die Abweichung $\mu(\text{UO}_2^{2+})$ scheint den unterschiedlichen Messbedingungen, wie Hintergrundelektrolyt und Ionenstärke geschuldet zu sein. Die entsprechenden Einflüsse auf die Mobilität freier Actinide sind unter Kapitel 5.2 vorgestellt worden. Der Wert für die Mobilität des 1:2-Komplexes von Petit et al. scheint nicht plausibel bei Betrachten der Ladung von -2, vergleichend zu der Mobilität des 1:3-Komplexes mit einer Ladung von -4. Die Mobilität des 1:3-Komplexes ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Eine mögliche Beeinträchtigung der experimentellen Werte von Petit et al. [80] kann durch das verwendete Chlorid-Medium verursacht worden sein, da U(VI) Chloro-Komplexe bilden kann. Zudem wurde die Präparation der Proben mittels zwei unterschiedlichen Herangehensweisen durchgeführt, wodurch die Fehlerquellen unterschiedlich sind. Bei der vorliegenden Arbeit wurden die BGEs durch eine 1 mM Oxalsäure-Stammlösung hergestellt. Hierbei wurde der pH-Wert variiert, wodurch die Konzentration des Oxalats verändert wurde. Petit et al. hingegen variierte die Einwaage der Oxalsäure und brachte alle Lösungen auf einen fixen pH-Wert von 3,5.

Die Komplexbildungskonstanten β_i der vorliegenden Arbeit können Tabelle 5.4 entnommen werden. Die angegebenen Fehler $\Delta\beta_i$ wurden Origin 7.5 während des jeweiligen Kurvenanpassungsprozesses entnommen.

Tabelle 5.4: Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Oxalat bei $I = 0,15 \text{ M}$ bei 23°C und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.

Spezies	β_i	$\Delta\beta_i$	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})]$	$1,52 \times 10^6$	$1,33 \times 10^5$	$6,18 \pm 0,04$	$7,14 \pm 0,04$
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})_2]^{2-}$	$3,93 \times 10^{10}$	$4,09 \times 10^9$	$10,60 \pm 0,05$	$11,55 \pm 0,05$
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})_3]^{4-}$	$2,41 \times 10^{13}$	$3,44 \times 10^{12}$	$13,38 \pm 0,06$	$13,38 \pm 0,06$

Zusammenfassend für das U(VI)-Oxalat-System ist zu sagen, dass es möglich war, drei Komplexbildungskonstanten zu bestimmen, ganz im Gegensatz zu Borkowski et al. [105], dessen maximaler Komplexierungsgrad bei 2 lag. Ein Vergleich der Literaturwerte der Nuklearen Energie Behörde NEA [73], mit $\log \beta_1^0 = 7,13 \pm 0,16$, $\log \beta_2^0 = 11,65 \pm 0,15$ und $\log \beta_3^0 = 13,8 \pm 1,5$ zeigt, dass die Werte in der gleichen Größenordnung liegen. Tendenziell sind die Komplexbildungskonstanten der vorliegenden Arbeit geringer. Der Vergleich mit Petit et al. [80], $\log \beta_1^0 = 6,93 \pm 0,05$, $\log \beta_2^0 = 11,92 \pm 0,43$, $\log \beta_3^0 = 15,11 \pm 0,12$ zeigt, dass die Komplexbildungskonstanten der 1:1- und 1:2-Komplexe mit denen der vorliegenden Arbeit übereinstimmen. Die Komplexbildungskonstante des 1:3 von [80] weicht von dem der vorliegenden Arbeit ab. Ein möglicher Grund für die Abweichung kann zum Beispiel an den unterschiedlichen Probenmedien liegen, wie zuvor schon bei den Mobilitäten, erwähnt.

5.3.4 Komplexbildung von Uranyl mit Malonat: Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung des Malonat-Systems ist mit der des Oxalats zu vergleichen. Auch hier wurden die vorliegenden Ligandenspezies mittels des Dissoziationsgrads berechnet. Die verwendeten pks-Werte sind Tabelle 5.2 zu entnehmen. Diese wurden mittels Davies-Gleichung auf eine Ionenstärke von 0,15 M angepasst. Im Gegensatz zu dem Oxalat-System wird hier eine maximale Komplexbildung von zwei Malonat-Liganden, entsprechend der Datenbank des NIST [108] angenommen. Die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} entsprechend des pH-Wertes und der vorliegenden freien Malonat-Konzentration sind im Anhang unter B.3 zu finden. Auch hier können Bedingungen für die Funktion der Kurvenanpassung festgesetzt werden. In Kapitel 5.3.3 wurden die Trends der Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i und der Komplexbildungskonstanten β_i für das Auftreten von drei Spezies vorgestellt. Für die Komplexbildung von U(VI) mit Malonat werden nur zwei Komplexe angenommen, aber der Trend bleibt derselbe, mit

$$\beta([\text{UO}_2(\text{Mal})]) < \beta([\text{UO}_2(\text{Mal})_2]^{2-})$$

$$\text{und } \mu(\text{UO}_2^{2+}) > \mu([\text{UO}_2(\text{Mal})]) > \mu([\text{UO}_2(\text{Mal})_2]^{2-}).$$

Abbildung 5.3 zeigt die entsprechende Graphik der experimentellen Werte mitsamt der verwendeten Kurvenanpassung. Auch hier wurde das Programm Origin 7.5 verwendet. Die allgemeine Funktion der Kurvenanpassung ist im Anhang unter Formel C.3 zu finden.

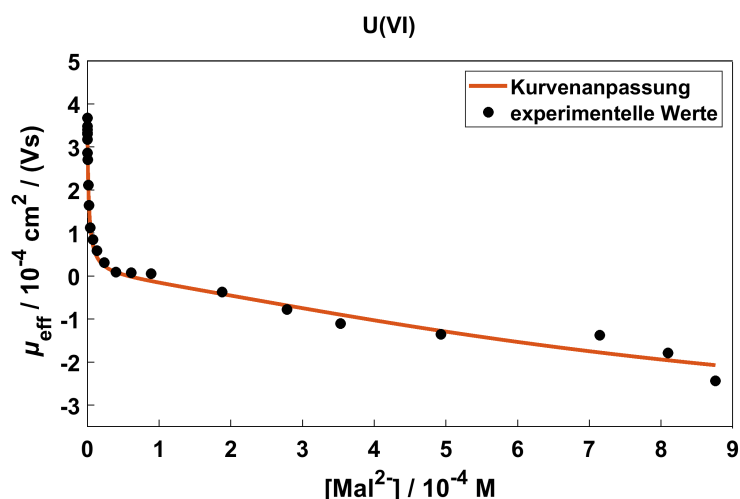


Abbildung 5.3: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Malonat-Systems in Abhängigkeit der freien Malonatkonzentration in 0,15 M NaClO_4 bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,98864$).

5.3 Komplexierungen von U(VI) mit kleinen Dicarbonsäuren

Es ist zu sehen, dass die experimentellen Werte, durch die Annahme eines 1:1- und 1:2-Komplexes, zufriedenstellend mittels einer Kurvenanpassung beschrieben werden können. Es war möglich die elektrophetischen Mobilitäten μ_i und die Komplexbildungskonstanten β_i für zwei U(VI)-Malonat-Komplexe zu erhalten, siehe Tabelle 5.5 und 5.6. Da die Mobilität der auftretenden Uranylspezies während des Anpassungsprozesses festgehalten wurde, wird der Fehler dieser auch hier auf $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ festgelegt. Die angegebenen Fehler $\Delta\beta_i$ wurden Origin 7.5 während des jeweiligen Kurvenanpassungsprozesses entnommen.

Tabelle 5.5: Elektrophetische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komplexierung von U(VI) mit freiem Malonat bei $I = 0,15 \text{ M}$ und $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$
UO_2^{2+}	3,50
$[\text{UO}_2(\text{Mal})]$	0*
$[\text{UO}_2(\text{Mal})_2]^{2-}$	-3,30

* Dieser Wert wird als 0 angenommen, da ein neutraler Komplex vorliegt.

Da zu den erhaltenen Mobilitäten keine Literatur bekannt ist, kann diese nicht damit verglichen werden. Jedoch ist zu sehen, dass die Mobilitäten der jeweiligen Spezies dem erwarteten Trend entsprechen.

Tabelle 5.6: Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Malonat bei $I = 0,15 \text{ M}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.

Spezies	β_i	$\Delta\beta_i$	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$
$[\text{UO}_2(\text{Mal})]$	$4,61 \times 10^5$	$5,48 \times 10^4$	$5,66 \pm 0,05$	$6,62 \pm 0,05$
$[\text{UO}_2(\text{Mal})_2]^{2-}$	$6,34 \times 10^8$	$9,66 \times 10^7$	$8,80 \pm 0,07$	$9,76 \pm 0,07$

Es war somit möglich, zwei Komplexbildungskonstanten für das U(VI)-Malonat-System zu ermitteln, entsprechend eines 1:1- und 1:2-Komplexes, entgegen der Annahme von Rao et al. [107], welcher eine Komplexierung von drei Liganden beschrieb. Die Werte der ermittelten Komplexbildungskonstanten entsprechen dem erwarteten Trend. Die Datenbank des nationalen Instituts für Standards und Technologie NIST [108] zeigt Komplexbildungskonstanten von $\log \beta_1^0 = 6,56$ und $\log \beta_2^0 = 10,36$. Die Komplexbildungskonstante β_1 liegt in der gleichen Größenordnung, wie die der

Literatur. Bei β_2 ist eine minimale Abweichung zu sehen. Die Literatur gibt keine Fehler an.

5.3.5 Komplexbildung von Uranyl mit Succinat: Ergebnisse und Diskussion

Die Messreihe des Succinatsystems wurde analog zu Malonat und Oxalat ausgewertet. Die Konzentrationen der Ligandenspezies wurden anhand des Dissoziationsgrads berechnet. Die pKs-Werte sind in Tabelle 5.2 zu finden, wobei diese auch hier mittels Davies-Gleichung auf eine Ionenstärke von 0,15 M angepasst wurden. Es wird eine maximale Komplexbildung von zwei Succinat-Liganden angenommen, wodurch der gleiche Trend wie bei der Malonat-Komplexbildung zu erwarten ist. Die Literatur zeigt, dass jeweils nur von einem 1:1-Komplex bezüglich der Komplexbildung von U(VI) mit Succinat bestätigt werden konnte. Die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} in Abhängigkeit des pH-Wertes sind im Anhang unter B.1 zu finden. Diese zeigen, dass die zuletzt gemessene effektive elektrophoretische Mobilität negativ ist. Sofern die maximale Komplexbildung einem 1:1-Komplex entsprechen würde, würde ein neutraler Komplex vorliegen, dessen Mobilität $\mu([\text{UO}_2\text{Succ}]) = 0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ist. Dementsprechend, kann davon ausgegangen werden, dass eine weitere Komplexbildung stattgefunden hat. Abbildung 5.4 zeigt die Auftragung der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} gegen die freie Succinat-Konzentration mitsamt der entsprechenden Kurvenanpassung. Die verwendete Funktion der Kurvenanpassung ist unter Formel C.3 zu finden.

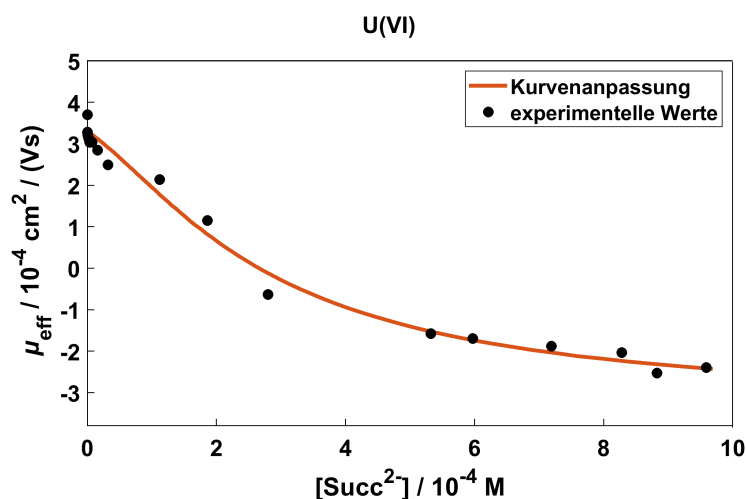


Abbildung 5.4: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Succinat-Systems in Abhängigkeit der freien Succinatkonzentration in 0,15 M NaClO_4 bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,9886$).

Die Graphik zeigt, dass die experimentellen Werte mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2=0,989$ über

5.3 Komplexierungen von U(VI) mit kleinen Dicarbonsäuren

die Kurvenanpassung beschrieben werden können. Die verwendeten Parameter der elektrophoretischen Mobilität jeder Spezies μ_i und die Komplexbildungskonstanten sind jeweils unter Tabelle 5.7 und 5.8 zu finden. Da die Mobilität der auftretenden Uranylspezies während des Anpassungsprozesses festgehalten wurde, wird der Fehler dieser auf $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ festgelegt. Die angegebenen Fehler $\Delta\beta_i$ wurden Origin 7.5 während des jeweiligen Kurvenanpassungsprozesses entnommen.

Sowohl die Werte der elektrophoretischen Mobilitäten, als auch die Komplexbildungskonstanten zeigen den hier erwarteten Trend. Die Mobilitäten können aufgrund von mangelnder Literatur nicht mit jener verglichen werden.

Tabelle 5.7: Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komplexierung von U(VI) mit freiem Succinat bei $I = 0,15 \text{ M}$ und 25°C mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
UO_2^{2+}	3,30
$[\text{UO}_2(\text{Succ})]$	0*
$[\text{UO}_2(\text{Succ})_2]^{2-}$	-3,50

* Dieser Wert wird als 0 angenommen, da ein neutraler Komplex vorliegt.

Tabelle 5.8: Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Succinat bei $I = 0,15 \text{ M}$ bei 25°C und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.

Spezies	β_i	$\Delta\beta_i$	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$
$[\text{UO}_2(\text{Succ})]$	$3,23 \times 10^3$	$8,59 \times 10^2$	$3,51 \pm 0,12$	$4,46 \pm 0,12$
$[\text{UO}_2(\text{Succ})_2]^{2-}$	$1,33 \times 10^7$	$1,52 \times 10^6$	$7,12 \pm 0,05$	$8,08 \pm 0,05$

Der Datenbank des nationalen Instituts für Standards und Technologie NIST [108] ist zu entnehmen, dass bis zu dem jetzigen Zeitpunkt nur 1:1-Komplexe hin blickend auf freies Succinat angenommen wurden. Diese zeigt eine Komplexbildungskonstante von $\log \beta^0([\text{UO}_2\text{Succ}]) = 4,41$. Der Wert bestätigt die Komplexbildungskonstante des 1:1-Komplexes der vorliegenden Arbeit.

Die Annahme eines 1:2 Komplexes scheint sinnvoll, da die zuletzt gemessenen elektrophoretische Mobilität stark negativ ist und die elektrophoretische Mobilität eines 1:1-Komplexes bei $0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ liegen würde. Auch die Annahme eines Mischkomplexes aus Succ^{2-} und HSucc^- wäre möglich. Sofern hier von einem 1:1:1-Komplex, nämlich $[\text{UO}_2\text{HSuccSucc}]^-$, ausgegangen wird, wäre jedoch die zuletzt gemessene Mobilität zu negativ für einen einfach negativen Komplex. Da die vorliegende

Arbeit eine Variation des pH-Wertes einsetzte, um die Ligandenkonzentration zu variieren, sind zu wenige Punkte innerhalb des Bereichs aufgenommen worden, in dem hauptsächlich HSucc⁻ auftritt. Um die Komplexbildung des Hydrogensuccinats mit U(VI) untersuchen zu wollen, könnten ähnliche Experimente, wie bei Sladkov et al. [112] durchgeführt werden. Dabei wird die Hydrogensuccinatkonzentration anhand der Einwaage von Bernsteinsäure variiert. Der pH-Wert wird dabei auf 2 eingestellt, sodass vorrangig Hydrogensuccinat innerhalb des BGEs zu finden ist. Dies eröffnet die Möglichkeit, diese Komplexe näher zu betrachten und zu untersuchen. Der Mischkomplex [UO₂HSuccSucc]⁻ könnte auch auf diese Art und Weise betrachtet werden, wobei die verwendete Formel der Komplexbildungskonstantenbestimmung durch Succ²⁻ und HSucc⁻ ausgedrückt werden müsste.

5.3.6 Vergleich der Ergebnisse

Um die erhaltenen Parameter der Komplexbildungskonstanten β_i und elektrophoretischen Mobilitäten μ_i der drei Dicarbonsäuren miteinander vergleichen zu können, werden diese in Tabelle 5.9 entsprechend ihres Komplexierungsgrads einander gegenübergestellt.

Tabelle 5.9: Vergleich der ermittelten logarithmierten Komplexbildungskonstanten $\log \beta_i$ bei einer Ionenstärke von $I = 0,15$ M und bei unendlicher Verdünnung $\log \beta_i^0$ entsprechend ihres Komplexierungsgrads; Vergleich der ermittelten elektrophoretischen Mobilitäten μ_i der auftretenden Komplexspezies.

Ligand	Komplexierungsgrad	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$
Oxalat	1:1	$6,18 \pm 0,04$	$7,14 \pm 0,04$	0*
	1:2	$10,59 \pm 0,05$	$11,55 \pm 0,05$	-2,30
	1:3	$13,38 \pm 0,06$	$13,38 \pm 0,06$	-3,50
Malonat	1:1	$5,66 \pm 0,05$	$6,62 \pm 0,05$	0*
	1:2	$8,80 \pm 0,07$	$9,76 \pm 0,07$	-3,30
Succinat	1:1	$3,51 \pm 0,12$	$4,46 \pm 0,12$	0*
	1:2	$7,12 \pm 0,05$	$8,08 \pm 0,05$	-3,50

* Dieser Wert wird als 0 angenommen, da ein neutraler Komplex vorliegt.

Die drei Carbonsäuren unterscheiden sich in der Anzahl der Kohlenstoffgruppen ($-\text{CH}_2-$), wobei die Kettenlänge von Oxalat, über Malonat bis zum Succinat jeweils um eine Gruppe erweitert wird. Zuvor wurde gezeigt, dass der maximale Komplexierungsgrad der Dicarbonsäuren variiert. Es lässt

sich die Tendenz feststellen, dass je größer die Kettenlänge der Säuren ist, desto geringer ist der Grad der Komplexierung. Da das eingesetzte Uranyl zwei gebundene Sauerstoffe enthält ist die Bindung der Liganden nur in der äquatorial Ebene möglich [73]. Es wird angenommen, dass die Liganden bidentat an das Uranyl binden, sodass eine Ringbildung stattfindet. Je größer der gebildete U(VI)-Carbonsäurering ist, desto sperriger wird der entstehende Komplex und desto größer ist die sterische Hinderung für eine weitere Assoziation eines Liganden in der äquatorial Ebene [92]. Dies schlägt sich auch in den erhaltenen Komplexbildungskonstanten β_i nieder. Je größer der gebildete Ring ist, desto geringer sind die Komplexbildungskonstanten für den entsprechenden Komplezierungsgrad. Sofern die sterische Hinderung der Sauerstoffe des Uranyls und die Bildung des Kohlenstoffrings weniger Einfluss hätten, würden die Komplexbildungskonstanten abhängig der Kohlenstoffkettenlänge die umgekehrte Reihenfolge wiedergeben. Dies ist mit Einsetzen von Formel 5.9 für die Ligandenkonzentration in Formel 5.2 für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten zu erklären.

$$\beta_i = \frac{[\text{AnO}_2\text{L}_i]^{(2-2i)}}{[\text{AnO}_2^{2+}][c_{\text{total}} \left(\frac{10^{-\text{pks}_1} 10^{-\text{pks}_2}}{(10^{-\text{pH}})^2 + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pks}_1} + 10^{-\text{pks}_1} 10^{-\text{pks}_2}} \right)]^{2i-}}. \quad (5.13)$$

Je niedriger die pks-Werte der Liganden sind, desto größer ist die Konzentration an freiem Liganden bei niedrigen pH-Werten. Dies hat zur Folge, dass das Gleichgewicht der Komplexbildung auf die Seite der Edukte verschoben wird und somit die Komplexbildungskonstante geringer wird. Es ist somit zu erkennen, dass der Einfluss der sterischen Hinderung dem der Ligandenkonzentration entgegengesetzt ist.

Auch die elektrophoretischen Mobilitäten zeigen einen klaren Trend in Abhängigkeit der Größe der Dicarbonsäuren. Je Größer der Ligand ist, desto niedriger ist die elektrophoretische Mobilität des entsprechenden Komplezierungsgrads, wobei der Unterschied zwischen den Malonat- und Succinat-Parametern gering ausfällt. Der Trend ist mit dem theoretischen Hintergrund der Mobilität zu erklären. Sie setzt sich aus dem Verhältnis zwischen effektiver Ladung q_{eff} und effektivem Radius r_{eff} zusammen. Sofern der Komplex neutral vorliegt, ist eine elektrophoretische Mobilität von $0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ zu erwarten.

Da alle drei Komplexe mit einem Komplezierungsgrad von 2 besitzen die gleiche Ladung von -2, wird der Unterschied der elektrophoretischen Mobilitäten μ_i auf die Größe des entstandenen Komplexes zurückgeführt. Das bedeutet, dass je größer der entstehende Komplex ist, desto negativer wird die gemessene elektrophoretische Mobilität der Spezies aufgrund von Reibung innerhalb der Kapillare. Zu beachten ist, dass hier von einer Kationentrennung ausgegangen wird und der Trend des Quotienten nur dafür gilt.

Anhand der Komplexbildungskonstanten war es möglich, Speziationsdiagramme für jedes Liganden-U(VI)-System zu erstellen. Die prozentualen Anteile der jeweiligen Spezies sind in Abhängigkeit der

pH-Werte in Abbildung 5.5, 5.6 und 5.7 graphisch aufgetragen sind. Für die Speziationsdiagramme wurden nur die erhaltenen Komplexbildungskonstanten β_i verwendet. Ein oberflächlicher Vergleich der drei Abbildungen zeigt, dass sich der Beginn der Komplexierung des freien Uranyls bei den drei Liganden stark unterscheidet. Abbildung 5.5 stellt dar, dass bei einem pH-Wert von 1 die einfache Komplexierung des freien Uranyls durch freies Oxalat zu 50% abgeschlossen ist. Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen, dass der Beginn der Komplexierung zu einem 1:1-Komplex sowohl bei dem Malonat-, als auch bei dem Succinat-System zu höheren pH-Werten verschoben ist, wobei der Succinat-U(VI)-Komplex weiter zum neutralen pH-Bereich verschoben ist. Zudem sind die maximalen prozentualen Anteile der Uranyl-Liganden-Spezies stark unterschiedlich. Die prozentualen Anteile der Uranyl-Spezies hängen sowohl von der Konzentration des Uranyls, des freien deprotonierten Liganden, als auch den Komplexbildungskonstanten β_i ab, wodurch ein genauer Vergleich der drei Abbildungen nicht weiter durchgeführt werden kann.

5.3 Komplexierungen von U(VI) mit kleinen Dicarbonsäuren

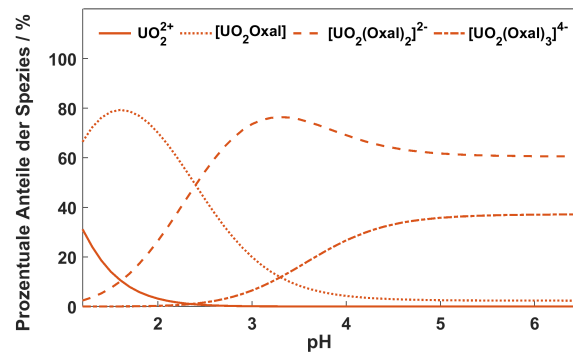


Abbildung 5.5: Auftragung der prozentualen Anteile vorliegender Uranylspezies gegen den pH-Wert während der Komplexierung von 5×10^{-7} M U(VI) durch freies Oxalat (1 mM Oxalsäure_{total}) bei 23°C und $I = 0,15$ M.

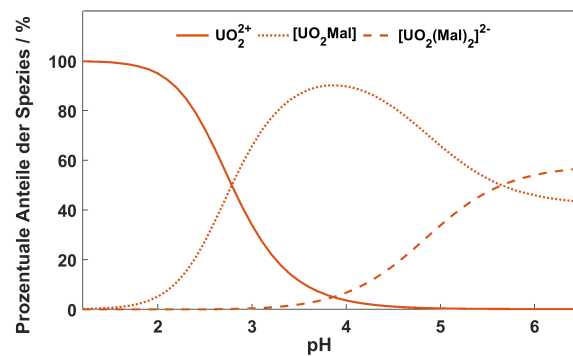


Abbildung 5.6: Auftragung der prozentualen Anteile vorliegender Uranylspezies gegen den pH-Wert während der Komplexierung von 2×10^{-7} M U(VI) durch freies Malonat (1 mM Malonsäure_{total}) bei 25°C und $I = 0,15$ M.

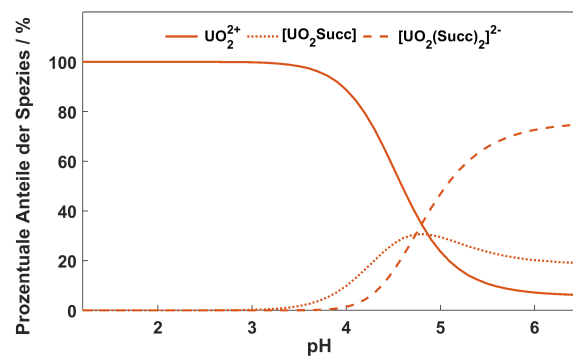


Abbildung 5.7: Auftragung der prozentualen Anteile vorliegender Uranylspezies gegen den pH-Wert während der Komplexierung von 2×10^{-7} M U(VI) durch freies Succinat (1 mM Bernsteinsäure_{total}) bei 25°C und $I = 0,15$ M.

5.4 Komplexbildung von Actiniden mit Oxalat

5.4.1 Einleitung

Das vorherige Kapitel zeigt den Einfluss der Kettenlänge des Liganden auf die Komplexbildungskonstanten. In diesem Kapitel soll der Einfluss der Oxidationszustände des Metalls bei konstantem Ligandensystem untersucht werden. Hierfür wurden die Actinide U(VI), Np(V) und Am(III) mittels Oxalsäure komplexiert. Da das Oxalsäuresystem mitsamt der pks-Werte zuvor vorgestellt wurde, wird hier auf das Unterkapitel 5.3.1 verwiesen. Um weitere Überschneidungen zu vermeiden, wird hier zudem nicht erneut auf das U(VI)-Oxalat-System bezüglich der zu findenden Literatur eingegangen.

Es war Borkowski et al. [105] möglich, das System von Actiniden mit Oxalat umfassend zu untersuchen. Hierbei wurde der Einfluss einer hohen Ionenstärke auf die Komplexierung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion analysiert. Als Hintergrundelektrolyt wurden Ionenstärken von 0,1-5,0 M NaCl bei 25°C verwendet. Für eine Ionenstärke von $I=0,3$ M konnte nur eine Np(V)-Oxalat-Spezies gefunden werden, mit der Komplexbildungskonstante $\log\beta_1 = 3,62 \pm 0,03$. Für eine Ionenstärke von $I=2,0$ M konnten zwei Komplexe, 1:1 und 1:2, gefunden werden $\log\beta_1 = 3,89 \pm 0,02$ und $\log\beta_2 = 6,96 \pm 0,10$.

Für Am(III) konnten durch [105] zwei Komplexe identifiziert werden, der 1:1- und 1:2-Komplex. Die Komplexbildungskonstanten entsprechen $\log\beta_1^{0,3} = 4,53 \pm 0,01$ und $\log\beta_2^{0,3} = 8,22 \pm 0,02$ bei einer Ionenstärke von $I=0,3$ M bzw. $\log\beta_1^{2,0} = 4,40 \pm 0,04$ und $\log\beta_2^{2,0} = 8,22 \pm 0,03$ bei einer Ionenstärke von $I=2,0$ M. Für den 1:1-Komplex konnte bezüglich der Komplexbildungskonstanten ein Anstieg in folgender Reihenfolge gefunden werden $\text{NpO}_2^+ < \text{Am}^{3+} < \text{UO}_2^{2+}$.

Brunel et al. [106] untersuchte die Komplexierung von Am(III), Np(V) und U(VI) in 0,1 M NaClO_4 bei variierenden Temperaturen von 15-55°C mittels CE-ICP-MS. Innerhalb der Veröffentlichung wurden keine Mobilitäten angegeben, sodass ein Vergleich dieser nicht möglich ist. Die Komplexbildungskonstanten von U(VI) wurden zuvor vorgestellt. Die Werte für Am(III) wurden mittels SIT auf eine unendliche Verdünnung gerechnet und entsprechen $\log\beta_1^0 = 6,30 \pm 0,15$, $\log\beta_2^0 = 10,41 \pm 0,14$ und $\log\beta_3^0 = 12,80 \pm 0,18$. Es wird ein maximaler Komplexierungsgrad von 1:3 angenommen. Für Np(V) wird ein maximaler Komplexierungsgrad von 1:2 angenommen, mit den Komplexbildungskonstanten $\log\beta_1^0 = 4,06 \pm 0,09$ und $\log\beta_2^0 = 5,76 \pm 0,40$. Für das Np(V)-Oxalat-System können einige Literaturstellen gefunden werden. Inoue und Tochiyama [114] war es möglich, zwei Komplexe, 1:1 und 1:2, zu identifizieren. Es wurde die Flüssig-Flüssig-Extraktion bei einer Ionenstärke von $I=1,0$ M in NaCl bei 25°C verwendet. Erhalten wurden die beiden Komplexbildungskonstanten $\log\beta_1 = 3,67 \pm 0,01$ und $\log\beta_2 = 6,29 \pm 0,10$.

Pokrovsky und Choppin [115] konnten den Einfluss von unterschiedlichen Carboxylaten auf Np(V) untersuchen. Es war hierbei möglich, eine Komplexbildungskonstante für den 1:1-Komplex des

Np(V)-Oxalats zu ermitteln. Jene wurde bei variierenden Ionenstärken, eingestellt mittels NaClO_4 , bei 25°C untersucht, sodass $\log\beta_1 = 3,40 \pm 0,04$ für $I = 0,1 \text{ M}$ erhalten werden konnte.

Auch hier wurden veröffentlichte Daten der Literatur durch die Nukleare Energie Behörde NEA [73] reevaluiert, sodass es möglich war einen gewichteten Mittelwert bei einer unendlichen Verdünnung zu erhalten. Die NEA gibt zwei mögliche Np(V)-Oxalat-Spezies an, hierbei handelt es sich um die 1:1- und 1:2-Komplexe mit den Komplexbildungskonstanten $\log\beta_1^0 = 3,9 \pm 0,1$ und $\log\beta_2^0 = 5,8 \pm 0,2$. Für das Am(III)-Oxalat-System stehen einige Literaturstellen zur Verfügung. Choppin und Chen [116] war es möglich zwei Komplexbildungskonstanten für das System mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion bei 25°C und einer Ionenstärke von $I = 1,1 \text{ M}$ in NaClO_4 zu ermitteln. Erhalten wurden dabei $\log\beta_1 = 4,64 \pm 0,10$ und $\log\beta_2 = 8,3 \pm 0,2$.

Durch Sekine [117] konnten drei Komplexbildungskonstanten mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion erhalten werden. Diese wurde bei einer Ionenstärke von $I = 1,0 \text{ M}$ und einer Temperatur von 25°C durchgeführt, sodass $\log\beta_1 = 4,63 \pm 0,08$, $\log\beta_2 = 8,35 \pm 0,09$ und $\log\beta_3 = 11,15 \pm 0,07$ ermittelt werden konnten. Ein Blick in die aktuelle Literatur zeigt, dass die Untersuchung von Am(III) und Oxalat nicht an Relevanz verloren hat.

Kim et al. [118] gelang es drei Komplexbildungskonstanten mittels UV-Vis-Spektroskopie nachzuweisen. Für die Analyse wurde eine Ionenstärke von $I = 0,1 \text{ M}$ mittels NaClO_4 bei 25°C eingestellt, sodass $\log\beta_1 = 5,34 \pm 0,05$, $\log\beta_2 = 9,14 \pm 0,18$ und $\log\beta_3 = 11,49 \pm 0,30$ erhalten wurde.

Für die Komplexbildungskonstanten des Am(III)-Oxalats wurden durch die Nukleare Energie Behörde NEA [73] gewichtete Mittelwerte der zur Verfügung stehenden Literatur bestimmt. Auch die NEA geht von einer maximalen Komplexierung von drei Oxalaten an Am(III) aus, sodass drei Komplexbildungskonstanten bei unendlicher Verdünnung berechnet werden konnten, $\log\beta_1^0 = 6,51 \pm 0,07$, $\log\beta_2^0 = 10,71 \pm 0,12$ und $\log\beta_3^0 = 13,1 \pm 1,0$.

Es ist an dieser Stelle wichtig zu erwähnen, dass die in diesem Kapitel vorgestellten Messreihen sich zu dem vorherigen Kapitel unterscheiden und nicht die Gleichen sind.

5.4.2 Experimentelles

Die Messreihen des Oxalat-Systems wurden anhand von BGEs mit einer Oxalsäure-Konzentration von 10 mM , hergestellt aus Oxalsäure-Dihydrat, durchgeführt. Im Gegensatz zu dem vorherigen Kapitel ist zu erkennen, dass hier die Konzentration des Oxalats zehnfach höher ist. Vor jeder Messreihe wurde eine Speziesberechnung mittels Visual MINTEQ [74] durchgeführt, um einen groben Überblick über eine mögliche Komplexbildung durch zur Verfügung stehende Literaturwerte zu erhalten. Da die Komplexierung des Np(V) bei einer niedrigeren Oxalsäure-Konzentration zu niedrig für eine Mobilitätsänderung innerhalb des gemessenen pH-Bereichs gewesen wäre, wurde hier die Konzentrationen angehoben.

Die Proben-BGEs entsprachen einem Volumen von 10 mL , deren pH-Wert anhand der Zugabe von

9,14 M HClO₄, 1 M NaOH und 12,5 M NaOH eingestellt wurde. Die Ionenstärke wurde mittels NaClO₄ × H₂O auf 0,14 M angepasst. Die genauen Einwaagen sind im Anhang unter B.4 zu finden. Die Kapillare wurde vor jeder Messung mit 200 µL BGE gespült. Dem BGE wurden 5 mL entnommen und jeweils 5 µL von Am(III), Np(V) und U(VI) hinzugefügt. Die Konzentrationen der Actinidstamm Lösungen betragen [Am(III)] = 3,16 × 10⁻⁵ M, [U(VI)] = 1,48 × 10⁻⁴ M und [Np(V)] = 5 × 10⁻⁵ M. Der resultierenden Probenlösungen wurden 200 µL entnommen und 1 µL 2-Brompropan hinzugegeben. Die Messungen mittels CE-ICP-MS wurden bei einer Kapillarenlänge von 76 cm, 25°C und einer Spannung von 10 kV durchgeführt.

5.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Wie zuvor unter Kapitel 5.3.3 beschrieben, wurde die Konzentration der vorliegenden Oxalsäure-Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes berechnet. Die genauen Einwaagen sowie Retentionszeiten und gemessene effektive elektrophoretische Mobilitäten sind im Anhang unter B.4 zu finden. Zudem können die gleichen Annahmen und Bedingungen bezüglich der Mobilitäten, als auch der Komplexbildungskonstanten dem vorherigen Kapitel entnommen werden. Die Literatur zeigt, dass Np(V) einem maximalen Komplexierungsgrad von zwei Oxalatliganden entspricht, im Gegensatz zu U(VI) und Am(III), deren maximaler Komplexierungsgrad laut Literatur bei drei liegen sollte. Für U(VI) konnte in vorherigem Kapitel ein maximaler Komplexierungsgrad von drei bestätigt werden.

Die resultierenden Auftragungen der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} und den ermittelten Kurvenanpassungen aller drei Actinide sind unter Abbildung 5.8 zu finden. Die Kurvenanpassung wurde mittels Origin 7.5 durchgeführt. Zu beachten ist hierbei, dass die Skala der y-Achse, entsprechend der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilität bei allen drei Actiniden unterschiedlich ist. Die für die Kurvenanpassung verwendeten Parameter der Komplexbildungskonstanten β_i und Mobilitäten μ_i der jeweilig auftretenden Spezies sind unter Tabelle 5.10 und 5.11 dargestellt. $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem jeweiligen Kurvenanpassungsprozess entnommen. Der Fehler der Mobilität wurde auf $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ festgesetzt, da die Mobilitäten jeweiliger Spezies während des Prozesses der Kurvenanpassung konstant gehalten wurden.

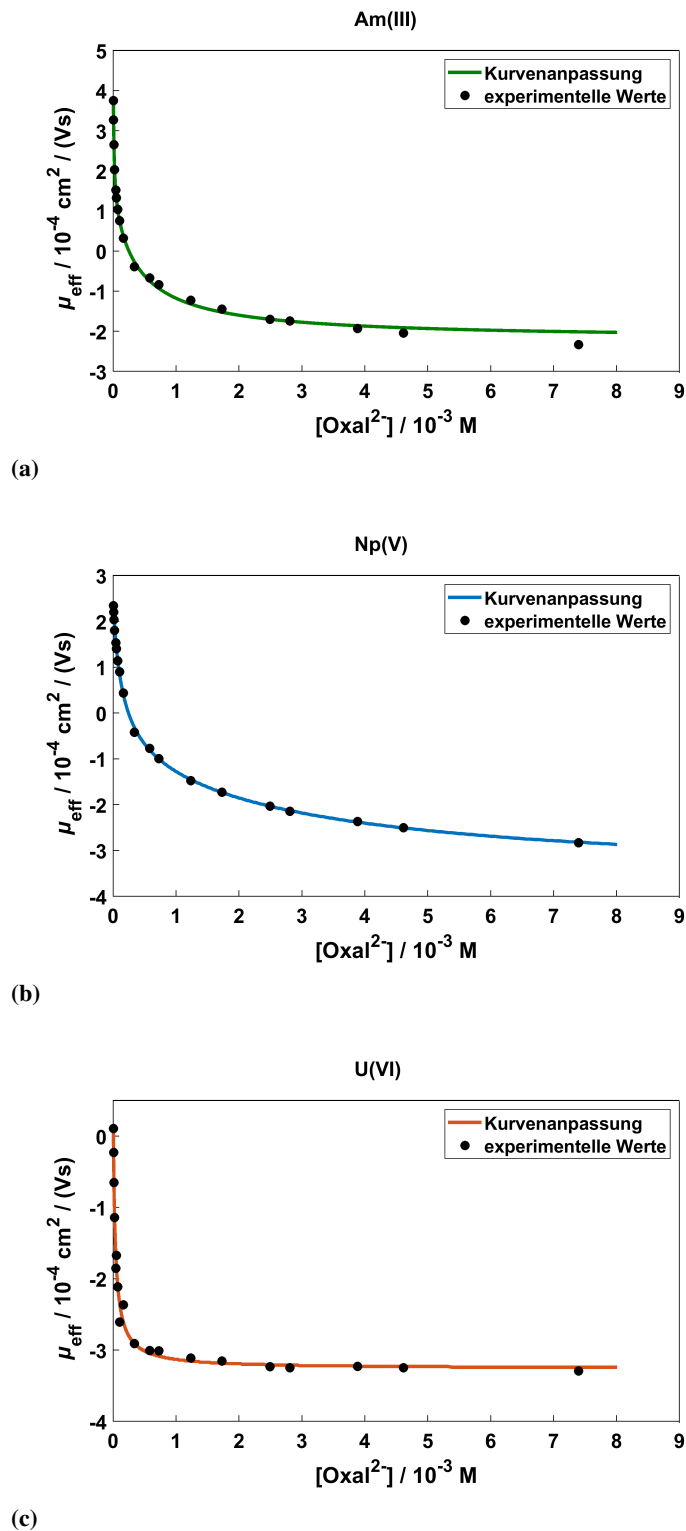


Abbildung 5.8: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Actiniden-Oxalat-Systems in Abhängigkeit der freien Oxalatkonzentration in 0,14 M NaClO_4 bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung. a) mit Am(III) (mit $R^2=0,99815$); b) mit Np(V) (mit $R^2=0,99957$); c) mit U(VI) (mit $R^2=0,99961$).

Tabelle 5.10: Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI), Np(V) und Am(III) mit freiem Oxalat bei $I = 0,14$ M bei 25°C und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.

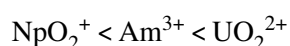
Spezies	β_i	$\Delta\beta_i$	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$
$[\text{Am}(\text{Oxal})]^{1+}$	$1,20 \times 10^5$	$1,31 \times 10^4$	$5,08 \pm 0,05$	$6,49 \pm 0,05$
$[\text{Am}(\text{Oxal})_2]^{1-}$	$2,67 \times 10^8$	$5,21 \times 10^7$	$8,43 \pm 0,08$	$10,30 \pm 0,08$
$[\text{NpO}_2(\text{Oxal})]^{1-}$	$7,60 \times 10^3$	$7,03 \times 10^2$	$3,88 \pm 0,04$	$4,35 \pm 0,04$
$[\text{NpO}_2(\text{Oxal})_2]^{3-}$	$2,31 \times 10^6$	$7,61 \times 10^5$	$6,36 \pm 0,14$	$6,36 \pm 0,14$
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})]$	$9,92 \times 10^5$	$9,77 \times 10^4$	$6,00 \pm 0,04$	$6,93 \pm 0,04$
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})_2]^{2-}$	$3,98 \times 10^{10}$	$2,66 \times 10^9$	$10,60 \pm 0,03$	$11,54 \pm 0,03$
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})_3]^{4-}$	$3,86 \times 10^{14}$	$3,67 \times 10^{13}$	$14,59 \pm 0,04$	$14,59 \pm 0,04$

Es war möglich, die experimentellen Werte mit Kurvenanpassungen zu beschreiben. Für Am(III) konnten die Komplexbildungskonstanten und Mobilitäten für den 1:1- und 1:2-Komplex bestimmt werden, jedoch wurde die Annahme eines 1:3-Komplexes verworfen. Anhand der hier gezeigten Daten kann das Auftreten eines 1:3-Komplexes nicht bestätigt werden. Ein Vergleich mit Brunel et al. [106], mit den Komplexbildungskonstanten $\log\beta_1^0 = 6,30 \pm 0,15$, $\log\beta_2^0 = 10,41 \pm 0,14$, zeigt, dass die in dieser Arbeit erhaltenen Parameter mit jener übereinstimmt, wobei die Literatur von einem maximalen Komplexierungsgrad von 1:3 ausgeht.

[106] zeigt zudem eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Komplexbildungskonstanten von U(VI) und Oxalat, mit den Komplexbildungskonstanten $\log\beta_1^0 = 6,96 \pm 0,16$, $\log\beta_2^0 = 11,51 \pm 0,15$ und $\log\beta_3^0 = 13,50 \pm 0,46$. Es wird ein maximaler Komplexierungsgrad von 1:3 angenommen.

Die Komplexierung von Np(V) durch Oxalat konnte durch die Annahme von zwei Komplexen, 1:1 und 1:2, anhand der Kurvenanpassung nachempfunden werden. Für Np(V) wird durch [106] ein maximaler Komplexierungsgrad von 1:2 angenommen, mit den Komplexbildungskonstanten $\log\beta_1^0 = 4,06 \pm 0,09$ und $\log\beta_2^0 = 5,76 \pm 0,40$. Auch hier wird eine gute Übereinstimmung mit der Literatur gefunden.

Die erhaltenen Komplexbildungskonstanten entsprechen einem klaren Trend. Dieser zeigt, dass die entsprechenden Komplexbildungskonstanten in folgender Reihenfolge ansteigen:



Dieser Trend ist nicht mit der formalen Ladung, sondern mit der effektiven Ladung zu erklären. Wie

zuvor unter Kapitel 5.1 beschrieben, entspricht die effektive Ladung der Actinyle nicht der formalen Ladung. Das Auftreten dieses Trends bei Oxalat-Systemen wurde durch Borkowski et al. [105] zuvor bei variierenden Ionenstärken untersucht und bestätigt. Es scheint, als hätte die sterische Hinderung der Actinylsauerstoffe keinen Einfluss auf die Komplexbildung von U(VI) mit Oxalat.

Tabelle 5.11: Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komplexbildung von U(VI), Np(V) und Am(III) mit freiem Oxalat bei $I = 0,14 \text{ M}$ und 25 °C mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Am^{3+}	5,68
$[\text{Am}(\text{Oxal})]^{1+}$	1,05
$[\text{Am}(\text{Oxal})_2]^{1-}$	-2,20
NpO_2^{2+}	2,45
$[\text{NpO}_2(\text{Oxal})]^{1-}$	-1,04
$[\text{NpO}_2(\text{Oxal})_2]^{3-}$	-3,65
UO_2^{2+}	3,20
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})]$	0*
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})_2]^{2-}$	-2,30
$[\text{UO}_2(\text{Oxal})_3]^{4-}$	-3,26

* Dieser Wert wird als 0 angenommen, da ein neutraler Komplex vorliegt.

Auch die Mobilitäten der auftretenden Actinid-Oxalat-1:1-Komplexe folgen einem klaren Trend. Hierbei sind die Mobilitäten entsprechend der Ladung des entstehenden Komplexes sortiert:

$$\mu([\text{Am}(\text{Oxal})]^{1+}) > \mu([\text{UO}_2(\text{Oxal})]) > \mu([\text{NpO}_2(\text{Oxal})]^{1-})$$

Auch die Mobilitäten der 1:2-Komplexe entsprechen diesem Trend. Jedoch fällt bei Betrachten der Mobilitäten auf, dass $\mu([\text{NpO}_2(\text{Oxal})_2]^{3-})$ stärker negativ im Vergleich zu $\mu([\text{UO}_2(\text{Oxal})_3]^{4-})$ zu sein scheint. Da die gemessene effektive elektrophoretische Mobilität im gemessenen Bereich der freien Oxalat-Konzentration kein Plateau erreicht hatte, wurde die Mobilität der 1:2-Spezies des Np(V) mittels der Kurvenanpassung ermittelt. Es ist möglich, dass hierbei eine Schwankung der zuletzt gemessenen Mobilität zu einem niedrigeren Wert geführt haben.

Da das U(VI)-Oxalat-System zwei Mal innerhalb dieser Arbeit untersucht wurde, sollen die Ergebnisse beider Messreihen kurz miteinander verglichen werden, siehe Tabelle 5.12. Die Unterschiede der zwei U(VI)-Messreihen waren Folgende:

Die Untersuchung in Kapitel 5.3.3 wurde bei einer totalen Oxalsäure-Konzentration von 1 mM durchgeführt. Die Ionenstärke wurde auf $I = 0,15$ M eingestellt. Die U(VI)-Konzentration entsprach 5×10^{-7} M. U(VI) wurde ohne weitere Actinidzusätze analysiert. Die Komplexbildung wurde bei einer Temperatur von 23°C durchgeführt.

In Kapitel 5.4 wurde das U(VI)-Oxalat-System im Gegensatz zu Kapitel 5.3.3 innerhalb eines Mischungssystems aus U(VI), Np(V) und Am(III) untersucht. Die Konzentration der eingewogenen Oxalsäure wurde eine Größenordnung angehoben, sie lag bei 10 mM. Die Ionenstärke wurde auf $I = 0,14$ M eingestellt, wobei der Einfluss von 0,01 M zu vernachlässigen ist. Trotzdem werden unter Tabelle 5.12 auch die Komplexbildungskonstanten bei unendlicher Verdünnung angegeben. Die U(VI)-Konzentration entsprach 1×10^{-7} M. Die Komplexbildung wurde bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt.

Tabelle 5.12: Vergleich der ermittelten logarithmierten Komplexbildungskonstanten $\log \beta_i$ des U(VI)-Oxalat-Systems bei einer Ionenstärke von $I = 0,15$ M bzw. $I = 0,14$ M, und bei unendlicher Verdünnung $\log \beta_i^0$ hinsichtlich ihres Komplexierungsgrads, entsprechend Kapitel 5.3.1 und 5.4; Vergleich der ermittelten elektrophoretischen Mobilitäten μ_i der auftretenden Komplexspezies, entsprechend Kapitel 5.3.1 und 5.4 mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Kapitel	T / °C	Komplexierungsgrad	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$
5.3.3	23	1:1	$6,18 \pm 0,04$	$7,14 \pm 0,04$	0*
		1:2	$10,59 \pm 0,05$	$11,55 \pm 0,05$	-2,30
		1:3	$13,38 \pm 0,06$	$13,38 \pm 0,06$	-3,50
5.4	25	1:1	$6,00 \pm 0,04$	$6,93 \pm 0,04$	0*
		1:2	$10,60 \pm 0,03$	$11,54, \pm 0,03$	-2,30
		1:3	$14,59 \pm 0,04$	$14,59 \pm 0,04$	-3,26

* Dieser Wert wird als 0 angenommen, da ein neutraler Komplex vorliegt.

Idealerweise würden die in Kapitel 5.4 erhaltenen Komplexbildungskonstanten und die ermittelten Mobilitäten der jeweiligen Spezies mit den Werten aus Kapitel 5.3.3 übereinstimmen. Tabelle 5.12 zeigt, dass die Komplexbildungskonstanten des 1:1-Komplexes bei beiden Messreihen nah beieinander liegen und der Literatur entsprechen. Die Komplexbildungskonstanten des 1:2-Komplexes liegen nahezu innerhalb des Fehlerbereichs der jeweilig anderen Messreihe. Es ist zu sehen, dass die Komplexbildungskonstanten des 1:3-Komplexes sich in einer Größenordnung unterscheiden. Auch der Blick in die Literatur zeigt, dass dort Schwankungen von $\beta_3^0 = 13,50 \pm 0,46$ in [106] bis hin zu

$\beta_3^0 = 15,11 \pm 0,12$ in [80] auftreten. Hier ist zu beachten, dass sowohl die obere Grenze als auch die untere Grenze der Literaturwerte mittels CE-ICP-MS bestimmt wurden. Die bestimmten Werte der vorliegenden Arbeit liegen innerhalb dieser beiden Literaturwerte. Da kein eindeutiger Trend der Komplexbildungskonstanten beider Messreihen im Vergleich miteinander zu erkennen ist, wird die Abweichung jener mit den Unterschieden der jeweiligen Messreihen erklärt. Tabelle 5.12 zeigt neben den Komplexbildungskonstanten die für den Fit verwendeten Mobilitäten. Die Mobilität des 1:1-Komplexes wird bei beiden Messreihen auf $0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ gesetzt, da ein neutraler Komplex vorliegt. Die Mobilitäten der beiden Messreihen für den 1:2-Komplex stimmen überein. Der Vergleich zwischen den Messreihen beider Kapitel zeigt im Hinblick auf die Mobilität des 1:3-Komplexes, dass die gemessene Mobilität von Kapitel 5.3.3 stärker negativ ist, als die in Kapitel 5.4. Es ist zu erwähnen, dass die ermittelte Mobilität aus Kapitel 5.4 der zuletzt Gemessenen entspricht, da sich dort bereits ein Plateau ausgebildet hat. Die Mobilität des 1:3-Komplexes innerhalb des Kapitels 5.3.3 wurde anhand der Kurvenanpassung ermittelt, da die Mobilitäten noch sanken und kein Plateau ausgebildet hatten. Schwankungen der zuletzt gemessenen Mobilitäten können so zu Abweichungen der durch die Kurvenanpassung erhaltenen Mobilitäten führen. Da sich die Methode zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität μ_i des 1:3-Komplexes bei beiden Kapiteln grundlegend unterscheidet, ergeben sich auch andere Fehlerquellen.

5.5 Komplexbildung von Uranyl mit Carbonat

5.5.1 Einleitung in das Carbonat-Komplexsystem

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Komplexbildung von U(VI) durch freies Carbonat. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass das U(VI)-Carbonat-System in einer großen Fülle studiert wurde. Als Analysemethoden wurden Löslichkeitsversuche sowie potentiometrische Titrations verwendet. Auch hier gilt wie zuvor, dass das System, hinsichtlich der Endlagerproblematik, unter umweltrelevanten Bedingungen verstanden werden soll. Der Carbonatligand besitzt zwei Protolysegrade, deren Werte im leicht sauren bis basischen Bereich liegen, mit $\text{pks}_1^0 = 6,354$ und $\text{pks}_2^0 = 10,329$ [119]. Zwei freie Sauerstoffe innerhalb des Liganden führen dazu, dass der Ligand bei vollständiger Deprotonierung bidentat an das Uranyl-Kation bindet [120]. Aufgrund der Größe des freien Uranyls und seiner Elektronenaffinität können Mehrfach-Komplexierungen durch Carbonat auftreten, sodass $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ als mögliche Komplexe anzunehmen sind.

Die Komplexbildungskonstante β_i kann für das freie Carbonat entsprechend Formel 5.14 formuliert werden, sodass eine Mehrfach-Komplexierung durch das Produkt der Komplexbildungskonstante K_i jedes assoziierten Carbonats, wie zuvor in Kapitel 5.1 beschrieben, ausgedrückt werden kann.

$$\beta_i = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_i]^{(2-2i)}}{[\text{UO}_2^{2+}][(\text{CO}_3)^{2-}]^i}. \quad (5.14)$$

Um einen Überblick über die vorhandene Literatur zu erhalten, wird im Folgenden eine Zusammenstellung dieser zu finden sein. Durch Meinrath und Kimura [121] konnten drei Komplexbildungskonstanten in 0,1 M NaClO_4 -haltiger Lösung bei 25°C gefunden werden. Es wurden Löslichkeitsexperimente mit radiochemischer Titration eingesetzt, sodass $\log\beta_1 = 9,23 \pm 0,04$, $\log\beta_2 = 15,38 \pm 0,17$ und $\log\beta_3 = 21,86 \pm 0,05$ bei $I = 0,1$ M erhalten werden konnten.

Leicht abweichende Werte wurden durch Kramer-Schnabel et al. [122] erhalten. Es wurden Komplexbildungskonstanten von $\log\beta_1 = 8,70$, $\log\beta_2 = 16,33$, und $\log\beta_3 = 23,92$ bei $I = 0,1$ M NaClO_4 und 25°C, ohne Angaben von Fehlern, bestimmt.

Grenthe et al. [123] zeigte die Veränderung der Komplexbildungskonstanten in Abhängigkeit der vorliegenden Ionenstärke. Die Löslichkeitsexperimente wurden in 0,5 und 3 M NaClO_4 -Lösung durchgeführt. Für eine Ionenstärke von $I = 0,5$ M konnten $\log\beta_1 = 8,3 \pm 0,1$, $\log\beta_2 = 15,36 \pm 0,15$ und $\log\beta_3 = 21,46 \pm 0,15$ erhalten werden. Bei einer Ionenstärke von 3 M blieb $\log\beta_1$ unverändert. Die fehlenden Komplexbildungskonstanten zeigten eine Veränderung bei $I = 3,0$ M, sodass $\log\beta_2 = 16,20 \pm 0,15$ und $\log\beta_3 = 22,61 \pm 0,15$ erhalten wurden.

Die Nukleare Energie Behörde NEA hat aufgrund von einer Vielzahl an Veröffentlichungen, eine Reevaluierung zu findender Literatur durchgeführt und gibt gewichtete Komplexbildungskonstanten

bei unendlicher Verdünnung und 25°C an. Die aktuellsten Werte sind unter [124] zu finden und entsprechen $\log\beta_1^0 = 9,94 \pm 0,03$, $\log\beta_2^0 = 16,61 \pm 0,09$ und $\log\beta_3^0 = 21,84 \pm 0,04$. Neben den drei einkernigen U(VI)-Komplexen sind in der Literatur auch mehrkernige Komplexe bezüglich U(VI) zu finden. Aufgrund des hohen Liganden-Überschusses in der vorliegenden Arbeit, wird davon ausgegangen, dass sich hinsichtlich des Uranyls nur einkernige Komplexe bilden können.

Im Gegensatz zu der Literatur wird in der vorliegenden Arbeit mit einer U(VI)-Konzentration im μM Bereich gearbeitet, wodurch ein Vergleich zu Umweltsystemen möglich ist. Die Ionenstärke wurde während der Versuchsreihen konstant auf 0,37 M eingestellt, um die Vergleichbarkeit mit Topin et al. [125], welcher das Np(V)-Carbonat-System untersuchte, zu erhalten. Zusätzlich soll in dieser Arbeit der Einfluss des Lösungsmittels auf die Komplexbildung von U(VI) durch freies Carbonat gezeigt werden. Dafür wurde vergleichend ein Natriumhaltiges und ein Lithiumhaltiges System untersucht. Das weitere Vorgehen soll nachfolgend beschrieben werden. Die Messreihen des Natrium-U(VI)-Carbonat-Systems wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von J. Lohmann [54] mit Unterstützung von S. Leidich aufgenommen. Die Proben wurden durch J. Lohmann präpariert. Die Auswertung der Daten wurde unabhängig voneinander durchgeführt. Die Messreihen des Lithium-U(VI)-Carbonat-Systems wurden mit Unterstützung von J. Lohmann präpariert.

5.5.2 Experimentelles

Zunächst wurden BGE-Lösungen mit einer Konzentration von 0,1 M Na_2CO_3 bzw. Li_2CO_3 und einem Volumen von 10 mL hergestellt. Der pH-Wert wurde mittels Zugabe von 9,14 M HClO_4 , 12,3 M HCl und 1 M NaOH variiert, sodass ein Bereich von 1,5 bis 11 eingestellt werden konnte. Es ist zu beachten, dass innerhalb des verwendeten pH-Bereichs eine Beeinflussung der Carbonat-Konzentration durch in der Luft enthaltenes CO_2 zu vernachlässigen ist. Um eine Stabilisierung des pH-Wertes zu erzielen, wurden Good-Puffer eingesetzt, deren Pufferbereiche in Tabelle 5.13 zu finden sind. Die Konzentration der Puffer lag bei 0,05 M. Die pH-Werte unter 4,6 konnten nicht mittels zusätzlichem Puffer stabilisiert werden, da die Gefahr einer Komplexbildung durch den Puffer mit U(VI) bestand. Es wurden sowohl Kationen-, als auch eine Anionentrennungen innerhalb dieser Messreihen durchgeführt. Für die Kationentrennung wurde Perchlorat als Gegenion verwendet. Das bedeutet, dass der verwendete U(VI)-Stamm in HClO_4 vorlag, HClO_4 zur Einstellung des pH-Wertes und $\text{NaClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ zur Ionenstärkeanpassung verwendet wurde. Auf die allgemeine Theorie der Anionentrennung wurde zuvor in Kapitel 2.1.2 eingegangen. Daraus ist zu entnehmen, dass TTAB als EOF-Modifizierer eingesetzt werden kann. Die Konzentration an TTAB betrug 2 mM. Das Kation des TTABs bildet schwerlösliche Komplexe mit Perchlorat [125]. Um ein Verstopfen der Kapillare zu verhindern, wurde hier Chlorid als Gegenion verwendet. Dementsprechend wurde ein U(VI)-Stamm in HCl verwendet. Der pH-Wert und die Ionenstärke wurden mit HCl bzw. NaCl eingestellt. Allgemein kann also gesagt werden, dass sich für eine Kationentrennung Perchlorat

als Gegenion eignet. Im Gegensatz dazu wird Chlorid bei der Anionentrennung (mit TTAB) als Gegenion verwendet. Die Ionenstärke aller BGEs entsprach 0,37 M. Die genauen Einwaagen hier beschriebener Messreihen sind im Anhang unter B.5 und B.7 zu finden.

Tabelle 5.13: Verwendete Good-Puffer, entsprechende Pufferbereiche und pks-Werte bei 25°C.[126]

Puffer	Pufferbereich	pks
2-(N-Morpholino)-ethansulfonsäure MES	5,5-6,7	6,10
2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure HEPES	6,8-8,2	7,48
N-Cyclohexyl-2-aminoethansulfonsäure CHES	8,3-9,7	9,50

200 μL des BGE wurden entnommen und zum Spülen der Kapillare verwendet. Einem Volumen von 5 mL der BGE-Lösungen wurden 5 μL eines $1,98 \times 10^{-4}$ M U(VI)-Stammes in 0,1 M HClO_4 bzw. 0,1 M HCl hinzugefügt. Die Herstellung des Stammes ist unter Kapitel 3 zu finden. Um den pH-Wert der Actinid-Lösung an den Hintergrundelektrolyten anzupassen wurde 1 M NaOH verwendet. 200 μL dieser Probenlösungen wurden 0,5 μL Iodethan als EOF-Marker hinzugefügt. Die CE-ICP-MS-Messungen wurden bei einer Kapillarenlänge von 76 cm mit einer Spannung von 10 kV bzw. -10 kV durchgeführt.

5.5.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Konzentration des freien Carbonats wurde mittels des Dissoziationsgrades berechnet. Unter Anhang C.1 sind die verwendeten Formeln zu finden. c_{total} gibt dabei die Konzentration des eingewogenen Carbonats an. Die pKs-Werte wurden von einer unendlichen Verdünnung auf $I = 0,37$ M mittels Davies-Gleichung, Formel 5.10, umgerechnet.

Natrium-Uranyl-Carbonat-System

Zunächst soll das Natrium-U(VI)-Carbonat-System vorgestellt werden. Die Auswertung wird anhand von zwei unterschiedlichen Annahmen der Komplexbildung von U(VI) durch freies Carbonat durchgeführt. Anfangs wird davon ausgegangen, dass eine Assoziation von drei Carbonatliganden stattfindet. Die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} in Abhängigkeit ihres pH-Werts und der freien Carbonatkonzentration sind im Anhang unter Tabelle B.6 zu finden.

Annahme 1

Die verwendete Funktion der Kurvenanpassung ist entsprechend des U(VI)-Oxalat-Systems aufgebaut, siehe Gleichung C.2 im Anhang. Zunächst können hier, wie zuvor für alle anderen Systeme, Trends für Mobilitäten und Komplexbildungskonstanten festgelegt werden. Die Erklärung dahinter ist analog zum U(VI)-Oxalat-System, siehe Kapitel 5.3.3:

$$\mu(\text{UO}_2^{2+}) > \mu([\text{UO}_2(\text{CO}_3)]) = 0 > \mu([\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}) > \mu([\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}).$$

$$\beta([\text{UO}_2(\text{CO}_3)]) < \beta([\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}) < \beta([\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}).$$

Mittels der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} wurden Parameter der Kurvenanpassung für das System erhalten, welche in Tabelle 5.14 und 5.15 vorgestellt werden. Die Kurvenfunktion ist in Abbildung 5.9 graphisch aufgetragen. Dieser ist zu entnehmen, dass die experimentellen Werte gut über die Kurvenanpassung beschrieben werden können.

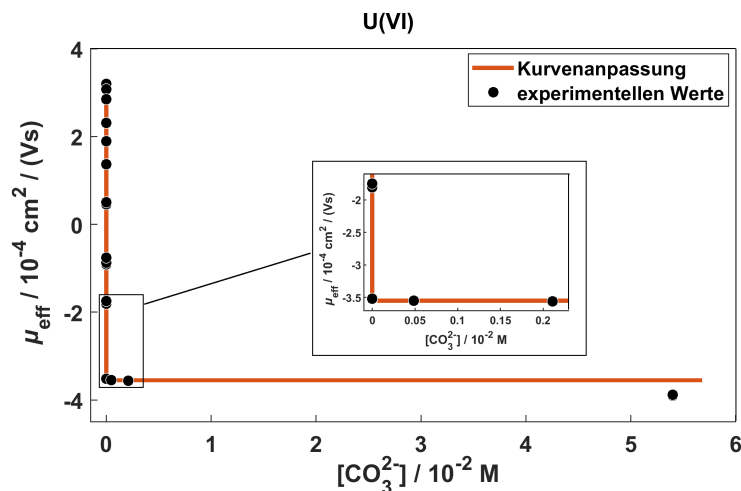


Abbildung 5.9: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Carbonat-Systems in Abhängigkeit der freien Carbonatkonzentration in 0,37 M NaClO₄ bzw. NaCl bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,99884$); Annahme auftretende Komplexe: 1:1, 1:2, 1:3.

Bei Betrachtung der Mobilitäten μ_i in Tabelle 5.14 ist zu sehen, dass sich alle Mobilitäten entsprechend des Trends verhalten. Der Fehler $\Delta\mu_i$ wird auf $\pm 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ gesetzt, da die Mobilitäten der Spezies während des Prozesses der Kurvenanpassung festgehalten wurden. Aufgrund der hoch negativen Ladung des 1:2-Komplexes und 1:3-Komplexes, sollten beide Mobilitäten

stark negativ sein. Zudem sollte ein großer Unterschied zwischen diesen beiden Mobilitäten bestehen, da sie sich in der effektiven Ladung um -2 unterscheiden. Es ist jedoch zu sehen, dass beide Kurvenparameter μ_i des 1:2- und 1:3-Komplexes nahe beieinander liegen. Topin et al. [125] zeigt am Beispiel des Np(V)-Carbonat-Komplexsystems ein ähnliches Verhalten und begründet dieses mit einer möglichen Bildung eines Na-Np(V)-Carbonat-Komplexes $[\text{NaNpO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ als vierte Spezies, sodass die zuletzt gemessenen elektrophoretische Mobilität der nicht berücksichtigten Spezies entspricht.

Tabelle 5.14: Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komplexierung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37 \text{ M}$ unter Annahme 1 mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
UO_2^{2+}	3,21
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]$	0
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	-2,70
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	-3,55

* Dieser Wert wird als 0 angenommen, da ein neutraler Komplex vorliegt.

Tabelle 5.15: Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37 \text{ M}$ unter Annahme 1 und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.

Spezies	β_i	$\Delta\beta_i$	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]$	$5,17 \times 10^8$	$1,08 \times 10^8$	$8,71 \pm 0,09$	$9,80 \pm 0,09$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	$3,67 \times 10^{16}$	$2,27 \times 10^{16}$	$16,57 \pm 0,27$	$17,65 \pm 0,27$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	$2,49 \times 10^{24}$	$1,72 \times 10^{24}$	$24,39 \pm 0,3$	$24,39 \pm 0,30$

Es wurden drei Komplexbildungskonstanten bestimmt, deren Werte den zuvor erwähnten Trend zeigen. Die Komplexbildungskonstanten des 1:1- und 1:2-Komplexes entsprechen den Werten der Nuklearen Energie Behörde NEA [124], mit den Komplexbildungskonstanten $\log \beta_1^0 = 9,94 \pm 0,03$ und $\log \beta_2^0 = 16,61 \pm 0,09$. Der 1:3-Komplex scheint in der vorliegenden Arbeit um mehrere Größenordnungen höher zu sein, die Literatur gibt hier einen Wert von $\log \beta_3^0 = 21,84 \pm 0,04$ an.

Dies zeigt, dass die Annahme von Topin et al. [125] nicht unbegründet ist und eine weitere Spezies mit einer höheren Komplexbildungskonstante auftreten könnte, wodurch die Komplexbildungskonstante bei Annahme 1 überbestimmt worden wäre. Dementsprechend wurden nachfolgend nicht

nur $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ als potentielle Spezies in die Kurvenfunktion eingefügt, sondern auch $[\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$.

Annahme 2

Aufgrund der zusätzlichen Spezies muss die Gleichung der Bindungsisotherme um die Konzentration der enthaltenen Natriumionen erweitert werden. Die verwendete Formel ist im Anhang unter C.5 zu finden. Es wurde eine Konzentration an $[\text{Na}^+]$ von 0,28 M berechnet und für die Kurvenanpassung verwendet. Die vierte Spezies reiht sich aufgrund ihrer Ladung in den Trend der Mobilität zwischen die 1:2- und 1:3-Spezies. Wenn angenommen wird, dass sich zunächst der 1:3-Komplex bildet und daraufhin die Assoziation des Natriumions auftritt, wird sich dessen Komplexbildungskonstante $\beta_{3-\text{Na}}$ nach dem 1:3-Komplex einordnen. Die Kurvenanpassung ist in Abbildung 5.10 graphisch aufgetragen.

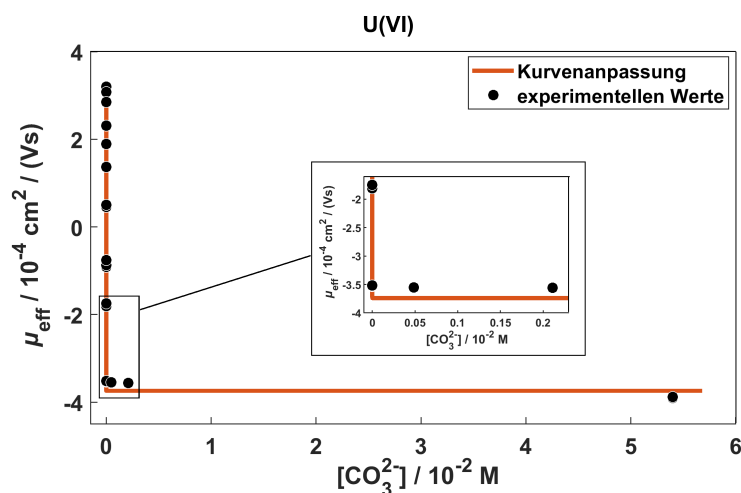


Abbildung 5.10: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Carbonatsystems in Abhängigkeit der freien Carbonatkonzentration in 0,37 M NaClO_4 bzw. NaCl bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,97041$); Annahme auftretende Komplexe: 1:1, 1:2, 1:3, Na:1:3.

Auch hier ist zu sehen, dass die Kurvenanpassung die experimentelle Werte in befriedigendem Maße widerspiegelt. Zuvor erwartete Trends bezüglich der Mobilitäten und der Komplexbildungskonstanten konnten bestätigt werden. Die ermittelten elektrophoretischen Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i sind in Tabelle 5.16 gezeigt. Der Fehler $\Delta\mu_i$ wird auch hier auf $\pm 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ gesetzt, da die Mobilitäten der Spezies während des Prozesses der Kurvenanpassung festgehalten wurden. Entsprechend der verwendeten Kurvenfunktion konnten vier Komplexbildungskonstanten

β_i bestimmt werden. Jene sind in Tabelle 5.17 zusammengestellt.

Tabelle 5.16: Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komplexierung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37$ M unter Annahme 2 mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
UO_2^{2+}	3,24
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]$	0*
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	-2,50
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	-5,30
$[\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$	-3,40

* Dieser Wert wird als 0 angenommen, da ein neutraler Komplex vorliegt.

Da Annahme 1 und Annahme 2 unterschiedliche Grundbedingungen für die Kurvenanpassung verwenden, sollen nachfolgend erhaltene Werte verglichen werden. Hinsichtlich auf Annahme 1, ist zu sehen, dass die Mobilität des freien Uranyl-Dikations im Vergleich zu Annahme 2 nahezu unverändert bleibt. Der neutrale Komplex wird bei beiden Methoden als $0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angenommen. Die Mobilität $\mu([\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-})$ verschiebt sich bei Annahme 2 leicht in einen weniger negativen Bereich, wobei auch hier der Unterschied nur gering ist. Durch die Annahme eines $\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{3-}$ -Komplexes verschiebt sich $\mu([\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-})$ stark in den negativen Bereich. $\mu([\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-})$ hingegen entspricht annähernd der zuletzt gemessenen elektrophoretischen Mobilität. Die Komplexbildungskonstanten des 1:1- und 1:2-Komplexes verschieben sich nur leicht, wenn beide Annahmen verglichen werden. Da die Werte der Mobilität hier die Erwartungen erfüllt, wird Annahme 2 als die Zutreffendere angenommen.

Tabelle 5.17: Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37$ M unter Annahme 2 und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.

Spezies	β_i	$\Delta\beta_i$	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]$	$5,88 \times 10^8$	$3,39 \times 10^8$	$8,77 \pm 0,25$	$9,86 \pm 0,25$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	$3,57 \times 10^{16}$	$1,87 \times 10^{16}$	$16,55 \pm 0,23$	$17,64 \pm 0,23$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	$4,12 \times 10^{22}$	$5,07 \times 10^{22}$	$22,61 \pm 0,53$	$22,61 \pm 0,53$
$[\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$	$6,16 \times 10^{23}$	$9,68 \times 10^{23}$	$23,79 \pm 0,68$	$24,88 \pm 0,68$

Für die Komplexbildungskonstanten des 1:1- und 1:2-Komplexes werden bei beiden Annahmen nahezu identische Werte erhalten. Aufgrund der zusätzlichen Spezies bei Annahme 2 verringert sich die Komplexbildungskonstante des 1:3-Komplexes, sodass dieser den Literaturwerten der Nuklearen Energie Behörde NEA [124] entspricht, mit den Komplexbildungskonstanten $\log\beta_1^0 = 9,94 \pm 0,03$, $\log\beta_2^0 = 16,61 \pm 0,09$ und $\log\beta_3^0 = 21,84 \pm 0,04$. Aufgrund von mangelnder Literatur bezüglich der Komplexbildungskonstante von $[\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$, kann dieser nicht mit jener verglichen werden, jedoch zeigt die Komplexbildungskonstante für $[\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]_{\text{cr}}$ mit der Komplexbildungskonstanten $\beta([\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]_{\text{cr}})^0 = 27,18 \pm 0,16$ [119], dass die Größenordnung der Komplexbildungskonstante als realistisch angesehen werden kann.

Um die getroffenen Annahmen bezüglich der auftretenden Spezies zu bestätigen, kann bei Vernachlässigung des effektiven Radius der Komplexe ein Quotient aus effektiver Ladung und der gemessenen effektiven Mobilität gebildet werden. Sofern die Annahmen des Systems zutreffend sind, weicht der erhaltene Quotient nur leicht innerhalb der Messreihe ab. Eine geringere Abweichung wird bei Annahme 2 gefunden, sodass die Annahme eines $[\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ wahrscheinlich ist.

Der Einfluss von Natrium auf das Komplexbildungssystem von freiem Carbonat und U(VI) konnte somit mittels CE-ICP-MS gezeigt werden, sodass die erhaltenen Informationen auf ein weiteres Alkalimetall angewendet werden sollen. Hierbei bietet sich Lithium an, da die Löslichkeit der einzelnen Komponenten den Anforderungen des bereits verwendeten Versuchsbereichs entsprechen.

Lithium-Uranyl-Carbonat-System

Die Präparation der Messreihe mit Lithium als Kation ist unter Kapitel 5.5.2 zu finden und entspricht der des Natrium-Systems. Der zu erwartende Trend von Mobilitäten und Komplexbildungskonstanten sollte mit dem zuvor bestimmten Trend des Natrium-Systems übereinstimmen, weswegen auf diesen nicht weiter eingegangen werden soll. Für dreiwertige Lanthanide konnte in der Literatur [127] gezeigt werden, dass der Einfluss des eingesetzten Alkalimetalls stark abhängig von der Größe des Kations ist. Zudem wurde gezeigt, dass es eine Veränderung der gemessenen elektrophoretischen Mobilität in Abhängigkeit des Alkalimetalls gibt. Die Mobilität sinkt bei steigender Kationengröße, entsprechend $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, da das Verändern des Kations beispielsweise eine Veränderung des effektiven Radius, der dielektrischen Leitfähigkeit, der Viskosität, aber auch der Reibung innerhalb der Kapillare verursacht. In der Literatur wurde davon ausgegangen, dass die Kationen einen Einfluss auf die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe hat, wovon in dieser Arbeit nicht ausgegangen wird. Analog zum Natrium-Carbonat-System wurde hier Formel C.6 verwendet um die Kurvenanpassung durchzuführen. Die Kurvenanpassung ist in Abbildung 5.11 graphisch aufgetragen.

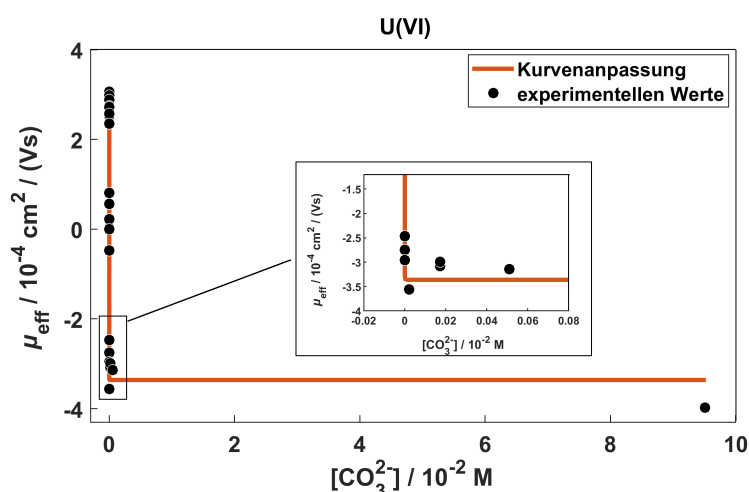


Abbildung 5.11: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Carbonatsystems in Abhängigkeit der freien Carbonatkonzentration in 0,37 M LiClO_4 bzw. LiCl bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,97651$); Annahme auftretende Komplexe: 1:1, 1:2, 1:3, Li:1:3.

Es ist zu sehen, dass auch hier die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten durch die Kurvenanpassung beschrieben werden können. Erhaltene Komplexbildungskonstanten und die elektrophoretischen Mobilitäten der auftretenden U(VI)-Carbonat-Spezies sind jeweils unter Tabelle 5.18 und 5.19 zu finden. Es war möglich vier Komplexbildungskonstanten entsprechend dem erwarteten Trend zu ermitteln. Auch die bestimmten elektrophoretischen Mobilitäten bestätigen

diesen.

Tabelle 5.18: Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexbildung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37$ M und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.

Spezies	β_i	$\Delta\beta_i$	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$
$[\text{UO}_2\text{CO}_3]$	$5,78 \times 10^7$	$2,32 \times 10^7$	$7,76 \pm 0,17$	$8,85 \pm 0,17$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	$3,25 \times 10^{13}$	$2,93 \times 10^{14}$	$13,51 \pm 3,59$	$14,6 \pm 3,92$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	$1,45 \times 10^{20}$	$4,51 \times 10^{20}$	$20,16 \pm 1,35$	$20,16 \pm 1,35$
$[\text{LiUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$	$1,77 \times 10^{22}$	$1,23 \times 10^{22}$	$22,25 \pm 0,30$	$23,34 \pm 0,30$

Tabelle 5.19: Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komplexbildung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37$ M; $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
UO_2^{2+}	3,00
$[\text{UO}_2\text{CO}_3]$	0*
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	-2,50
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	-5,30
$[\text{LiUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$	-3,30

* Dieser Wert wird als 0 angenommen, da ein neutraler Komplex vorliegt.

Da keine Literatur zum Li-U(VI)-Carbonat-System zur Verfügung steht, kann hier kein Literaturvergleich angestellt werden. Jedoch können die Daten mit dem des Natrium-Carbonat-Systems innerhalb der vorliegenden Arbeit verglichen werden.

Vergleich von Uranyl-Carbonat-Komplexen

Um eine Aussage über den Einfluss von Alkalimetallkationen treffen zu können, werden hier die relevanten Parameter einander gegenüber gestellt. Zunächst sollen die experimentellen Werte verglichen werden, welche in Abbildung 5.12 graphisch aufgetragen sind. Bei Betrachtung der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten beider Messreihen ist ein gravierender Unterschied festzustellen. Im Gegensatz zu der Natrium-Carbonat-Messreihe sinken die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten innerhalb der Lithium-Carbonat-Messreihe steiler ab.

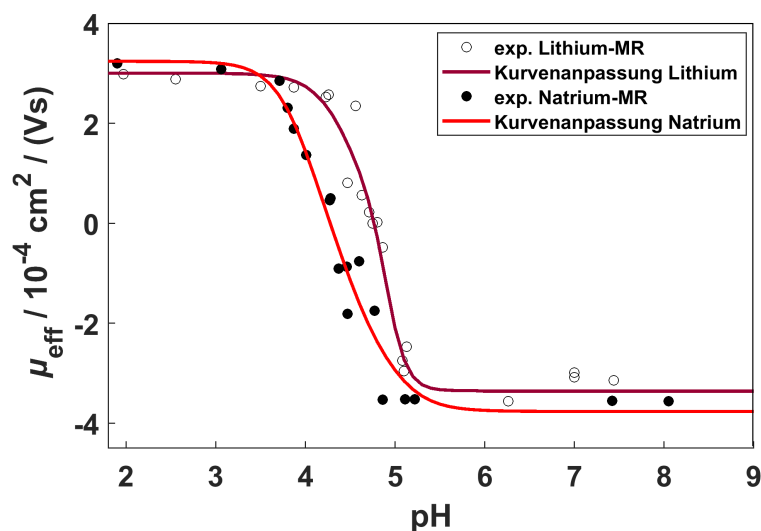


Abbildung 5.12: Vergleich der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} des Lithium-U(VI)-Carbonat-Systems (Lithium-MR) mit dem Natrium-U(VI)-Carbonat-Systems (Natrium-MR) in Abhängigkeit des pH-Wertes bei $I = 0,37 \text{ M}$, samt beider Kurvenanpassungen.

Der steile Abfall der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} innerhalb der Lithium-Carbonat-Messreihe bedeutet, dass das Alkalimetallkation einen starken Einfluss auf die Komplexbildung von U(VI) mit freiem Carbonat hat. Da die Präparation nahezu identisch war, bis auf unterschiedliche Kationen, ist dies der einzige beeinflussende Faktor.

Nachfolgend sollen die erhaltenen Parameter wie Mobilitäten und Komplexbildungskonstanten beider Messreihen miteinander verglichen werden, siehe Tabelle 5.20 und 5.21. Da hier davon ausgegangen wird, dass die drei U(VI)-Carbonat-Spezies unabhängig ihres Systems die gleiche Mobilität besitzen, werden diese nachfolgend nicht aufgeführt, siehe Tabelle 5.20.

5.5 Komplexbildung von Uranyl mit Carbonat

Tabelle 5.20: Vergleich der Mobilitäten von UO_2^{2+} und $[\text{Kation-UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ des Natrium- und Lithium-Systems mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$	Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$
UO_2^{2+}	3,24	UO_2^{2+}	3,00
$[\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$	-3,40	$[\text{LiUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$	-3,30

Es ist zu sehen, dass sich die Mobilitäten der freien Uranylspezies minimal unterscheiden. Es muss beachtet werden, dass der Fehler $\Delta\mu_i$ bei $\pm 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ liegt, wodurch beide Mobilitätswerte nah beieinander liegen. Gleiches ist über die Mobilitäten der $\text{Kation-UO}_2(\text{CO}_3)_3^{3-}$ -Spezies zu sagen. Aufgrund des kleineren Ionenradius des Lithiumkations im Vergleich zu dem Natriumkation, liegt die Vermutung nahe, dass auch der $[\text{LiUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ -Komplex einen kleineren Ionenradius als $[\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ aufweist. Dieser Trend wird durch die Mobilitäten der jeweiligen Spezies geringfügig bestätigt. Obwohl die Auswahl der Kationen kaum einen Einfluss auf die Mobilität zeigt, ist ein großer Effekt bezüglich der Komplexbildungskonstanten zu sehen. Auch hier werden zur besseren Übersicht jeweilige Werte aufgelistet. Da die Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, werden die Werte in Tabelle 5.21 bei einer Ionenstärke von 0,37 M angegeben. Die Tabelle zeigt, dass die Werte aller Komplexbildungskonstanten stark voneinander abweichen.

Tabelle 5.21: Vergleich der ermittelten logarithmierten Komplexbildungskonstanten $\log\beta_i$ innerhalb des Natrium-U(VI)-Carbonat-Systems (links) und Lithium-U(VI)-Carbonat-Systems (rechts) bei einer Ionenstärke von $I = 0,37 \text{ M}$.

Spezies	$\log\beta_i$ (Natrium)	$\log\beta_i$ (Lithium)
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]$	$8,77 \pm 0,25$	$7,76 \pm 0,17$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	$16,55 \pm 0,23$	$13,51 \pm 3,59$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	$22,61 \pm 0,53$	$20,16 \pm 1,35$
$[\text{Kation-UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$	$23,79 \pm 0,68$	$22,25 \pm 0,30$

Die Messreihen wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen, es muss daraus geschlossen werden, dass das vorliegende Kation einen starken Einfluss auf die Bildung der U(VI)-Carbonat-Spezies hat. Da die Komplexbildungskonstanten der Natrium-Messreihe höher sind, scheint Natrium die U(VI)-Carbonat-Komplexe besser zu stabilisieren. Um den Effekt zu verdeutlichen, werden in Abbildung 5.14 und 5.13 die berechneten Speziesverteilungen beider Messreihen gezeigt. Die Anteile der 1:2-Spezies des Lithium-Systems sind mit schwarz gekennzeichnet, um sie sichtbar zu machen.

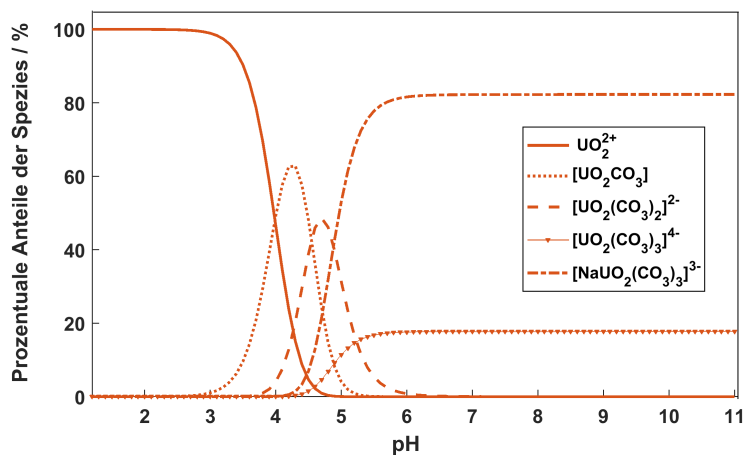


Abbildung 5.13: Prozentuale Anteile der einzelnen U(VI)-Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einer Ionenstärke von 0,37 M und Temperatur von 25°C; Annahme auftretende Komplexe: 1:1, 1:2, 1:3, Na:1:3.

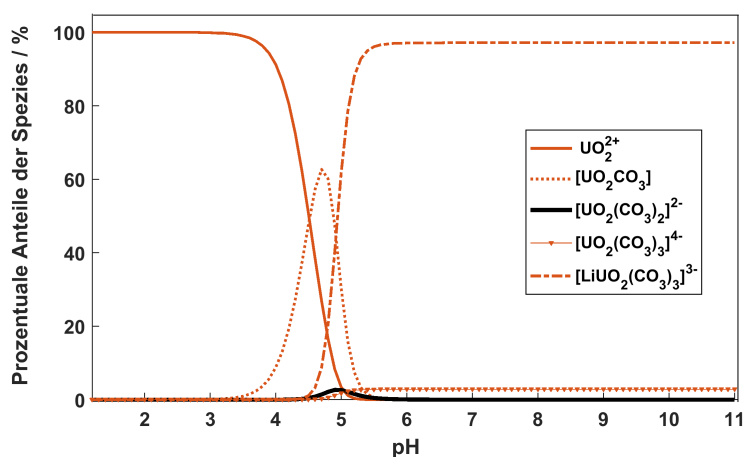


Abbildung 5.14: Prozentuale Anteile der einzelnen U(VI)-Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einer Ionenstärke von 0,37 M und Temperatur von 25°C; Annahme auftretende Komplexe: 1:1, 1:2, 1:3, Li:1:3.

Bei Betrachten der Speziationsdiagramme ist zu sehen, dass sich bei der Verwendung von Lithium hauptsächlich der 1:1- und Li:1:3-Komplex bilden. Der Li:1:3-Komplex tritt zu 97% auf, im Gegensatz zu dem Na:1:3-Komplex, welcher einen Anteil von ca. 80% einnimmt. In Abbildung 5.13 ist zu sehen, dass sich alle Komplexe bei der Verwendung von Natrium in Anteilen von >20% bilden, sodass alle Komplexbildungskonstanten hier eindeutig bestimmbar sind, im Gegensatz zum Li-U(VI)-Carbonat-System. Die Fehler der einzelnen Komplexbildungskonstanten sind innerhalb der

Lithium-Messreihe relativ groß. Sie können aufgrund von starken Messschwankungen und womöglich auch den geringen Anteilen der Spezies zustande kommen. Da die Mobilitäten hier innerhalb eines geringeren pH-Bereiches, im Vergleich mit der Natrium-Messreihe, abfallen, haben entstandene pH-Fehler einen stärkeren Einfluss auf die resultierende Mobilität. Eine leicht abweichende Probenpräparation hat einen großen Einfluss auf das ganze U(VI)-Carbonat-System.

Da die Fehler der Komplexbildungskonstanten des 1:2- und 1:3-Komplexes des Lithium-U(VI)-Carbonat-Systems groß sind, werden die Werte der eher als Näherungen betrachtet.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es möglich war sowohl für das Natrium-U(VI)-Carbonat-System, als auch für das Lithium-U(VI)-Carbonat-System vier Komplexbildungskonstanten β_i und entsprechende Mobilitäten μ_i zu ermitteln. Es war hier erstmals möglich, den Einfluss des vorliegenden Kations, hier Na^+ und Li^+ , auf eine Komplexierung mitsamt Komplexbildungskonstanten mit Hilfe des gekoppelten Systems CE-ICP-MS zu untersuchen.

5.6 Komplexbildung von Actiniden mit EDTA

5.6.1 Einleitung in das Actinid-EDTA-System

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Komplexbildung verschiedener Actinide durch freie Ethylen-diamintetraessigsäure EDTA. Die Säure besitzt eine hohe Relevanz für die Endlagerproblematik, da es als Dekontaminations- und Extraktionsmittel verwendet wird. Die Dekontamination von aktiven Oberflächen wird zumeist mit großen Chelaten durchgeführt [99], wodurch radioaktiver Abfall, Komplexbildner wie EDTA enthalten kann. Bei der Aufreinigung radioaktiver Lösungen kann EDTA als Extraktionsmittel innerhalb der wässrigen Phase bei einer Flüssig-Flüssig-Extraktion verwendet werden. Da die Komplexbildung des Chelats spezifisch ist, können so z.B. U(VI), Np(V), Th(IV) und Am(III) von anderen ungewollten Verunreinigungen getrennt werden [128].

Das EDTA ist ein komplexeres Ligandensystem als vorherig Vorgestellte. Es besitzt sechs Protolysegrade, wodurch das Komplexbildungsverhalten umfassender ist. Die pks-Werte decken einen weiten Bereich der pH-Skala ab und können der Literatur entnommen werden, siehe Tabelle 5.22.

Tabelle 5.22: pks-Werte des EDTAs bei einer unendlichen Verdünnung und 25°C wurden der Literatur [73] entnommen.

pks_1^0	pks_2^0	pks_3^0	pks_4^0	pks_5^0	pks_6^0
$-0,5 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	$2,23 \pm 0,05$	$3,15 \pm 0,02$	$6,80 \pm 0,02$	$11,24 \pm 0,03$

Verwendet wurden in dieser Arbeit die stabilen Oxidationszustände U(VI), Np(V), Th(IV) und Am(III), um Elektrolyseeffekte auf der Kapillare zu verhindern. Es gilt zu untersuchen, ob die variierenden Oxidationsstufen unterschiedliche Komplexbildungsverhalten zeigen, so wie die Literatur es vermuten lässt. Aufgrund einer mehrfachen Deprotonierung des Chelats bindet dieser bidentat an Actinide [73].

Nachfolgend soll ein Überblick der Literatur gegeben werden. Angefangen wird hierbei mit dem U(VI)-EDTA-System. Hier sind unterschiedliche Komplexe zu finden, wie z.B. $[\text{UO}_2\text{HEDTA}]^-$, $[\text{UO}_2\text{EDTA}]^{2-}$ und $[(\text{UO}_2)_2\text{EDTA}]$ mit den entsprechenden Komplexbildungskonstanten β_{111} , β_{101} und β_{201} . Overvoll und Lund [129] war es möglich, die Komplexbildungskonstanten aller drei zuvor genannten Komplexe zu ermitteln. Hierbei wurde die Analyse mittels pH-Titration in 0,1 M KNO_3 bei 25°C und einem pH-Bereich von 3-7 durchgeführt. Die Komplexbildungskonstanten entsprechen $\beta_{111} = 6,9 \pm 0,3$, $\beta_{101} = 11,4 \pm 0,3$ und $\beta_{201} = 17,8 \pm 0,3$.

Durch Stepanov und Makarova [130] wurde gezeigt, dass es möglich ist, die Komplexbildungskonstante von $[\text{UO}_2\text{HEDTA}]^-$ mit $\beta_{111} = 6,9 \pm 0,2$ durch Elektromigration zu ermitteln. Als Anpas-

sungsmittel für die Ionenstärke wurde 0,1 M KCl bei 20°C verwendet. Der untersuchte pH-Bereich lag zwischen 1-3,5.

Pokrovsky et al. [131] zeigte, dass es möglich ist, Komplexbildungskonstanten von U(VI) und EDTA mittels Flüssig-flüssig-Extraktion zu ermitteln. Die Komplexierung wurde für variierende Ionenstärken untersucht. Realisiert wurde die Anpassung der Ionenstärke mittels NaCl bei 25°C in einem pH-Bereich von 2,2-4,3. Es konnten die Komplexbildungskonstanten $\beta_{111} = 6,63 \pm 0,03$ und $\beta_{101} = 10,72 \pm 0,25$ bei einer Ionenstärke von $I = 0,3$ M ermittelt werden.

Eine Auswahl an Literaturstellen wurden durch die Nukleare Energie Behörde NEA [73] reevaluiert, ein gewichteter Mittelwert gebildet und auf eine unendliche Verdünnung extrapoliert, sodass folgende Werte erhalten wurden: $\beta_{111}^0 = 8,37 \pm 0,10$, $\beta_{101}^0 = 13,7 \pm 0,2$ und $\beta_{201}^0 = 20,6 \pm 0,4$.

Die Literatur des Np(V)-EDTA-Systems zeigt, dass ein Auftreten von drei Komplexen zu erwarten ist. Es handelt sich hierbei um die Komplexe $[\text{NpO}_2\text{H}_2\text{EDTA}]^-$, $[\text{NpO}_2\text{HEDTA}]^{2-}$ und $[\text{NpO}_2\text{EDTA}]^{3-}$ mit den entsprechenden Komplexbildungskonstanten β_{121} , β_{111} und β_{101} .

Pokrovsky et al. [131] ist es gelungen zuvor gezeigte Komplexbildungskonstanten zu bestimmen, mit $\beta_{121} = 2,83 \pm 0,05$, $\beta_{111} = 4,30 \pm 0,06$ und $\beta_{101} = 7,10 \pm 0,10$. Die experimentellen Bedingungen waren identisch zu den zuvor für U(VI) gezeigten.

Eberle und Wede [132] untersuchten die Komplexierung von Np(V) durch EDTA in 0,1 M NaClO_4 bei 25°C mittels UV-Vis-Spektroskopie. Der pH-Wert wurde von 1-13 variiert, wodurch es möglich war, zwei Komplexbildungskonstanten zu bestimmen. Die Komplexbildungskonstanten sind $\beta_{111} = 5,30 \pm 0,08$ und $\beta_{101} = 7,33 \pm 0,06$.

Auch für das Np(V)-EDTA-System wurden die Literaturstellen durch die Nukleare Energie Behörde NEA [73] reevaluiert. Der gewichtete Mittelwert jener wurde auf eine unendliche Verdünnung extrapoliert, sodass folgende Werte erhalten wurden: $\beta_{121}^0 = 4,47 \pm 0,14$, $\beta_{111}^0 = 5,82 \pm 0,11$ und $\beta_{101}^0 = 9,23 \pm 0,13$.

Das Am(III)-EDTA-System wurde nur geringfügig in der Literatur diskutiert. Die zu erwartenden Komplexe sind hierbei $[\text{AmHEDTA}]$ und $[\text{AmEDTA}]^-$ mit den entsprechenden Komplexbildungskonstanten von β_{111} und β_{101} . Lebedev et al. [133] zeigte, dass $[\text{AmEDTA}]^-$ vorrangig ab einem pH-Wert von $>1,9$ vorliegt. Die Komplexierung wurde in 0,1 M KCl bei 25°C untersucht. Die Komplexierung wurde mittels Elektromigration verfolgt, wobei $\beta_{101} = 17,08 \pm 0,05$ erhalten wurde.

Chen et al. [134] zeigten mittels Flüssig-flüssig-Extraktion die Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierung von Am(III) durch EDTA, wobei hier nur auf die Ergebnisse für $I = 0,3$ M eingegangen werden soll. Die Ionenstärke wurde mittels NaCl angepasst. Die Temperatur während der Komplexierung lag bei 25°C, wodurch $\beta_{101} = 15,10 \pm 0,11$ erhalten wurde.

Die experimentellen Werte von Delle und Baybarz [135] wurden durch die Nukleare Energie Behörde NEA [73] reevaluiert, da hier unzutreffende Annahmen getroffen wurden. Da der pH-Wert von 1-2,1 variiert wurde, ist anzunehmen, dass $[\text{AmHEDTA}]$ die vorrangig auftretende Spezies ist. Die Literatur [135] ging von einem vorrangigen Auftreten des $[\text{AmEDTA}]^-$ -Komplexes aus. Die Komplexierung wurde in 0,1 M NH_4ClO_4 bei 25°C durchgeführt und mittels UV-Vis-Spektroskopie

verfolgt. Hierbei konnte eine Komplexbildungskonstante von $\beta_{111} = 8,57 \pm 0,30$ erhalten werden. Die Komplexbildungskonstanten wurden durch die Nukleare Energie Behörde NEA [73] auf eine unendliche Verdünnung extrapoliert, sodass folgende Werte erhalten wurden: $\beta_{111}^0 = 10,60 \pm 0,27$ und $\beta_{101}^0 = 19,67 \pm 0,11$.

Die vorliegende Arbeit verwendete eine Ionenstärke von 0,15 M, welche durch die Zugabe von NaClO_4 realisiert wurde. Die Komplexierung wurde zumeist mit einem hohen Überschuss an Ligand durchgeführt, wodurch die jeweilige Konzentration der Ligandenspezies als konstant angenommen wird. Die Untersuchung der Komplexbildung wurde mittels CE-ICP-MS bei 25°C durchgeführt. Die Messungen im pH-Bereich 1-3,74 des U(VI)-EDTA-Systems wurden im Rahmen der Diplomarbeit von J. Frenster [97] durchgeführt. Die Proben wurden durch J. Frenster präpariert, die Analyse fand mit Unterstützung von Saskia Leidich statt. Die Daten wurden getrennt voneinander ausgewertet.

5.6.2 Experimentelles

Die Messreihen des EDTA-Systems wurden für Np(V), U(VI) und Am(III) ähnlich präpariert. Im Gegensatz zu der Actinid-Oxalat-Messreihe wurden alle Actinide einzeln gemessen. Da sich die Präparation der Th(IV)-EDTA-Messreihe grundlegend von den Dreien unterscheidet, wird diese zu einem späteren Zeitpunkt vorgestellt. Der BGE wurde mittels 1 mM Dinatrium-Ethylendiamintetraessigsäure hergestellt. Die pH-Werte der BGEs wurden durch die Zugabe von 9,14 M HClO_4 , 0,1 M HClO_4 und 0,1 M NaOH eingestellt. Die Ionenstärke wurde mittels $\text{NaClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ auf 0,15 M eingestellt. Jeweilige Einwaagen sind im Anhang unter Tabelle B.9, B.11/B.12 und B.10 zu finden. 200 μL der BGEs wurden zum Spülen der Kapillare verwendet. 5 mL der BGEs wurde das jeweilige Actinid hinzugegeben. Es wurden 5 μL eines $3,16 \times 10^{-5}$ M Am(III)-Stammes für die Am(III)-EDTA-Messreihe, 5 μL eines 5×10^{-5} M Np(V)-Stammes für die Np(V)-EDTA-Messreihe und 10 μL eines 1×10^{-4} M U(VI)-Stammes für die U(VI)-EDTA-Messreihen hinzugegeben. Alle Stämme lagen in 0,1 M HClO_4 vor. Den Probenlösungen wurden 200 μL entnommen und mit 1 μL 2-Brompropan versetzt. Die drei Messreihen wurden unabhängig voneinander durchgeführt und präpariert. Alle Messreihen wurden bei einer Kapillarenlänge von 76 cm, 25°C und einer Spannung von 10 kV durchgeführt.

5.6.3 Allgemeine Annahmen für jedes Actinid

Das EDTA fungiert als Chelat, welcher sechs Protolysestufen aufweist. Die Literatur zeigt, dass in dem pH-Bereich dieser Arbeit nur zwei Stufen zu beachten und vier zu vernachlässigen sind. Die zwei zu beachtenden Spezies des Liganden sind das vollständig dissoziierte EDTA^{4-} und das einfach protonierte HEDTA^{3-} .

Die prozentualen Anteile der jeweiligen EDTA-Spezies sind abhängig vom pH-Wert und wurden mittels des Dissoziationsgrads berechnet, sodass ein entsprechendes Speziationsdiagramm erstellt werden konnte, siehe Abbildung 5.15.

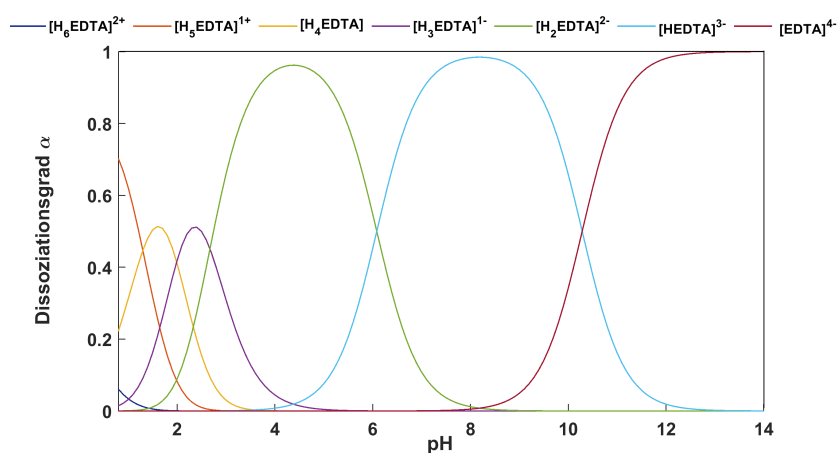


Abbildung 5.15: Berechneter Dissoziationsgrad α von EDTA in wässriger Lösung bei einer Ionenstärke von $I = 0,15 \text{ M}$ bei 25°C anhand der Formeln des Anhangs C.7 und zuvor gezeigte pks-Werten.

Entsprechende Formeln hierfür, sind unter Anhang C.7 zu finden. Abbildung 5.15 ist zu entnehmen, dass die zweifach protonierte Form $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ vorrangig in einem pH-Bereich von 2-6 auftritt. Dementsprechend wurden Kurvenanpassungen der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilität μ_{eff} in Abhängigkeit der freien $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ -Konzentration der gemessenen Messreihen von Am(III), Np(V) und U(VI) durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass es nicht möglich war, die experimentellen Mobilitäten mittels einer Kurvenanpassung zu beschreiben, jedoch war es möglich, Kurvenanpassungen für die Komplexbildung der Actinide durch HEDTA^{3-} bzw. EDTA^{4-} zu erhalten. Daraus ergab sich, dass die Vermutung der Literatur trotz des vorliegenden Speziationsdiagramms von EDTA auch in dieser Arbeit angenommen wurde, nämlich einer ausschließlichen Komplexbildung durch HEDTA^{3-} bzw. EDTA^{4-} .

5.6.4 U(VI) und Np(V)

Da die Auswertung des Uranyls und des Neptunyls auf die gleiche Art durchgeführt wurde, werden in diesem Unterkapitel beide zusammen vorgestellt und diskutiert. Die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} von U(VI) und entsprechende Puffer-Konzentration können Tabelle B.11 und B.12 entnommen werden. Die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} von Np(V) und die entsprechende Puffer-Konzentration kann Tabelle B.9 entnommen werden. Es wurden passende Kurvenanpassungen für die Komplexierung von U(VI) bzw. Np(V) mit HEDTA^{3-} gefunden, dabei wurden keine Bedingungen für die Parameter festgelegt. Aufgrund der Sterik der gebundenen Sauerstoffe des Uranyls und Neptunyls wird eine einfache Komplexierung angenommen.



Die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} der U(VI)-Messreihe und Np(V)-Messreihe unterscheiden sich stark, dies ist durch einen Vergleich von Tabelle B.9 und B.11 bzw. B.12, aber auch durch einen Blick auf die Abbildungen 5.16 und 5.17 zu sehen. Die Graphiken zu den Kurvenanpassungen sind unter Abbildung 5.16 und 5.17 zu finden. Die Funktion der Kurvenanpassungen ist unter Formel C.4 des Anhangs zu finden.

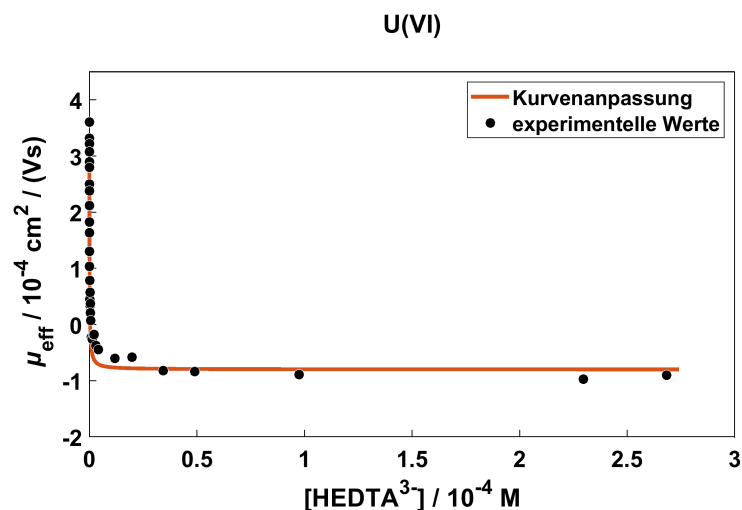


Abbildung 5.16: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-EDTA-Systems in Abhängigkeit der freien HEDTA^{3-} -Konzentration in 0,15 M NaClO_4 bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,95573$).

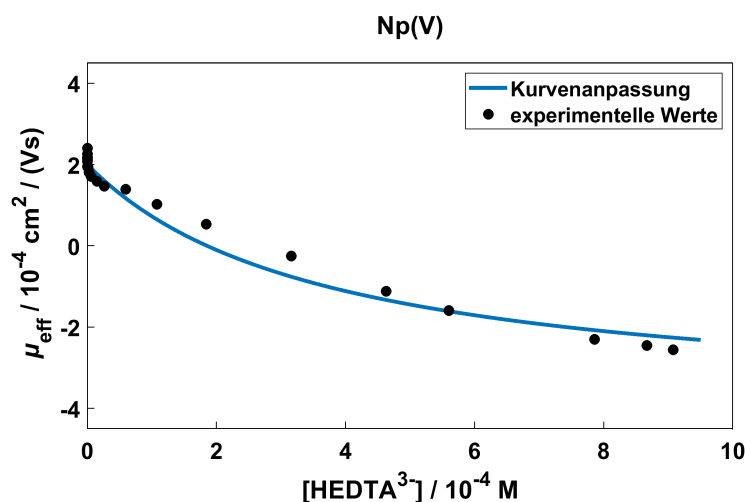


Abbildung 5.17: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Np(V)-EDTA-Systems in Abhängigkeit der freien HEDTA^{3-} -Konzentration in 0,15 M NaClO_4 bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,97997$).

Die experimentellen Werte beider Messreihen werden gut durch die Kurvenanpassungen beschrieben, wobei die nahezu neutralen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten der Neptunyl-Messreihe mit einem großen Fehler behaftet sind, da dieser Bereich nur abhängig von dem herrschenden EOF ist. Zudem ist zu sagen, dass sich der Kurvenverlauf des $[\text{NpHEDTA}]^{2-}$ noch in einem Abfall der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten befindet. Das heißt, da kein Plateau zum Messende erreicht wurde, wurden die Mobilität der Spezies anhand der Kurvenanpassung erhalten, sodass eine Abweichung der zuletzt gemessenen Mobilitäten einen großen Einfluss auf die Mobilität des $[\text{NpHEDTA}]^{2-}$ hätte. Der Vergleich beider Graphiken zeigt, dass sich die Komplexbildung beider Actinide stark voneinander unterscheidet. Die elektrophoretischen Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i sind unter Tabelle 5.23 zu finden. Diese sind mit einem Fehler von $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ behaftet, da sie während des finalen Anpassungsprozesses konstant gehalten wurden. Die Mobilitäten μ_i zeigen einen großen Unterschied zwischen U(VI) und Np(V). Da die Größe beider Actinid- HEDTA^{3-} -Spezies einander ähneln, ist der Unterschied mit der entsprechenden effektiven Ladung der Komplexe zu erklären.

Tabelle 5.23: Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i der Komplexbildung von U(VI) und Np(V) durch HEDTA^{3-} bei $I = 0,15 \text{ M}$ und 25 °C mit einem Fehler von $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$	Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$
UO_2^{2+}	3,40	NpO_2^+	2,10
$[\text{UO}_2\text{HEDTA}]^-$	-0,80	$[\text{NpO}_2\text{HEDTA}]^{2-}$	-4,00

Der Unterschied der Mobilitäten ist nicht zu verkennen und klar deutlich. Jedoch scheint die Mobilität des $[\text{NpO}_2\text{HEDTA}]^{2-}$ zu negativ eingeschätzt zu sein, im Hinblick auf die Mobilität des $[\text{UO}_2\text{HEDTA}]^-$. Die Vermutung liegt nahe, dass sich neben einem $[\text{NpO}_2\text{HEDTA}]^{2-}$ auch $[\text{NpO}_2\text{EDTA}]^{3-}$ gebildet haben könnte. Da die Anzahl der Messpunkten unter $-2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ nicht ausreichend für eine Kurvenanpassung sind, war es nicht möglich, eine Komplexbildungskonstante für einen $[\text{NpO}_2\text{EDTA}]^{3-}$ -Komplex in befriedigendem Maße zu bestimmen.

Nicht nur die Mobilität der gebildeten Komplexe μ_i , sondern auch die Komplexbildungskonstanten β_i variieren, welche unter Tabelle 5.24 zu finden sind.

Tabelle 5.24: Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) bzw. Np(V) mit freiem HEDTA³⁻ bei $I = 0,15 \text{ M}$ und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.

Spezies	β_i	$\Delta\beta_i$	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$
$[\text{UO}_2\text{HEDTA}]^-$	$1,05 \times 10^7$	$1,09 \times 10^6$	$7,02 \pm 0,04$	$8,45 \pm 0,04$
$[\text{NpO}_2\text{HEDTA}]^{2-}$	$2,57 \times 10^3$	$1,79 \times 10^2$	$3,41 \pm 0,03$	$4,13 \pm 0,03$

Die Komplexbildungskonstante des Uranyls ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur der Nuklearen Energie Behörde NEA [73], mit der Komplexbildungskonstanten $\beta_{111}^0 = 8,37 \pm 0,10$. Es ist jedoch zu sehen, dass die vorliegende Arbeit nur eine Spezies angenommen hat, ganz im Gegenteil zu [73], deren Zusammenstellung auch $[\text{UO}_2\text{H}_2\text{EDTA}]$ und $[\text{UO}_2\text{EDTA}]^{2-}$ beinhaltet.

Die Komplexbildungskonstante für das Neptunyl dieser Arbeit weicht um eine Größenordnung von der Literatur der Nuklearen Energie Behörde NEA [73] ab, mit der Komplexbildungskonstanten $\beta_{111}^0 = 5,82 \pm 0,11$. Es ist nicht klar, wodurch der Unterschied Zustände kommt. Um zu überprüfen, ob die ermittelten Komplexbildungskonstanten des Np(V) mit der Theorie übereinstimmen, kann die theoretische Mobilität berechnet werden. Ein Vergleich der experimentellen Werte mit diesen Theoretischen zeigt, ob die Fitparameter zutreffen. Hierfür wird zunächst die Speziesverteilung berechnet und daraufhin wird die theoretische Mobilität μ_{theo} anhand der prozentualen Anteile und Mobilitäten der jeweiligen Spezies μ_i ermittelt.

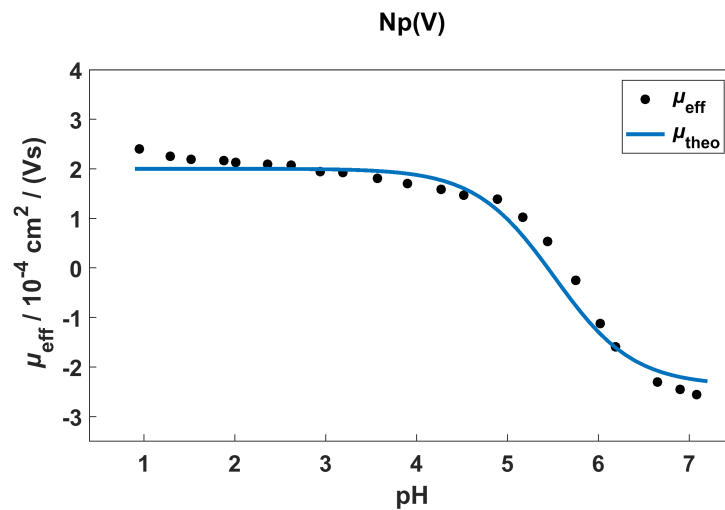


Abbildung 5.18: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Np(V)-EDTA-Systems in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0,15 M NaClO₄ bei 25 °C mit entsprechenden theoretischen elektrophoretischen Mobilitäten μ_{theo} .

Es ist zu sehen, dass die experimentellen Werte gut durch die der Theorie beschrieben werden können. Es ist somit anzunehmen, dass die Werte der vorliegenden Arbeit sinnvoll sind.

Die Komplexbildungskonstante von $[\text{UO}_2\text{HEDTA}]^-$ ist vier Größenordnungen höher, als die des $[\text{NpO}_2\text{HEDTA}]^{2-}$ -Komplexes. Das bedeutet, dass U(VI) schneller durch HEDTA^{3-} komplexiert wird, als Np(V). Die Gründe hierfür sollen unter Kapitel 5.6.7 erläutert werden.

5.6.5 Am(III)

Die Auswertung von Am(III) unterscheidet sich von der des Uranyls und Neptunyls, da bei beiden Actinylen nur eine Komplexspezies angenommen wurde. Für die Auswertung des Am(III) wurden zwei unterschiedliche Komplexe angenommen. Tabelle B.10 zeigt die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} von Am(III) im EDTA-System. Es ist zu sehen, dass die Mobilitäten negativ sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich ein negativer Komplex, welcher dem $[\text{AmEDTA}]^-$ entspricht, bildet. Die Literatur zeigt, dass neben diesem negativen Komplex noch ein neutraler Komplex, nämlich $[\text{AmHEDTA}]$ zu erwarten ist. Für die Auswertung wurde somit die Annahme getroffen, dass Am(III) einen Komplex sowohl mit HEDTA^{3-} als auch EDTA^{4-} bildet.



Um dies zu bestätigen, wurden die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} bis zu einer Mobilität von $0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ der Komplexbildung durch HEDTA^{3-} zugeordnet. Für die Funktion der Kurvenanpassung wird die Mobilität des Komplexes als $0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ gesetzt. Die negativen gemessenen Mobilitäten wurden der Komplexbildung von Am(III) durch EDTA^{4-} zu gesprochen. Die entsprechenden Kurvenanpassungen sind unter Abbildung 5.19 und 5.20 zu finden.

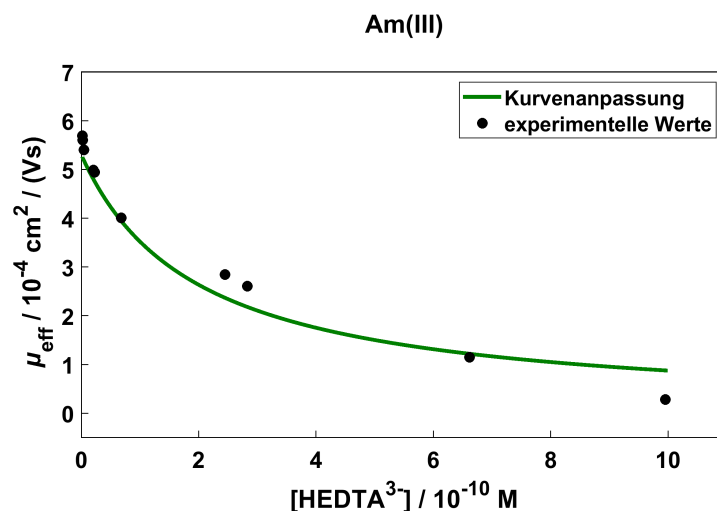


Abbildung 5.19: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Am(III)-EDTA-Systems in Abhängigkeit der freien HEDTA^{3-} -Konzentration in $0,15 \text{ M NaClO}_4$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,97904$).

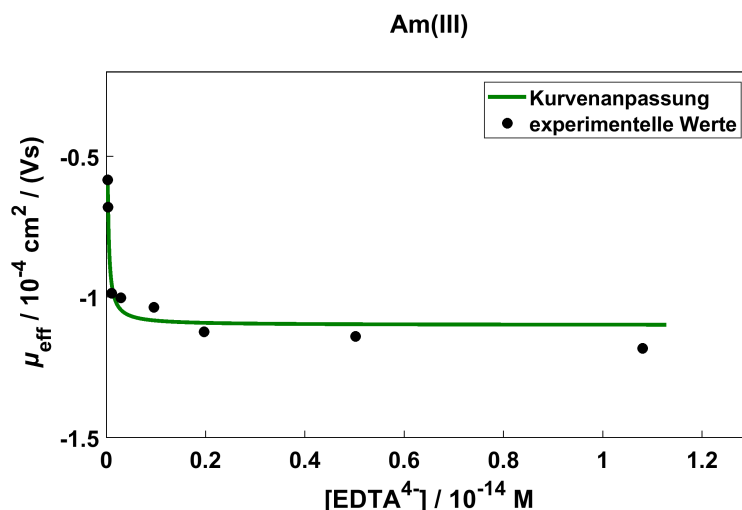


Abbildung 5.20: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Am(III)-EDTA-Systems in Abhängigkeit der freien EDTA^{4-} -Konzentration in $0,15 \text{ M NaClO}_4$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,95506$).

Beide Graphiken des Americiums zeigen, dass es möglich ist, beide Komplexe durch zwei Kurvenanpassungen zu beschreiben. Es tritt eine Abweichung des letzten Wertes von Abbildung 5.19, der Auftragung der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilität des Am(III) gegen die freie HEDTA³⁻-Konzentration auf. Diese ist damit zu erklären, dass an diesem Punkt wahrscheinlich schon die Bildung des [AmEDTA]⁻ auftritt, welches die gemessene elektrophoretische Mobilität verfälscht. Abbildung 5.20 zeigt geringe Abweichungen von der Kurvenanpassung. Es muss beachtet werden, dass sich die Skala der y-Achse bei Abbildung 5.19 und 5.20 unterscheidet, wodurch ein direkter Vergleich nur schwer möglich ist. Unter Tabellen 5.25 und 5.26 werden die Mobilitäten der jeweiligen Spezies μ_i und deren Komplexbildungskonstanten β_i vorgestellt.

Tabelle 5.25: Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i der Komplexierung von Am(III) durch HEDTA³⁻ und EDTA⁴⁻ bei $I = 0,15 \text{ M}$ und 25°C mit einem Fehler von $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

Spezies	$\mu_i / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$
Am ³⁺	5,65
[AmHEDTA]	0*
[AmEDTA] ⁻	-1,10

* Dieser Wert wird als 0 angenommen, da ein neutraler Komplex vorliegt.

Tabelle 5.26 zeigt die erhaltenen Komplexbildungskonstanten. Es konnten zwei Komplexbildungskonstanten für die Komplexierung von Am(III) durch zwei EDTA-Spezies erhalten werden. Die Nukleare Energie Behörde NEA [73] zeigt Komplexbildungskonstanten von $\beta_{111}^0 = 10,60 \pm 0,27$ und $\beta_{101}^0 = 19,67 \pm 0,11$. Es ist zu sehen, dass die Werte der Literatur leichte Abweichungen zu der vorliegenden Arbeit zeigen. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Komplexbildungskonstanten sind tendenziell größer als die der Literatur. Um jedoch die Annahmen beider Spezies zu bestätigen, wurden auch hier die theoretischen Mobilitäten aus den prozentualen Anteilen der auftretenden Am(III)-Spezies und den Mobilitäten, entsprechend Tabelle 5.25, berechnet und den experimentellen Werten gegenübergestellt, siehe Abbildung 5.21.

Tabelle 5.26: Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von Am(III) mit freiem HEDTA³⁻ und EDTA⁴⁻ bei $I = 0,15$ M und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.

Spezies	β_i	$\Delta\beta_i$	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$
[AmHEDTA]	$5,06 \times 10^9$	$6,86 \times 10^8$	$9,70 \pm 0,06$	$11,89 \pm 0,06$
[AmEDTA] ⁻	$4,19 \times 10^{17}$	$3,93 \times 10^{16}$	$17,62 \pm 0,04$	$20,48 \pm 0,04$

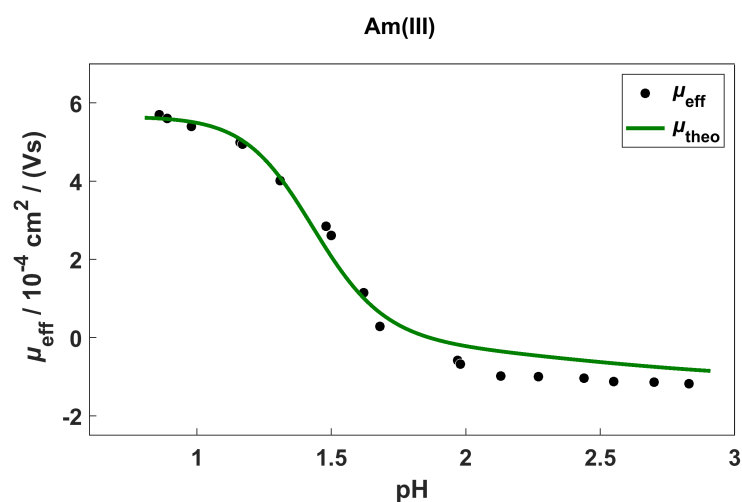


Abbildung 5.21: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Am(III)-EDTA-Systems in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0,15 M NaClO₄ bei 25 °C mit entsprechenden theoretischen elektrophoretischen Mobilitäten μ_{theo} .

Es ist zu sehen, dass die Werte der theoretischen Mobilität weniger negativ sind, als die der gemessenen elektrophoretischen Mobilitäten. Die Messwerte des [AmEDTA]⁻ liegen nahe $\mu_i = 0$ cm²/(Vs). In diesem Mobilitätsbereich kann es zu Abweichungen kommen, da dieser sehr stark durch Fehler behaftet ist. Nahe des Neutral-Bereichs der Mobilität ist diese von den Eigenschaften des EOFs abhängig. Sofern es zu geringen Interferenzen innerhalb der Kapillare kommt, verursacht durch Unterschiede der Viskosität oder Leitfähigkeit bei BGE und Probe, werden die gemessenen Mobilitäten verfälscht. Dies führt zu einem größeren Fehler der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten im Bereich von $\mu_i = 0$ cm²/(Vs).

Innerhalb dieses Unterkapitels war es möglich, zwei Komplexbildungskonstanten und entsprechende elektrophoretischen Mobilitäten der Spezies für die Komplexierung von Am(III) mit EDTA zu bestimmen.

5.6.6 Spezialfall Th(IV)

Die Präparation und Auswertung des Th(IV)-EDTA-Systems ist gesondert zu den vorherigen zu betrachten. Speziationsrechnungen, durchgeführt mittels Visual MINTEQ [74], zeigten vor Beginn der Messungen, dass eine Komplexbildung des Th(IV) durch EDTA schon bei geringen EDTA-Konzentrationen auftritt, ganz im Gegensatz zu Am(III), Np(V) und U(VI). Dementsprechend zeigten Testmessungen, dass das Vorgehen der pH-Variation für das Th(IV)-EDTA-System aufgrund der hohen Komplexbildungskonstanten des [ThHEDTA]⁺ und [ThEDTA] kein Abfallen der Mobilität zwischen einem pH-Wert von 1-3 bewirkt, sondern eine konstante Mobilität von $0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ aufweist. Die Ionenstärke, EDTA-Einwaage und Temperatur entsprachen den Bedingungen der anderen drei Actinide. Aus den Testmessungen konnte geschlossen werden, dass bei einem pH-Wert von 1-3 entweder ein neutraler Komplex oder eine Mischung aus mehreren Spezies vorliegt. Dementsprechend wurde der experimentelle Teil auf das vorliegende System angepasst. Hierbei wurde eine Variation der EDTA-Einwaagen statt einer pH-Variation durchgeführt. Die Konzentration [EDTA]_{total} wurde mittels einer Verdünnungsreihe auf 1×10^{-8} - $7,5 \times 10^{-6}$ M gebracht. Der pH-Wert wurde auf 1,43 mittels 9,14 M HClO₄ eingestellt. Durch die Zugabe von NaClO₄ × H₂O konnte eine Ionenstärke von 0,15 M erreicht werden. Den hergestellten BGEs von 10 mL wurden 200 µL zum Spülen der Kapillare entnommen. 2 mL der BGEs wurden 4 µL Th(IV)-Stamm ($c(\text{Th(IV)})=5 \times 10^{-5}$ M), dessen Herstellung unter Kapitel 3 beschrieben ist, hinzugefügt. Dieser Probenlösung wurden 200 µL entnommen, mit 1 µL 2-Brompropan versetzt und bei einer Spannung von 10 kV mittels CE-ICP-MS gemessen. Die Kapillare hatte eine Länge von 76 cm und die Messung wurde bei 25°C durchgeführt. Die erhaltenen Messwerte sind im Anhang unter B.13 zu finden. Um die entsprechende Kurvenanpassung durchzuführen, werden hier noch einige Herausforderungen erläutert. Die Proben wurden bei einem pH-Wert von 1,43 gemessen. Das hat zur Folge, dass sich die Mobilität des freien Th(IV) zu kleineren Mobilitäten verschiebt. Wie zuvor in Kapitel 5.2 erwähnt, besitzen vierwertige Actinide die Tendenz zur Hydroxidbildung. Diese ist auch bei niedrigen pH-Werten zu beobachten, weswegen die Mobilität des "freien Th(IV)" auf $3,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ gesetzt wird. Zudem wird bei der Bestimmung von Komplexbildungskonstanten generell von einem großen Überschuss des Liganden ausgegangen, sodass dessen Konzentration auch nach Komplexbildung mit Actiniden als konstant angesehen wird. Für das Th(IV) wurden geringe Mengen an [EDTA]_{total} eingesetzt, wodurch diese Annahme zweifelhaft ist. Entsprechend Formel C.14 und C.15 können die Konzentrationen beider EDTA-Spezies in den BGEs, ohne Actinid, berechnet werden. Diese Konzentrationen wurden verwendet, um die Kurvenanpassung durchzuführen. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen an HEDTA³⁻ und EDTA⁴⁻ wird der komplexierte Anteil der jeweiligen Spezies in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt. Da die gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} einen finalen Wert von $0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ erreichten, wurde angenommen, dass sich nur der neutrale [ThEDTA]-Komplex bildet. Dementsprechend konnte folgende Kurvenanpassung erhalten werden, siehe Abbildung 5.22. Die Parameter der Komplexbildungskonstante

des [ThEDTA]-Komplexes β_i sind unter 5.27 zu finden.

Tabelle 5.27: Komplexbildungskonstante β_i der Komplexierung von Th(IV) mit freiem EDTA⁴⁻ bei $I = 0,13$ M und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.

Spezies	β_i	$\Delta\beta_i$	$\log \beta_i$	$\log \beta_i^0$
[ThEDTA]	$1,46 \times 10^{22}$	$4,91 \times 10^{21}$	$22,17 \pm 0,15$	$25,98 \pm 0,15$

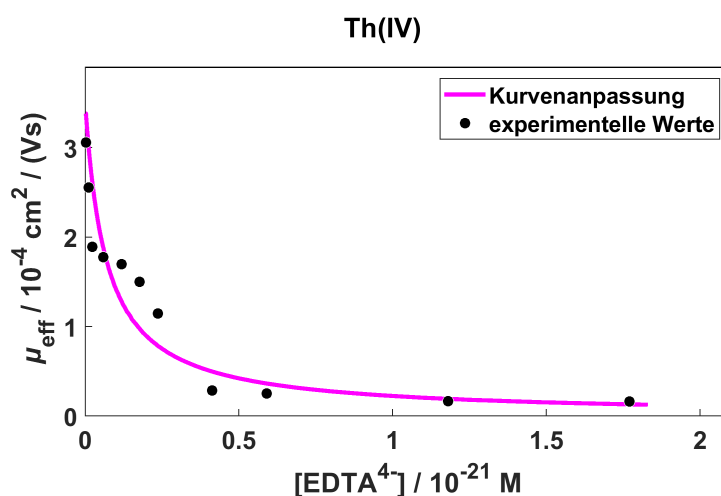


Abbildung 5.22: Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Th(IV)-EDTA-Systems in Abhängigkeit der freien EDTA⁴⁻-Konzentration in 0,13 M NaClO₄ bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,85716$).

Abbildung 5.22 zeigt, dass es generell möglich ist, die gemessenen effektiven elektrophoretische Mobilitäten μ_{eff} in Abhängigkeit der freien EDTA⁴⁻-Konzentration zu beschreiben. Es ist zu sehen, dass die Kurvenanpassung die experimentellen Werte im Groben nachempfunden, jedoch weichen einzelne Messwerte stärker von der Kurvenanpassung ab. Zum einen ist es möglich, dass die Annahme der konstanten EDTA⁴⁻-Konzentration so nicht zutreffend ist. Um die exakte EDTA⁴⁻-Konzentration zu erhalten, müsste der prozentuale Anteil der komplexierten Spezies klar sein. Da hier aber die Komplexbildungskonstante erst berechnet werden soll, müssten Literaturwerte zu Rate gezogen werden. Hierbei würde man sich zu stark von diesen abhängig machen, sodass es zu einer erneuten Verfälschung der Ergebnisse führen würde. Zum anderen ist es möglich, dass nicht nur [ThEDTA], sondern auch [ThHEDTA]⁺ gebildet wird. Aufgrund der geringen Anzahl der experimentellen Werte, war es nicht möglich, zwei Spezies durch Kurvenanpassungen zu beschreiben. Dementsprechend kann nachfolgend nur die Komplexbildungskonstante des [ThEDTA] mit der Literatur verglichen werden. Eine Übersicht der Literaturwerte kann mit Hilfe von Cartwright et al. [136] geschaffen

werden. Hierbei wird ein Literaturwert für die Komplexbildungskonstante von [ThEDTA] bei 25°C und einer unendlichen Verdünnung von $\beta_{101}^0 = 26,95 \pm 0,20$ angegeben. Es ist zu sehen, dass der in der vorliegenden Arbeit bestimmte Wert niedriger ist, als der Literaturwert. Da die verwendeten Konzentrationen für EDTA⁴⁻ die Komplexbildung durch Th(IV) vernachlässigen, sind die verwendeten Konzentrationen höher als die tatsächlich Auftretenden. Dies kann zu einer Beeinflussung der bestimmten Komplexbildungskonstante führen. Sofern niedrigere Konzentrationen an EDTA⁴⁻ angenommen worden wären, wäre die Komplexbildungskonstante höher. Da es aus zuvor genannten Gründen nicht möglich ist, den Anteil der komplexierten Spezies ohne die Verwendung von Literaturwerten zu erhalten, kann die Komplexbildungskonstante nur als Näherungswert verstanden werden.

5.6.7 Vergleich der Ergebnisse

Abschließend sollen die erhaltenen Parameter der Kurvenanpassungen jeglicher Oxidationsstufen miteinander verglichen werden, sodass die zuvor erwähnten Trends der effektiven Ladung und sterischen Hinderung, siehe Kapitel 5.1, bestätigt werden können. Für eine bessere Übersicht, werden zunächst alle Werte tabelliert dargestellt.

Tabelle 5.28: Vergleich der ermittelten logarithmierten Komplexbildungskonstanten von Np(V), U(VI) und Am(III) bei einer Ionenstärke von $I = 0,15$ M, Th(IV) bei einer Ionenstärke von $I = 0,13$ M und entsprechender Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung.

Spezies	$\log\beta_i$	$\log\beta_i^0$
[NpO ₂ HEDTA] ²⁻	3,41 ± 0,03	4,13 ± 0,03
[UO ₂ HEDTA] ⁻	7,02 ± 0,04	8,45 ± 0,04
[AmHEDTA]	9,70 ± 0,06	11,89 ± 0,06
[AmEDTA] ⁻	17,62 ± 0,04	20,48 ± 0,04
[ThEDTA]	22,17 ± 0,15	25,98 ± 0,15

Bei Betrachten der logarithmierten Komplexbildungskonstanten durch HEDTA³⁻ der vorliegenden Arbeit fällt eine Zunahme der Konstante in der entsprechenden Reihenfolge auf:



Es muss bedacht werden, dass der Ligand bei der Komplexbildung mit Neptunyl und Uranyl durch

zwei gebundene Sauerstoffe eine starke sterische Hinderung überwinden muss. Ein großer Ligand, wie der EDTA-Chelat, kann aufgrund von Verzerrungen einiger Bindungswinkel an Actinyle binden. Mittels der hier erhaltenen Werte kann gezeigt werden, dass die Actinylsauerstoffe einen großen Einfluss auf die Komplexbildung durch EDTA zu haben scheinen. Die sterische Hinderung der Actinylsauerstoffe schlägt sich offensichtlich in der Dimension der Komplexbildungskonstanten nieder, was anhand der Literatur [92] bestätigt werden kann.

Die Komplexbildungskonstanten für die Komplexierung von Am(III) und Th(IV) durch EDTA⁴⁻ erfüllen den zuvor erwarteten Trend. Aufgrund der höheren formalen bzw. effektiven Ladung des Th(IV) liegt die Vermutung einer höheren Komplexbildungskonstante als bei Am(III) nahe. Dies kann in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden, auch wenn die Komplexbildungskonstante von [ThEDTA] nur als Näherungswert angesehen werden sollte.

Innerhalb dieser Arbeit war es nicht möglich, die Komplexierung von U(VI) und Np(V) mit EDTA⁴⁻ zu bestätigen. Um diese Komplexe zu untersuchen, müssen höhere pH-Werte innerhalb der Messreihen verwendet werden. Jedoch kann gezeigt werden, dass U(VI) ab einem pH-Wert von >6 eine starke Tendenz zur Bildung von Hydroxiden ausbildet. Ab diesem pH-Wert ist es also nicht möglich, nur die U(VI)-EDTA-Spezies zu untersuchen. Im Gegensatz dazu kann bei Np(V) mit einer Bildung von Hydroxiden erst ab einem pH-Wert von 9 gerechnet werden. Speziationsrechnungen mittels Visual MINTEQ können diesen Sachverhalt bestätigen. Die Komplexierung von Th(IV) durch HEDTA³⁻ könnte mit Hilfe von weiteren Messpunkten möglich sein, jedoch würde auch hier nur ein Näherungswert erhalten werden, da die Komplexierung von HEDTA³⁻ durch Th(IV) vernachlässigt werden würde.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit Untersuchungen von Actiniden in verschiedenen Oxidationsstufen mittels des gekoppelten Systems aus CE und ICP-MS in umweltrelevanten Konzentrationen. Hintergrund für diese Untersuchungen ist die Langzeitsicherheitsanalyse für potentielle Endlager hochradioaktiver Abfälle.

Innerhalb des Kapitels 4 konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Hin- und Rückreaktion von Np(IV) mit Fe(III) mittels CE-ICP-MS zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion einer ersten Ordnung entspricht. Hierbei war es notwendig, die Reaktion mittels EDTA zu Quenchen. Es konnte gezeigt werden, dass EDTA eine selektive Komplexierung von Np(IV) unter den herrschenden Bedingungen verursacht, wodurch eine Veränderung der elektrophoretischen Mobilität des Np(IV) eintrat. Es war möglich, die Reaktion in 1 M HClO₄ bei variierenden Temperaturen und initialen Fe(II)- beziehungsweise Fe(III)-Konzentrationen zu beobachten und mittels der Peakflächen des einzelnen Neptuniumspezies zu quantifizieren. Für beide Reaktionswege konnten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1' bzw. k_2' ermittelt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten machten es möglich, die Aktivierungsenergien E_A , die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger , die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger und die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger beider Reaktionswege zu ermitteln. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Literatur. Durch die zufriedenstellenden Ergebnisse der Untersuchung beider Redoxreaktionswege von Np(IV) mit Fe(III), sind zukünftig weitere Experimente zu Redoxreaktionen denkbar. Möglich ist hierbei die Redoxreaktion von Actiniden mit weiteren Übergangsmetallen wie Mangan, Vanadium oder Kobalt.

Kapitel 5 zeigte die Untersuchungen von unterschiedlichen Actiniden mit variierenden Ligandsystemen. Zunächst wurde die Komplexbildung von U(VI) mit kleinen Dicarbonsäuren untersucht. Als Ligandsystem wurden hierbei Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure gewählt, um den Einfluß der Kettenlänge auf die Komplexierung zu prüfen. Hierbei konnte für alle drei Dicarbonsäuren gezeigt werden, dass bei den untersuchten pH-Bereichen, eine ausschließliche Komplexierung des U(VI) durch die vollständig deprotonierte Säure auftritt. Für Succinat muss erwähnt werden, dass eine mögliche Komplexierung durch Monohydrogensuccinat nicht komplett ausgeschlossen werden kann. Es war jedoch nicht möglich, anhand der geringen Anzahl an Messpunkten eine verlässliche Kurvenanpassung für das entsprechende System zu erhalten. Eine Aufnahme von weiteren Messpunkten in den entsprechenden pH-Bereichen kann zukünftig eine Bestimmung der Komplexbildungskonstanten ermöglichen. Aufgrund der variierenden maximalen Komplexierungsgrade kann geschlossen werden, je länger die Kettenlänge des Liganden ist, desto niedriger ist der maximale Komplexierungsgrad. Zudem konnte gezeigt werden, dass je größer die Kettenlänge des Liganden ist, desto geringer ist die ermittelte Komplexbildungskonstante β_i .

Eine weitere Messreihe beschäftigte sich mit der Komplexierung von U(VI), Np(V) und Am(III)

mit Oxalat. Es konnte gezeigt werden, dass nur die Komplexierung von der vollständig deprotonierten Säure erwartet werden kann. Es wurde ein maximaler Komplexierungsgrad von drei für das U(VI)-Oxalat-System erhalten. Am(III) und Np(V) zeigten einen maximalen Komplexierungsgrad von zwei. Die Komplexbildungskonstanten der Actinide steigen in der Reihenfolge $\text{NpO}_2^+ < \text{Am}^{3+} < \text{UO}_2^{2+}$. Dieser Trend konnte mit Hilfe der effektiven Ladungen erklärt werden. Die Untersuchung der Komplexierung von Th(IV) und Oxalat wurde nicht in der vorliegenden Arbeit durchgeführt, wodurch zukünftige Messreihen für dieses System denkbar sind.

Unter Kapitel 5 konnte die Komplexierung von U(VI) mittels Carbonat untersucht werden. Hierbei war es möglich, den Einfluß des verwendeten Kations, hier Natrium oder Lithium, auf das U(VI)-Carbonat-System zu zeigen. Es gelang nicht nur Komplexbildungskonstanten für $[\text{UO}_2\text{CO}_3]$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ und $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ zu erhalten, sondern auch für die jeweilige Kationenspezies $[\text{NaUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ und $[\text{LiUO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$. Es konnte gezeigt werden, dass das Kation einen geringen Einfluss auf die elektrophoretischen Mobilitäten der jeweiligen Spezies aufweist, jedoch einen großen Einfluss auf die Komplexbildungskonstanten zu haben scheint. Je nach Kationensystem scheinen sich Komplexe bevorzugt zu bilden, wobei an dieser Stelle nicht geklärt werden konnte, wodurch eine Stabilisierung der Komplexe auftritt. Zukünftig wäre es möglich, an dieser Stelle anzuknüpfen und weitere Kationen-U(VI)-Carbonat-Systeme, wie K^+ oder Mg^{2+} zu untersuchen.

Zu guter Letzt konnte innerhalb der vorliegenden Arbeit die Komplexierung von EDTA mit U(VI), Np(V), Am(III) und Th(IV) untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl U(VI) als auch Np(V) durch HEDTA^{3-} komplexiert wird. Für Am(III) konnte gezeigt werden, dass zwei unterschiedliche Komplexe angenommen werden können, nämlich $[\text{AmHEDTA}]$ und $[\text{AmEDTA}]^{1-}$. Aufgrund der Größe des EDTA-Chelats konnte für alle Actinide ein maximaler Komplexierungsgrad von eins angenommen werden. Für alle vier Komplexe konnten Komplexbildungskonstanten ermittelt werden. Die starke Komplexierung von Th(IV) durch EDTA^{4-} führte zu einer Veränderung des allgemeinen Vorgehens der Messreihe, sodass keine Variation des pH-Wertes zu unterschiedlichen Säurekonzentrationen führte, wie bei allen zuvor vorgestellten Messreihen. Es wurde eine Verdünnungsreihe des EDTAs hergestellt, wodurch es möglich war Näherungswerte für die Komplexbildungskonstante von $[\text{ThEDTA}]$ zu erhalten. Für die Komplexierung der Actinide mit HEDTA^{3-} konnte der folgende Trend erhalten werden. $\text{NpO}_2^+ < \text{UO}_2^{2+} < \text{Am}^{3+}$. Dieser wurde mittels der sterischen Hinderung der Actinylsauerstoffe und des großen Ligandensystems erklärt.

Für zukünftige Messreihen sind Untersuchungen von Actiniden mit anderen Liganden komplexerer Natur denkbar. Möglich wären hierbei Säurederivate, wie α -Hydroxycarbonsäuren oder Carbonsäureamide.

Abschließend ist zu sagen, dass es möglich ist sowohl Redoxreaktionen, als auch Komplexbildungen mittels der Kopplung aus Kapillarelektrophorese und Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma zu untersuchen. Hierbei können kinetische Parameter, wie Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, aber auch thermodynamische Parameter, wie Aktivierungsenergien,-enthalpien

und -entropien bestimmt werden. Zudem ist es möglich Komplexbildungskonstanten und elektrophoretische Mobilitäten der jeweiligen auftretenden Spezies zu ermitteln. Durch die geringen Nachweisgrenzen und benötigten Probenvolumina des gekoppelten Systems eignet es sich für die Actinidenforschung in umweltrelevanten Konzentrationen.

Anhang

A Probenpräparation und Messwerte Redoxreaktionen

Tabelle A.1: Einfluss von 2 mM H₄EDTA auf die Retentionszeiten und Peakflächen von Np(IV) und Np(V).

Lösungsmittel	t_i / s			Fläche / cps		Gesamtfläche / cps
	Br	Np(IV)	Np(V)	Np(IV)	Np(V)	
Ohne EDTA	748	524	445	1988436	248956	2237392
Ohne EDTA	750	529	447	2012864	249544	2262408
Mit EDTA	749	986	444	2809421	280548	3089969
Mit EDTA	760	1006	447	547174	54825	601999

Tabelle A.2: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	12,1 ± 1,1	87,9 ± 7,9
20	18,2 ± 1,6	81,8 ± 7,4
40	24,6 ± 2,2	75,4 ± 6,8
60	26,4 ± 2,4	73,6 ± 6,6
80	32,1 ± 2,9	67,9 ± 6,1
100	37,1 ± 3,3	62,9 ± 5,7
120	41,0 ± 3,7	59,0 ± 5,3
150	45,1 ± 4,1	54,9 ± 4,9
205	47,1 ± 4,2	52,9 ± 4,8

Tabelle A.3: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	11,6 ± 1,0	88,4 ± 8,0
20	17,8 ± 1,6	82,2 ± 7,4
40	24,1 ± 2,2	75,9 ± 6,8
60	28,3 ± 2,5	71,7 ± 6,5
80	34,6 ± 3,1	65,4 ± 5,9
100	36,6 ± 3,3	63,4 ± 5,7
120	40,3 ± 3,6	59,7 ± 5,4
150	43,3 ± 3,9	56,7 ± 5,1
200	48,9 ± 4,4	51,1 ± 4,6

Tabelle A.4: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=2,1 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	14,6 ± 1,3	85,4 ± 7,7
15	21,9 ± 2,0	78,1 ± 7,0
30	30,8 ± 2,8	69,2 ± 6,2
45	38,0 ± 3,4	62,0 ± 5,6
60	41,3 ± 3,7	58,7 ± 5,3
82	51,5 ± 4,6	48,5 ± 4,4
102	57,0 ± 5,1	43,0 ± 3,9

Tabelle A.5: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=5,0 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	15,7 ± 1,4	84,3 ± 7,6
10	28,5 ± 2,6	71,5 ± 6,4
20	40,4 ± 3,6	59,6 ± 5,4
30	48,7 ± 4,4	51,3 ± 4,6
40	56,1 ± 5,1	43,9 ± 3,9
50	62,2 ± 5,6	37,8 ± 3,4
60	67,8 ± 6,1	32,2 ± 2,9
70	70,7 ± 6,4	29,3 ± 2,6
80	73,6 ± 6,6	26,4 ± 2,4
250	83,4 ± 7,5	16,6 ± 1,5

Tabelle A.6: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=5,0 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	16,9 ± 1,5	83,1 ± 7,5
10	28,4 ± 2,6	71,6 ± 6,4
20	38,2 ± 3,4	61,8 ± 5,6
30	49,1 ± 4,4	50,9 ± 4,6
40	55,2 ± 5,0	44,8 ± 4,0
60	65,8 ± 5,9	34,2 ± 3,1
70	71,6 ± 6,4	28,4 ± 6
130	83,1 ± 7,5	16,9 ± 1,5

Tabelle A.7: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=11,0 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	15,7 ± 1,4	84,3 ± 7,6
5	32,4 ± 2,9	67,6 ± 6,1
10	44,0 ± 4,0	56,0 ± 5,0
15	49,8 ± 4,5	50,2 ± 4,5
20	59,3 ± 5,3	40,7 ± 3,7
25	65,9 ± 5,9	34,1 ± 3,1
30	67,9 ± 6,1	32,1 ± 2,9
243	92,0 ± 8,3	8,0 ± 0,7

Tabelle A.8: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=11,0 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	18,9 ± 1,7	81,1 ± 7,3
5	27,3 ± 2,5	72,7 ± 6,5
10	41,9 ± 3,8	58,1 ± 5,2
15	54,7 ± 4,9	45,3 ± 4,1
20	60,9 ± 5,5	39,1 ± 3,5
25	67,4 ± 6,1	32,6 ± 2,9

Tabelle A.9: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO₄, 20°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	7,2 ± 0,6	92,8 ± 8,4
39	12,0 ± 1,1	88,0 ± 7,9
77	17,1 ± 1,5	82,9 ± 7,5
117	20,8 ± 1,9	79,2 ± 7,1
153	24,8 ± 2,2	75,2 ± 6,8
188	27,6 ± 2,5	72,4 ± 6,5
224	30,1 ± 2,7	69,9 ± 6,3
254	32,7 ± 2,9	67,3 ± 6,1
288	34,5 ± 3,1	65,5 ± 5,9
318	35,4 ± 3,2	64,6 ± 5,8
346	36,5 ± 3,3	63,5 ± 5,7

Tabelle A.10: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO₄, 20°C.

Zeit/min	Np(V)	Np(IV)
1	8,8 ± 0,8	91,2 ± 8,2
34	13,6 ± 1,2	86,4 ± 7,8
69	17,5 ± 1,6	82,5 ± 7,4
105	21,4 ± 1,9	78,6 ± 7,1
175	26,9 ± 2,4	73,1 ± 6,6
210	29,5 ± 2,7	70,5 ± 6,3
244	31,2 ± 2,8	68,8 ± 6,2
293	31,6 ± 2,8	68,4 ± 6,2
339	31,9 ± 2,9	68,1 ± 6,1

Tabelle A.11: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO₄, 30°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	12,1 ± 1,1	87,9 ± 7,9
16	23,7 ± 2,1	76,3 ± 6,9
30	35,2 ± 3,2	64,8 ± 5,8
45	42,5 ± 3,8	57,5 ± 5,2
60	51,3 ± 4,6	48,7 ± 4,4
74	54,1 ± 4,9	45,9 ± 4,1
90	60,2 ± 5,4	39,8 ± 3,6
210	61,7 ± 5,6	38,3 ± 3,4

Tabelle A.12: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO₄, 30°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	13,4 ± 1,2	86,6 ± 7,8
16	30,6 ± 2,8	69,4 ± 6,2
31	41,0 ± 3,7	59,0 ± 5,3
45	50,6 ± 4,6	49,4 ± 4,4
64	58,2 ± 5,2	42,0 ± 3,8
94	66,2 ± 6,0	33,8 ± 3,0
126	68,1 ± 6,1	31,9 ± 2,9

Tabelle A.13: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO₄, 40°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	13,1 ± 1,2	86,9 ± 7,8
3	25,3 ± 2,3	74,7 ± 6,7
6	38,5 ± 3,5	61,5 ± 5,5
9	46,5 ± 4,2	53,5 ± 4,8
13	54,4 ± 4,9	45,6 ± 4,1
17	59,6 ± 5,4	40,4 ± 3,6
36	66,8 ± 6,0	33,2 ± 3,0
70	69,4 ± 6,2	30,6 ± 2,8

Tabelle A.14: Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO₄, 40°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	17,4 ± 1,6	82,6 ± 7,4
3	32,6 ± 2,9	67,4 ± 6,1
6	46,1 ± 4,1	53,9 ± 4,9
9	56,2 ± 5,1	43,8 ± 3,9
12	66,1 ± 6,0	33,9 ± 3,0
31	79,6 ± 7,2	20,4 ± 1,8
64	82,8 ± 7,5	17,2 ± 1,5

Tabelle A.15: Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,43 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(IV)	Np(V)
1	1,4 ± 0,1	98,6 ± 8,9
32	7,9 ± 0,7	92, ± 8,3
60	13,3 ± 1,2	86,7 ± 7,8
90	17,6 ± 1,6	82,4 ± 7,4
120	22,3 ± 2,0	77,7 ± 7,0
160	26,3 ± 2,4	73,7 ± 6,6
192	30,1 ± 2,7	69,9 ± 6,3
225	31,9 ± 2,9	68,1 ± 6,1
264	32,0 ± 2,9	68,0 ± 6,1
360	36,4 ± 3,3	63,6 ± 5,7

Tabelle A.16: Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,50 mM in 1 M HClO₄ 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(IV)	Np(V)
1	1,4 ± 0,1	98,6 ± 8,9
27	8,1 ± 0,7	91,9 ± 8,3
59	14,7 ± 1,3	85,3 ± 7,7
85	21,1 ± 0,9	78,9 ± 7,1
112	24,5 ± 2,2	75,5 ± 6,8
140	29,6 ± 2,7	70,4 ± 6,3
170	31,9 ± 2,9	68,1 ± 6,1
200	36,4 ± 3,3	63,6 ± 5,7
244	41,6 ± 3,7	58,4 ± 5,3

Tabelle A.17: Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=1,13 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(IV)	Np(V)
1	1,8 ± 0,2	98,2 ± 8,8
20	10,3 ± 0,9	89,7 ± 8,1
40	20,4 ± 1,8	79,6 ± 7,2
60	28,0 ± 2,5	72,0 ± 6,5
80	34,7 ± 3,1	65,3 ± 5,9
100	39,9 ± 3,6	60,1 ± 5,4
120	45,8 ± 4,1	54,2 ± 4,9
141	48,9 ± 4,4	51,1 ± 4,6
196	56,9 ± 5,1	43,1 ± 3,9
160	52,9 ± 4,8	47,1 ± 4,2

Tabelle A.18: Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=2,34 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(IV)	Np(V)
1	2,9 ± 0,3	97,1 ± 8,7
30	30,5 ± 2,7	69,5 ± 6,3
60	48,7 ± 4,4	51,3 ± 4,6
90	61,3 ± 5,5	38,7 ± 3,5
10	12,2 ± 1,1	87,8 ± 7,9
20	20,9 ± 1,9	79,1 ± 7,1
40	36,1 ± 3,2	63,9 ± 5,8
50	43, ± 3,9	56,4 ± 5,1
70	53,3 ± 4,8	46,7 ± 4,2
80	58,4 ± 5,3	41,6 ± 3,7
106	67,9 ± 6,1	32,1 ± 2,9

Tabelle A.19: Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=5,03 mM in 1 M HClO₄, 25°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(IV)	Np(V)
1	5,2 ± 0,5	94,8 ± 8,5
3	8,6 ± 0,8	91,4 ± 8,2
6	16,0 ± 1,4	84,0 ± 7,6
9	22,8 ± 2,0	77,2 ± 7,0
12	28,4 ± 2,6	71,6 ± 6,4
15	33,4 ± 3,0	66,6 ± 6,0
18	38,5 ± 3,5	61,5 ± 5,5
21	42,9 ± 3,9	57,1 ± 5,1
24	47,2 ± 4,2	52,8 ± 4,8
27	51,4 ± 4,6	48,6 ± 4,4
33	58,0 ± 5,2	42,0 ± 3,8

Tabelle A.20: Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,5 mM in 1 M HClO₄, 30°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(IV)	Np(V)
1	1,5 ± 0,1	98,5 ± 8,9
15	5,6 ± 0,5	94,4 ± 8,5
30	9,2 ± 0,8	90,8 ± 8,2
60	17,6 ± 1,6	82,4 ± 7,4
90	23,1 ± 2,1	76,9 ± 6,9
121	29,1 ± 2,6	70,9 ± 6,4

Tabelle A.21: Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,5 mM in 1 M HClO₄, 30°C.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(IV)	Np(V)
1	1,3 ± 0,1	98,7 ± 8,9
15	5,3 ± 0,5	94,7 ± 8,5
30	10,6 ± 1,0	89,4 ± 8,0
45	13,0 ± 1,2	87,0 ± 7,8
60	16,5 ± 1,5	83,5 ± 7,5
75	19,1 ± 1,7	80,9 ± 7,3
91	22,5 ± 2,0	77,5 ± 7,0
105	24,5 ± 2,2	75,5 ± 6,8

Tabelle A.22: Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit $[\text{Fe(II)}]=0,5 \text{ mM}$ in 1 M HClO_4 , $34,5^\circ\text{C}$.

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(IV)	Np(V)
1	$1,5 \pm 0,1$	$98,5 \pm 8,9$
30	$12,6 \pm 1,1$	$87,4 \pm 7,9$
60	$21,1 \pm 1,9$	$78,9 \pm 7,1$
10	$5,2 \pm 0,5$	$94,8 \pm 8,5$
20	$8,5 \pm 0,8$	$91,5 \pm 8,2$
40	$14,9 \pm 1,3$	$85,1 \pm 7,7$
50	$17,3 \pm 1,6$	$82,7 \pm 7,4$
70	$22,5 \pm 2,0$	$77,5 \pm 7,0$
80	$24,0 \pm 2,2$	$76,0 \pm 6,8$
90	$25,5 \pm 2,3$	$74,5 \pm 6,7$

Tabelle A.23: Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit $[\text{Fe(II)}]=0,5 \text{ mM}$ in 1 M HClO_4 , 40°C .

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(IV)	Np(V)
1	$1,7 \pm 0,2$	$98,3 \pm 8,8$
8	$5,6 \pm 0,5$	$94,4 \pm 8,5$
12	$8,1 \pm 0,7$	$91,9 \pm 8,3$
16	$9,4 \pm 0,9$	$90,6 \pm 8,1$
20,5	$11,1 \pm 1,0$	$88,9 \pm 8,0$
30	$16,4 \pm 1,5$	$83,6 \pm 7,5$

Tabelle A.24: Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit $[\text{Fe(II)}]=0,5 \text{ mM}$ in 1 M HClO_4 , 40°C .

Zeit/min	Anteile / %	
	Np(V)	Np(IV)
1	$98,6 \pm 8,9$	$1,4 \pm 0,1$
8	$94,8 \pm 8,5$	$5,2 \pm 0,5$
16	$90,9 \pm 8,2$	$9,1 \pm 0,8$
25	$87,0 \pm 7,8$	$13,0 \pm 1,2$
34	$82,6 \pm 7,4$	$17,4 \pm 1,6$
44	$80,3 \pm 7,2$	$19,7 \pm 1,8$
54	$77,3 \pm 7,0$	$22,7 \pm 2,0$
64	$74,4 \pm 6,7$	$25,6 \pm 2,3$
77	$70,7 \pm 6,4$	$29,3 \pm 2,6$

B Probenpräparation und Messwerte Komplexbildung

Tabelle B.1: U(VI) mit 1 mM Bernsteinsäure_{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	[Succ ²⁻] / M	V _{Zugabe} / μL	NaClO ₄ × H ₂ O / mg	t _i / s		μ _{eff} / 10 ⁻⁴ cm ² /Vs
				U(VI)	EOF	
1,95	5,79 × 10 ⁻⁹	20 ^a	185,4	676	1096	3,27 ± 0,08
2,45	5,68 × 10 ⁻⁸	8,9 ^a	199,4	676	1097	3,28 ± 0,08
3,03	7,58 × 10 ⁻⁷	3 ^a	206,7	677	1084	3,20 ± 0,08
3,25	1,95 × 10 ⁻⁶	0,6 ^a	209,7	679	1073	3,13 ± 0,08
3,40	3,65 × 10 ⁻⁶	30 ^b	210,6	724	1169	3,03 ± 0,07
3,57	7,23 × 10 ⁻⁶	15 ^b	210,4	701	1109	3,03 ± 0,07
3,78	1,60 × 10 ⁻⁵	5 ^b	210,1	713	1098	2,85 ± 0,07
3,98	3,22 × 10 ⁻⁵	0	209,9	724	1052	2,49 ± 0,07
4,40	1,12 × 10 ⁻⁴	25 ^c	209,5	759	1055	2,14 ± 0,06
4,61	1,86 × 10 ⁻⁴	65 ^c	209,4	842	1011	1,15 ± 0,05
4,81	2,80 × 10 ⁻⁴	80 ^c	209,2	1092	975	-0,63 ± 0,04
5,24	5,32 × 10 ⁻⁴	120 ^c	208,6	1293	955	-1,58 ± 0,04
5,35	5,97 × 10 ⁻⁴	140 ^c	208,6	1308	945	-1,70 ± 0,04
5,58	7,19 × 10 ⁻⁴	150 ^c	208,3	1325	926	-1,88 ± 0,04
5,85	8,28 × 10 ⁻⁴	160 ^c	208,0	1362	920	-2,04 ± 0,05
6,04	8,82 × 10 ⁻⁴	170 ^c	207,9	1489	901	-2,53 ± 0,05
6,53	9,59 × 10 ⁻⁴	200 ^c	207,9	1407	888	-2,40 ± 0,05

Zugabe von: ^a 9,14 M HClO₄, ^b 0,1 M HClO₄, ^c 0,1 M NaOH.

Tabelle B.2: U(VI) mit 1 mM Oxalsäure_{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 23°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	[Oxal ²⁻] / M	V _{Zugabe} / μL	NaClO ₄ × H ₂ O / mg	t _i / s		μ _{eff} / 10 ⁻⁴ cm ² /Vs
				U(VI)	EOF	
1,09	9,52×10 ⁻⁷	108 ^a	72,9	776	946	1,33 ± 0,06
1,20	1,39×10 ⁻⁶	80 ^a	108,2	844	971	0,90 ± 0,05
1,35	2,29×10 ⁻⁶	53 ^a	142,2	909	996	0,56 ± 0,05
1,57	4,49×10 ⁻⁶	32 ^a	168,5	987	1018	0,18 ± 0,04
1,73	7,08×10 ⁻⁶	23 ^a	179,8	1035	1022	-0,07 ± 0,04
1,97	1,34×10 ⁻⁵	14 ^a	191,1	1079	1011	-0,36 ± 0,04
2,16	2,17×10 ⁻⁵	10 ^a	196,0	1113	1014	-0,50 ± 0,04
2,38	3,68×10 ⁻⁵	7 ^a	199,7	1277	1025	-1,11 ± 0,04
2,53	5,20×10 ⁻⁵	4 ^a	203,4	1430	1025	-1,59 ± 0,04
2,81	9,63×10 ⁻⁵	2 ^a	205,8	1455	1008	-1,76 ± 0,04
3,00	1,43×10 ⁻⁴	1 ^a	206,9	1576	1020	-2,00 ± 0,04
3,18	2,02×10 ⁻⁴	0,5 ^a	207,4	1764	1065	-2,15 ± 0,04
3,37	2,82×10 ⁻⁴	5 ^b	207,9	1856	1085	-2,21 ± 0,04
3,57	3,84×10 ⁻⁴	38 ^b	208,3	1867	1073	-2,29 ± 0,04
3,78	5,03×10 ⁻⁴	56 ^b	208,3	1939	1092	-2,31 ± 0,04
3,95	6,00×10 ⁻⁴	90 ^b	208,8	1928	1074	-2,38 ± 0,04
4,21	7,32×10 ⁻⁴	130 ^b	209,2	1984	1068	-2,50 ± 0,04
4,37	7,98×10 ⁻⁴	110 ^b	208,6	2027	1063	-2,58 ± 0,04
4,63	8,78×10 ⁻⁴	155 ^b	209,3	2073	1053	-2,70 ± 0,04
4,85	9,23×10 ⁻⁴	160 ^b	209,3	2037	1051	-2,66 ± 0,04
4,98	9,42×10 ⁻⁴	170 ^b	209,4	2067	1062	-2,65 ± 0,04
5,25	9,68×10 ⁻⁴	180 ^b	209,6	2095	1047	-2,76 ± 0,04
5,45	9,79×10 ⁻⁴	183 ^b	209,6	1897	1012	-2,66 ± 0,05
5,58	9,85×10 ⁻⁴	190 ^b	209,7	2068	1022	-2,86 ± 0,04

^a Zugabe von 9,14 M HClO₄,

^b Zugabe von 0,1 M NaOH.

Tabelle B.3: U(VI) mit 1 mM Malonsäure_{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	[Mal ²⁻] / M	V _{Zugabe} / μL	NaClO ₄ × H ₂ O / mg	t _i / s		μ _{eff} / 10 ⁻⁴ cm ² /Vs
				U(VI)	EOF	
1,03	1,64×10 ⁻⁹	106 ^a	76,1	587	938	3,67 ± 0,10
1,24	4,24×10 ⁻⁹	72 ^a	119,0	616	982	3,48 ± 0,09
1,38	7,95×10 ⁻⁹	47 ^a	150,5	627	996	3,40 ± 0,09
1,55	1,69×10 ⁻⁸	33 ^a	168,1	636	1006	3,33 ± 0,09
1,82	5,50×10 ⁻⁸	20 ^a	184,4	641	1012	3,30 ± 0,09
1,98	1,08×10 ⁻⁷	11 ^a	195,7	653	1018	3,17 ± 0,08
2,21	2,75×10 ⁻⁷	7 ^a	200,5	676	1016	2,86 ± 0,08
2,36	4,92×10 ⁻⁷	4 ^a	204,2	689	1018	2,70 ± 0,08
2,64	1,35×10 ⁻⁶	4 ^a	203,8	739	1013	2,12 ± 0,07
2,83	2,51×10 ⁻⁶	3 ^a	204,9	780	1004	1,64 ± 0,06
2,99	4,10×10 ⁻⁶	1 ^a	207,2	842	1008	1,13 ± 0,05
3,23	8,12×10 ⁻⁶	0	208,3	882	1012	0,84 ± 0,05
3,43	1,38×10 ⁻⁵	10 ^b	208,3	912	1006	0,59 ± 0,04
3,65	2,39×10 ⁻⁵	20 ^b	208,4	942	993	0,31 ± 0,04
3,87	4,03×10 ⁻⁵	30 ^b	208,5	975	990	0,09 ± 0,04
4,06	6,22×10 ⁻⁵	50 ^b	208,9	985	998	0,08 ± 0,04
4,23	9,03×10 ⁻⁵	65 ^b	209,1	983	993	0,06 ± 0,04
4,46	1,45×10 ⁻⁴	90 ^b	209,5	971	1020	0,28 ± 0,04
4,60	1,91×10 ⁻⁴	100 ^b	209,6	1081	1011	-0,37 ± 0,04
4,82	2,82×10 ⁻⁴	120 ^b	209,8	1140	988	-0,78 ± 0,04
4,97	3,57×10 ⁻⁴	125 ^b	209,7	1188	967	-1,11 ± 0,04
5,22	4,98×10 ⁻⁴	130 ^b	209,5	1218	947	-1,35 ± 0,04
5,43	6,17×10 ⁻⁴	140 ^b	209,5	1020	1005	-0,09 ± 0,04
5,63	7,18×10 ⁻⁴	150 ^b	209,5	1231	952	-1,37 ± 0,04
5,86	8,12×10 ⁻⁴	160 ^b	209,5	1296	925	-1,78 ± 0,04
6,08	8,78×10 ⁻⁴	200 ^b	210,2	1396	878	-2,44 ± 0,05

^a Zugabe von 9,14 M HClO₄,

^b Zugabe von 0,1 M NaOH.

Tabelle B.4: U(VI), Np(V) und Am(III) mit 10 mM Oxalsäure_{total} bei einer Ionenstärke von 0,14 M; CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	[Oxal ²⁻]/M	V _{Zugabe} /μL	NaClO ₄ × H ₂ O / mg	t _i / s		EOF	Am(III)	Np(V)	U(VI)	μ _i / 10 ⁻⁴ cm ² /(Vs)	
				Am(III)	U(VI)					U(VI)	Np(V)
0,91	5,39×10 ⁻⁶	120 ^a	48,2	571	892	664	908	3,75 ± 0,11	0,11 ± 0,05	2,34 ± 0,08	
1,04	8,54×10 ⁻⁶	90 ^a	86,5	621	995	701	958	3,27 ± 0,09	-0,23 ± 0,04	2,20 ± 0,07	
1,2	1,46×10 ⁻⁵	65 ^a	115,8	677	1106	730	983	2,65 ± 0,08	-0,65 ± 0,04	2,04 ± 0,07	
1,37	2,49×10 ⁻⁵	35 ^a	151,1	756	1291	779	1029	2,03 ± 0,06	-1,14 ± 0,04	1,80 ± 0,06	
1,63	5,27×10 ⁻⁵	20 ^a	168,6	844	1577	835	1047	1,33 ± 0,05	-1,86 ± 0,04	1,40 ± 0,05	
1,56	4,34×10 ⁻⁵	15 ^a	175,0	818	1494	817	1042	1,52 ± 0,05	-1,67 ± 0,04	1,53 ± 0,05	
1,76	7,49×10 ⁻⁵	10 ^a	176,5	888	1721	874	1056	1,04 ± 0,05	-2,11 ± 0,04	1,14 ± 0,05	
2,07	1,65×10 ⁻⁴	5 ^a	188,9	995	2006	976	1053	0,76 ± 0,04	-2,37 ± 0,04	0,90 ± 0,05	
1,88	1,02×10 ⁻⁴	0	188,9	914	1806	894	1038	0,32 ± 0,04	-2,61 ± 0,04	0,43 ± 0,04	
2,37	3,38×10 ⁻⁴	60 ^b	180,4	1158	2339	1165	1074	-0,39 ± 0,03	-2,91 ± 0,05	-0,42 ± 0,03	
2,61	5,84×10 ⁻⁴	6 ^c	177,8	1212	2377	1238	1062	-0,67 ± 0,03	-3,01 ± 0,05	-0,77 ± 0,03	
2,71	7,28×10 ⁻⁴	7 ^c	173,9	1301	2545	1348	1094	-0,84 ± 0,03	-3,01 ± 0,05	-1,00 ± 0,03	
2,96	1,23×10 ⁻³	8 ^c	169,8	1394	2560	1483	1076	-1,23 ± 0,03	-3,11 ± 0,05	-1,48 ± 0,03	
3,13	1,73×10 ⁻³	9 ^c	163,3	1464	2579	1576	1071	-1,45 ± 0,04	-3,15 ± 0,05	-1,73 ± 0,04	
3,4	2,81×10 ⁻³	10 ^c	166,1	1535	2539	1718	1048	-1,75 ± 0,04	-3,23 ± 0,05	-2,15 ± 0,04	
3,33	2,50×10 ⁻³	10,4 ^c	159,8	1517	2553	1662	1048	-1,70 ± 0,04	-3,25 ± 0,05	-2,03 ± 0,04	
3,61	3,88×10 ⁻³	11 ^c	154,0	1585	2463	1803	1036	-1,93 ± 0,04	-3,23 ± 0,05	-2,37 ± 0,04	
3,74	4,62×10 ⁻³	12 ^c	148,8	1624	2459	1867	1032	-2,04 ± 0,04	-3,25 ± 0,05	-2,50 ± 0,04	
4,26	7,40×10 ⁻³	14 ^c	144,2	1750	2473	2060	1026	-2,33 ± 0,04	-3,30 ± 0,05	-2,83 ± 0,05	

^a Zugabe von 9,14 M HClO₄, ^b Zugabe von 1 M NaOH, ^c Zugabe von 12,5 M NaOH.

Tabelle B.5: Einwaagen der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Na₂CO₃total bei einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bzw. -10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	Puffer	V ^a / μL	V ^b / μL	NaClO ₄ × H ₂ O / mg
1,90	-	220,0	0,0	107
3,06	-	213,0	15,0	106
3,71	-	215,0	27,0	105
3,80	MES	214,5	4,0	106
3,87	MES	209,0	-	115
4,01	-	211,0	17,5	113
4,27	MES	208,0	-	105
4,28	MES	208,0	-	113
4,37	MES	208,0	-	114
4,46	MES	206,0	-	106
4,47	MES	208,0	-	119
4,60	-	211,0	-	120
4,77	MES	212,0	-	110
4,86	MES	202,0	-	123
5,11	MES	202,0	-	117
5,22	MES	200,0	-	119

pH	Puffer	V ^a / μL	V ^b / μL	NaCl / mg
7,42	HEPES + TTAB	90,0	-	60
8,05	HEPES + TTAB	55,0	-	65
9,78	CHES + TTAB	-	-	65

^a Zugabe von 9,14 M HClO₄, ^b Zugabe von 1 M NaOH.

Tabelle B.6: Erhaltene Retentionszeiten der Natrium-Messreihe U(VI) mit 0,1 M Na₂CO₃total bei einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bzw. -10 kV bei 25°C.

pH	[CO ₃ ²⁻] / M	t _{U(VI)} / s	t _{EOF} / s	μ _{eff} / 10 ⁻⁴ cm ² /(Vs)
1,90	9,98×10 ⁻¹⁴	654	1027	3,20 ± 0,08
3,06	2,08×10 ⁻¹¹	666	1032	3,08 ± 0,08
3,71	4,14×10 ⁻¹⁰	674	1011	2,85 ± 0,08
3,80	6,26×10 ⁻¹⁰	693	958	2,31 ± 0,07
3,87	8,64×10 ⁻¹⁰	772	1032	1,89 ± 0,06
4,01	1,64×10 ⁻⁹	817	1014	1,37 ± 0,05
4,27	5,40×10 ⁻⁹	955	1033	0,46 ± 0,04
4,28	5,65×10 ⁻⁹	904	981	0,50 ± 0,05
4,37	8,53×10 ⁻⁹	1172	990	-0,91 ± 0,04
4,46	1,29×10 ⁻⁸	1246	1049	-0,87 ± 0,03
4,47	1,34×10 ⁻⁸	1370	958	-1,81 ± 0,04
4,60	2,43×10 ⁻⁸	1195	1032	-0,76 ± 0,04
4,77	5,23×10 ⁻⁸	1501	1032	-1,75 ± 0,04
4,86	7,84×10 ⁻⁸	2393	972	-3,53 ± 0,05
5,11	2,38×10 ⁻⁷	2330	981	-3,41 ± 0,05
5,22	3,84×10 ⁻⁷	2183	937	-3,52 ± 0,06
7,42	4,86×10 ⁻⁴	481	683	-3,55 ± 0,15
8,05	2,11×10 ⁻³	476	673	-3,56 ± 0,15
9,78	5,40×10 ⁻²	557	892	-3,90 ± 0,11

Tabelle B.7: Einwaagen der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Li_2CO_3 total bei einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bzw. -10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	Puffer	$V^a / \mu\text{L}$	$\text{NaClO}_4 \times \text{H}_2\text{O} / \text{mg}$
1,97	-	220,0	110
2,55	-	212,0	131
3,50	-	211,0	140
3,87	MES	210,0	119
4,23	MES	208,5	127
4,26	MES	210,0	124
4,56	MES	212,5	110
4,47	MES	209,0	123
4,63	MES	209,5	138
4,71	MES	207,0	141
4,75	MES	208,0	130
4,80	MES	208,0	136
4,86	MES	204,0	133
5,08	MES	205,0	138
5,10	MES	203,0	134
5,13	MES	202,0	137
6,26	MES	150,0	151

pH	Puffer	$V^a / \mu\text{L}$	NaCl / mg
7,11	HEPES + TTAB	80,0	51
7,44	HEPES + TTAB	40,0	649
11,09	MES	0,0	122

^a Zugabe von 9,14 M HClO_4 .

Tabelle B.8: Erhaltene Retentionszeiten der Lithium-Messreihe U(VI) mit 0,1 M Li_2CO_3 total bei einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bzw. -10 kV bei 25°C.

pH	$[\text{CO}_3^{2-}] / \text{M}$	$t_{\text{U(VI)}} / \text{s}$	$t_{\text{EOF}} / \text{s}$	$\mu_{\text{eff}} / 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$
1,64	$3,01 \times 10^{-14}$	664	1025	$3,06 \pm 0,08$
1,97	$1,38 \times 10^{-13}$	670	1023	$2,98 \pm 0,08$
2,55	$1,99 \times 10^{-12}$	673	1014	$2,88 \pm 0,08$
3,50	$1,58 \times 10^{-10}$	685	1016	$2,74 \pm 0,08$
3,87	$8,64 \times 10^{-10}$	689	1020	$2,72 \pm 0,08$
4,23	$4,50 \times 10^{-9}$	728	1070	$2,53 \pm 0,07$
4,26	$5,16 \times 10^{-9}$	707	1032	$2,57 \pm 0,07$
4,56	$2,02 \times 10^{-8}$	721	1020	$2,35 \pm 0,07$
4,47	$1,35 \times 10^{-8}$	919	1056	$0,81 \pm 0,04$
4,63	$2,78 \times 10^{-8}$	953	1051	$0,56 \pm 0,04$
4,71	$3,99 \times 10^{-8}$	982	1021	$0,22 \pm 0,04$
4,75	$4,78 \times 10^{-8}$	1027	1028	$0,00 \pm 0,04$
4,80	$5,99 \times 10^{-8}$	992	995	$0,02 \pm 0,04$
4,86	$7,84 \times 10^{-8}$	1101	1009	$-0,48 \pm 0,04$
5,08	$2,08 \times 10^{-7}$	1827	978	$-2,75 \pm 0,05$
5,10	$2,28 \times 10^{-7}$	1959	977	$-2,96 \pm 0,05$
5,13	$2,59 \times 10^{-7}$	1686	980	$-2,47 \pm 0,04$
6,26	$2,11 \times 10^{-5}$	2211	936	$-3,56 \pm 0,06$
7,11	$2,28 \times 10^{-4}$	524	727	$-3,08 \pm 0,12$
7,44	$5,10 \times 10^{-4}$	527	738	$-3,14 \pm 0,12$
11,00	$9,51 \times 10^{-2}$	1596	760	$-3,98 \pm 0,07$

Tabelle B.9: Einwaagen und Retentionszeiten der Messreihe von Np(V) mit 1 mM EDTA_{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	[HEDTA ³⁻] /	V _{Zugabe} /	NaClO ₄ × H ₂ O /	t _i / s		μ _{eff} /
	M	μL	mg	Np(V)	EOF	10 ⁻⁴ cm ² /Vs
0,95	3,64×10 ⁻¹²	100 ^a	81,2	664	918	2,40 ± 0,08
1,29	5,85×10 ⁻¹¹	45 ^a	153	716	994	2,25 ± 0,07
1,52	3,28×10 ⁻¹⁰	25 ^a	175	728	1006	2,19 ± 0,07
1,88	3,60×10 ⁻⁹	11 ^a	194,1	740	1024	2,17 ± 0,07
2,01	7,74×10 ⁻⁹	8 ^a	198,6	753	1042	2,13 ± 0,06
2,35	4,70×10 ⁻⁸	4 ^a	204	755	1039	2,10 ± 0,06
2,61	1,428×10 ⁻⁷	300 ^b	212,5	753	1032	2,07 ± 0,06
2,94	4,48×10 ⁻⁷	200 ^b	211,3	747	999	1,95 ± 0,06
3,19	9,62×10 ⁻⁷	83 ^b	210,5	745	992	1,93 ± 0,06
3,57	2,71×10 ⁻⁶	35 ^b	210	768	1011	1,81 ± 0,06
3,89	6,13×10 ⁻⁶	25 ^b	208	775	1004	1,71 ± 0,06
4,27	1,48×10 ⁻⁵	13 ^b	209,4	790	1009	1,59 ± 0,06
4,52	2,618×10 ⁻⁵	7,5 ^b	210,3	803	1009	1,47 ± 0,06
4,88	5,98×10 ⁻⁵	2 ^b	209,4	831	1039	1,39 ± 0,05
5,17	1,09×10 ⁻⁴	0	207,2	867	1023	1,02 ± 0,05
5,44	1,85×10 ⁻⁴	6 ^c	210,2	916	1001	0,53 ± 0,05
5,75	3,17×10 ⁻⁴	12 ^c	208,3	974	934	-0,25 ± 0,05
6,02	4,64×10 ⁻⁴	17 ^c	209,4	1096	904	-1,12 ± 0,05
6,19	5,61×10 ⁻⁴	30 ^c	207,8	1155	876	-1,59 ± 0,05
6,65	7,87×10 ⁻⁴	60 ^c	211,7	1227	824	-2,31 ± 0,06
6,9	8,68×10 ⁻⁴	80 ^c	211,3	1225	806	-2,45 ± 0,06
7,08	9,09×10 ⁻⁴	100 ^c	209,5	1258	808	-2,56 ± 0,06

Zugabe von: ^a 9,14 M HClO₄, ^b 0,1 M HClO₄, ^c 0,1 M NaOH.

Tabelle B.10: Einwaagen und Retentionszeiten der Messreihe von Am(III) mit 1 mM EDTA_{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	[HEDTA ³⁻] / M	[EDTA ⁴⁻] / M	V _{HClO₄} / μ L	NaClO ₄ × H ₂ O / mg	Am(III)	t _i / s	$\mu_{\text{eff}} / 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
0,86	1,67 × 10 ⁻¹²	6,28 × 10 ⁻²²	130 ^a	43,5	473	886	5,69 ± 0,15
0,89	2,17 × 10 ⁻¹²	8,72 × 10 ⁻²²	110 ^a	71,0	477	889	5,60 ± 0,15
0,98	4,68 × 10 ⁻¹²	2,31 × 10 ⁻²¹	100 ^a	83,6	504	953	5,40 ± 0,14
1,16	2,08 × 10 ⁻¹¹	1,55 × 10 ⁻²⁰	65 ^a	125,8	539	1007	4,99 ± 0,12
1,17	2,25 × 10 ⁻¹¹	1,72 × 10 ⁻²⁰	60 ^a	134,6	528	962	4,95 ± 0,13
1,31	6,82 × 10 ⁻¹¹	7,20 × 10 ⁻²⁰	39 ^a	156,0	584	982	4,01 ± 0,10
1,48	2,45 × 10 ⁻¹⁰	3,83 × 10 ⁻¹⁹	30 ^a	170,0	658	973	2,84 ± 0,08
1,50	2,83 × 10 ⁻¹⁰	4,64 × 10 ⁻¹⁹	30 ^a	170,1	706	1037	2,61 ± 0,07
1,62	6,62 × 10 ⁻¹⁰	1,43 × 10 ⁻¹⁸	20 ^a	181,6	882	1070	1,15 ± 0,05
1,68	9,95 × 10 ⁻¹⁰	2,47 × 10 ⁻¹⁸	15 ^a	187,0	967	1015	0,28 ± 0,04
1,97*	6,14 × 10 ⁻⁹	2,97 × 10 ⁻¹⁷	10 ^a	196,2	1207	1076	-0,58 ± 0,03
1,98	6,51 × 10 ⁻⁹	3,22 × 10 ⁻¹⁷	9 ^a	196,4	1152	1014	-0,68 ± 0,04
2,13	1,50 × 10 ⁻⁸	1,05 × 10 ⁻¹⁶	6 ^a	200,8	1270	1044	-0,99 ± 0,03
2,27	3,06 × 10 ⁻⁸	2,95 × 10 ⁻¹⁶	5 ^a	203,1	1234	1016	-1,00 ± 0,04
2,44	6,73 × 10 ⁻⁸	9,60 × 10 ⁻¹⁶	3 ^a	203,2	1342	1082	-1,04 ± 0,03
2,55	1,07 × 10 ⁻⁷	1,97 × 10 ⁻¹⁵	2 ^a	204,6	1383	1090	-1,12 ± 0,04
2,70	1,93 × 10 ⁻⁷	5,02 × 10 ⁻¹⁵	1 ^a	205,2	1238	995	-1,14 ± 0,03
2,83	3,09 × 10 ⁻⁷	1,08 × 10 ⁻¹⁴	140 ^b	206,4	1271	1009	-1,18 ± 0,04

^a Zugabe von 9,14 M HClO₄,^b Zugabe von 0,1 M HClO₄.

Tabelle B.11: Einwaagen und Retentionszeiten der Messreihe von U(VI) mit 1 mM EDTA_{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	[HEDTA ³⁻] /	V _{Zugabe} /	NaClO ₄ × H ₂ O /	t _i / s		μ _{eff} /
	M	μL	mg	U(VI)	EOF	10 ⁻⁴ cm ² /Vs
1,01	6,03×10 ⁻¹²	100 ^a	81,6	631	1040	3,60 ± 0,09
1,27	4,99×10 ⁻¹¹	60 ^a	132,8	655	1050	3,31 ± 0,08
1,47	2,28×10 ⁻¹⁰	36 ^a	163,3	691	1123	3,22 ± 0,08
1,62	6,62×10 ⁻¹⁰	24 ^a	178,4	703	1125	3,08 ± 0,07
1,81	2,32×10 ⁻⁹	15 ^a	189,6	724	1138	2,90 ± 0,07
1,88	3,59×10 ⁻⁹	14 ^a	190,7	724	1116	2,80 ± 0,07
2,05	9,68×10 ⁻⁹	10 ^a	195,5	766	1146	2,50 ± 0,06
2,07	1,08×10 ⁻⁸	9,5 ^a	196,1	745	1076	2,38 ± 0,07
2,22	2,39×10 ⁻⁸	7 ^a	199,0	808	1149	2,12 ± 0,06
2,30	3,54×10 ⁻⁸	6 ^a	200,1	796	1064	1,82 ± 0,06
2,38	5,14×10 ⁻⁸	5 ^a	201,1	851	1121	1,63 ± 0,05
2,46	7,35×10 ⁻⁸	4 ^a	202,2	851	1053	1,30 ± 0,05
2,60	1,31×10 ⁻⁷	3 ^a	203,1	920	1102	1,03 ± 0,04
2,66	1,66×10 ⁻⁷	2,5 ^a	203,4	905	1032	0,78 ± 0,05
2,77	2,50×10 ⁻⁷	2 ^a	204,0	981	1062	0,44 ± 0,04
2,81	2,88×10 ⁻⁷	170 ^b	207,5	948	1046	0,57 ± 0,04
2,84	3,19×10 ⁻⁷	125 ^b	207,0	958	1013	0,33 ± 0,04
2,92	4,18×10 ⁻⁷	1,5 ^a	204,3	981	1018	0,21 ± 0,04
2,94	4,47×10 ⁻⁷	89,5 ^b	206,6	1010	1080	0,37 ± 0,04
3,00	5,41×10 ⁻⁷	75 ^b	206,4	1052	1093	0,21 ± 0,04
3,08	6,94×10 ⁻⁷	60 ^b	206,2	1072	1086	0,07 ± 0,04
3,19	9,61×10 ⁻⁷	63 ^b	206,0	1062	1021	-0,22 ± 0,04
3,31	1,35×10 ⁻⁶	40 ^b	205,8	1072	1022	-0,26 ± 0,04
3,40	1,73×10 ⁻⁶	20 ^b	205,6	1103	1066	-0,18 ± 0,03
3,50	2,25×10 ⁻⁶	5 ^b	205,4	1141	1102	-0,18 ± 0,03
3,62	3,06×10 ⁻⁶	25 ^b	205,4	1129	1052	-0,38 ± 0,03
3,74	4,14×10 ⁻⁶	25 ^b	205,3	1138	1046	-0,45 ± 0,04
4,18	1,19×10 ⁻⁵	15 ^b	205,2	1158	1033	-0,60 ± 0,04

^a Zugabe von 9,14 M HClO₄,

^b Zugabe von 0,1 M HClO₄,

^c Zugabe von 0,1 M NaOH.

Tabelle B.12: Fortsetzung B.11: Einwaagen und Retentionszeiten der Messreihe von U(VI) mit 1 mM EDTA_{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	[HEDTA ³⁻]/	<i>V</i> _{Zugabe} /	NaClO ₄ ×H ₂ O /	<i>t</i> _i / s		<i>μ</i> _{eff} /
	M	μL	mg	U(VI)	EOF	10 ⁻⁴ cm ² /Vs
4,40	1,99×10 ⁻⁵	7,6 ^b	205,0	1176	1052	-0,58 ± 0,03
4,64	3,43×10 ⁻⁵	2,5 ^b	204,9	1218	1039	-0,82 ± 0,04
4,80	4,90×10 ⁻⁵	0	204,7	1234	1047	-0,84 ± 0,03
5,12	9,75×10 ⁻⁵	4 ^c	204,3	1223	1029	-0,89 ± 0,04
5,56	2,30×10 ⁻⁴	12 ^c	204,3	1214	1021	-0,90 ± 0,04
5,65	2,68×10 ⁻⁴	20 ^c	204,1	1237	1039	-0,89 ± 0,04

^a Zugabe von 9,14 M HClO₄, ^b Zugabe von 0,1 M HClO₄, ^c Zugabe von 0,1 M NaOH.

Tabelle B.13: Einwaagen und Retentionszeiten der Messreihe von Th(IV) mit EDTA⁴⁻ bei pH 1,43 mit variierenden EDTA_{total}-Konzentrationen bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.

pH	[EDTA] _{total}	[EDTA ⁴⁻]/	<i>V</i> _{Zugabe} ^a /	NaClO ₄ ×H ₂ O /	<i>t</i> _i / s		<i>μ</i> _{eff} /
	M	M	μL	mg	U(VI)	EOF	10 ⁻⁴ cm ² /Vs
1,43	1,00×10 ⁻⁸	2,36×10 ⁻²⁴	31	165,3	672	1042	3,05 ± 0,08
1,43	5,00×10 ⁻⁸	1,18×10 ⁻²³	31	164,4	711	1036	2,55 ± 0,07
1,43	1,00×10 ⁻⁷	2,36×10 ⁻²³	31	166,3	776	1041	1,89 ± 0,06
1,43	2,50×10 ⁻⁷	5,90×10 ⁻²³	31	165,5	790	1043	1,78 ± 0,06
1,43	5,00×10 ⁻⁷	1,18×10 ⁻²²	31	165,0	805	1053	1,70 ± 0,06
1,43	7,50×10 ⁻⁷	1,77×10 ⁻²²	31	165,3	822	1045	1,50 ± 0,05
1,43	1,00×10 ⁻⁶	2,36×10 ⁻²²	31	164,9	859	1036	1,15 ± 0,05
1,43	1,75×10 ⁻⁶	4,13×10 ⁻²²	31	166,0	985	1035	0,29 ± 0,04
1,43	2,50×10 ⁻⁶	5,90×10 ⁻²²	31	164,9	988	1032	0,25 ± 0,04
1,43	5,00×10 ⁻⁶	1,18×10 ⁻²¹	31	165,2	1019	1050	0,17 ± 0,04
1,43	7,50×10 ⁻⁶	1,77×10 ⁻²¹	31	164,4	1020	1050	0,16 ± 0,04

^a Zugabe von 9,14 M HClO₄

C Verwendete Formeln

C.1 Bestimmung der Ligandenkonzentration mit zwei Protolysestufen

$$[\text{H}_2\text{X}] = c_{\text{total}} \left(\frac{(10^{-\text{pH}})^2}{(10^{-\text{pH}})^2 + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pks}_1} + 10^{-\text{pks}_1} 10^{-\text{pks}_2}} \right). \quad (\text{C.1})$$

$$[\text{HX}^-] = c_{\text{total}} \left(\frac{10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pks}_1}}{(10^{-\text{pH}})^2 + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pks}_1} + 10^{-\text{pks}_1} 10^{-\text{pks}_2}} \right). \quad (\text{C.2})$$

$$[\text{X}^{2-}] = c_{\text{total}} \left(\frac{10^{-\text{pks}_1} 10^{-\text{pks}_2}}{(10^{-\text{pH}})^2 + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pks}_1} + 10^{-\text{pks}_1} 10^{-\text{pks}_2}} \right). \quad (\text{C.3})$$

C.2 Funktion der Kurvenanpassung der maximalen Spezies 1:3 mit Ligandenladung -2

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_0 + \mu_1 \beta_1 [\text{L}^{2-}] + \mu_2 \beta_2 [\text{L}^{2-}]^2 + \mu_3 \beta_3 [\text{L}^{2-}]^3}{1 + \beta_1 [\text{L}^{2-}] + \beta_2 [\text{L}^{2-}]^2 + \beta_3 [\text{L}^{2-}]^3}. \quad (\text{C.4})$$

C.3 Funktion der Kurvenanpassung der maximalen Spezies 1:2 mit Ligandenladung -2

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_0 + \mu_1 \beta_1 [\text{L}^{2-}] + \mu_2 \beta_2 [\text{L}^{2-}]^2}{1 + \beta_1 [\text{L}^{2-}] + \beta_2 [\text{L}^{2-}]^2}. \quad (\text{C.5})$$

C.4 Funktion der Kurvenanpassung der maximalen Spezies 1:1 mit Ligandenladung m

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_0 + \mu_1 \beta_1 [\text{L}^m]}{1 + \beta_1 [\text{L}^m]}. \quad (\text{C.6})$$

C.5 Funktion der Kurvenanpassung des Natrium-U(VI)-Systems

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_0 + \mu_1\beta_1[(\text{CO}_3)^{2-}] + \mu_2\beta_2[(\text{CO}_3)^{2-}]^2 + \mu_3\beta_3[(\text{CO}_3)^{2-}]^3 + \mu_{3-Na}\beta_{3-Na}[(\text{CO}_3)^{2-}]^3[\text{Na}^+]}{1 + \beta_1[(\text{CO}_3)^{2-}] + \beta_2[(\text{CO}_3)^{2-}]^2 + \beta_3[(\text{CO}_3)^{2-}]^3 + \beta_{3-Na}[(\text{CO}_3)^{2-}]^3[\text{Na}^+]}. \quad (\text{C.7})$$

C.6 Funktion der Kurvenanpassung des Lithium-U(VI)-Systems

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_0 + \mu_1\beta_1[(\text{CO}_3)^{2-}] + \mu_2\beta_2[(\text{CO}_3)^{2-}]^2 + \mu_3\beta_3[(\text{CO}_3)^{2-}]^3 + \mu_{3-Li}\beta_{3-Li}[(\text{CO}_3)^{2-}]^3[\text{Li}^+]}{1 + \beta_1[(\text{CO}_3)^{2-}] + \beta_2[(\text{CO}_3)^{2-}]^2 + \beta_3[(\text{CO}_3)^{2-}]^3 + \beta_{3-Li}[(\text{CO}_3)^{2-}]^3[\text{Li}^+]}. \quad (\text{C.8})$$

C.7 Bestimmung der Ligandenkonzentration mit sechs Protolysestufen

$$[\text{H}_6\text{X}^{2+}] = c_{\text{total}} \frac{(10^{-\text{pH}})^6}{(10^{-\text{pH}})^6 + (10^{-\text{pH}})^5 10^{-\text{pKs}_1} + (10^{-\text{pH}})^4 10^{-\text{pKs}_2} + (10^{-\text{pH}})^3 10^{-\text{pKs}_3} + (10^{-\text{pH}})^2 10^{-\text{pKs}_4} + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pKs}_5} + 10^{-\text{pKs}_6}}{(10^{-\text{pH}})^6} \quad (\text{C.9})$$

$$[\text{H}_5\text{X}^+] = c_{\text{total}} \frac{(10^{-\text{pH}})^5 10^{-\text{pKs}_1}}{(10^{-\text{pH}})^6 + (10^{-\text{pH}})^5 10^{-\text{pKs}_1} + (10^{-\text{pH}})^4 10^{-\text{pKs}_2} + (10^{-\text{pH}})^3 10^{-\text{pKs}_3} + (10^{-\text{pH}})^2 10^{-\text{pKs}_4} + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pKs}_5} + 10^{-\text{pKs}_6}}{(10^{-\text{pH}})^5 10^{-\text{pKs}_1}} \quad (\text{C.10})$$

$$[\text{H}_4\text{X}] = c_{\text{total}} \frac{(10^{-\text{pH}})^4 10^{-\text{pKs}_1} 10^{-\text{pKs}_2}}{(10^{-\text{pH}})^6 + (10^{-\text{pH}})^5 10^{-\text{pKs}_1} + (10^{-\text{pH}})^4 10^{-\text{pKs}_2} + (10^{-\text{pH}})^3 10^{-\text{pKs}_3} + (10^{-\text{pH}})^2 10^{-\text{pKs}_4} + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pKs}_5} + 10^{-\text{pKs}_6}}{(10^{-\text{pH}})^4 10^{-\text{pKs}_1} 10^{-\text{pKs}_2}} \quad (\text{C.11})$$

$$[\text{H}_3\text{X}^-] = c_{\text{total}} \frac{(10^{-\text{pH}})^3 10^{-\text{pKs}_1} 10^{-\text{pKs}_2} 10^{-\text{pKs}_3}}{(10^{-\text{pH}})^6 + (10^{-\text{pH}})^5 10^{-\text{pKs}_1} + (10^{-\text{pH}})^4 10^{-\text{pKs}_2} + (10^{-\text{pH}})^3 10^{-\text{pKs}_3} + (10^{-\text{pH}})^2 10^{-\text{pKs}_4} + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pKs}_5} + 10^{-\text{pKs}_6}}{(10^{-\text{pH}})^3 10^{-\text{pKs}_1} 10^{-\text{pKs}_2} 10^{-\text{pKs}_3}} \quad (\text{C.12})$$

$$[\text{H}_2\text{X}^{2-}] = c_{\text{total}} \frac{(10^{-\text{pH}})^2 10^{-\text{pKs}_1} 10^{-\text{pKs}_2} 10^{-\text{pKs}_3} 10^{-\text{pKs}_4}}{(10^{-\text{pH}})^6 + (10^{-\text{pH}})^5 10^{-\text{pKs}_1} + (10^{-\text{pH}})^4 10^{-\text{pKs}_2} + (10^{-\text{pH}})^3 10^{-\text{pKs}_3} + (10^{-\text{pH}})^2 10^{-\text{pKs}_4} + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pKs}_5} + 10^{-\text{pKs}_6}}{(10^{-\text{pH}})^2 10^{-\text{pKs}_1} 10^{-\text{pKs}_2} 10^{-\text{pKs}_3} 10^{-\text{pKs}_4}} \quad (\text{C.13})$$

$$[\text{HX}^{3-}] = c_{\text{total}} \frac{10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pKs}_1} 10^{-\text{pKs}_2} 10^{-\text{pKs}_3} 10^{-\text{pKs}_4} 10^{-\text{pKs}_5}}{(10^{-\text{pH}})^6 + (10^{-\text{pH}})^5 10^{-\text{pKs}_1} + (10^{-\text{pH}})^4 10^{-\text{pKs}_2} + (10^{-\text{pH}})^3 10^{-\text{pKs}_3} + (10^{-\text{pH}})^2 10^{-\text{pKs}_4} + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pKs}_5} + 10^{-\text{pKs}_6}}{10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pKs}_1} 10^{-\text{pKs}_2} 10^{-\text{pKs}_3} 10^{-\text{pKs}_4} 10^{-\text{pKs}_5}} \quad (\text{C.14})$$

$$[\text{X}^{4-}] = c_{\text{total}} \frac{10^{-\text{pKs}_1} 10^{-\text{pKs}_2} 10^{-\text{pKs}_3} 10^{-\text{pKs}_4} 10^{-\text{pKs}_5} 10^{-\text{pKs}_6}}{(10^{-\text{pH}})^6 + (10^{-\text{pH}})^5 10^{-\text{pKs}_1} + (10^{-\text{pH}})^4 10^{-\text{pKs}_2} + (10^{-\text{pH}})^3 10^{-\text{pKs}_3} + (10^{-\text{pH}})^2 10^{-\text{pKs}_4} + 10^{-\text{pH}} 10^{-\text{pKs}_5} + 10^{-\text{pKs}_6}}{10^{-\text{pKs}_1} 10^{-\text{pKs}_2} 10^{-\text{pKs}_3} 10^{-\text{pKs}_4} 10^{-\text{pKs}_5} 10^{-\text{pKs}_6}} \quad (\text{C.15})$$

D Elektropherogramme

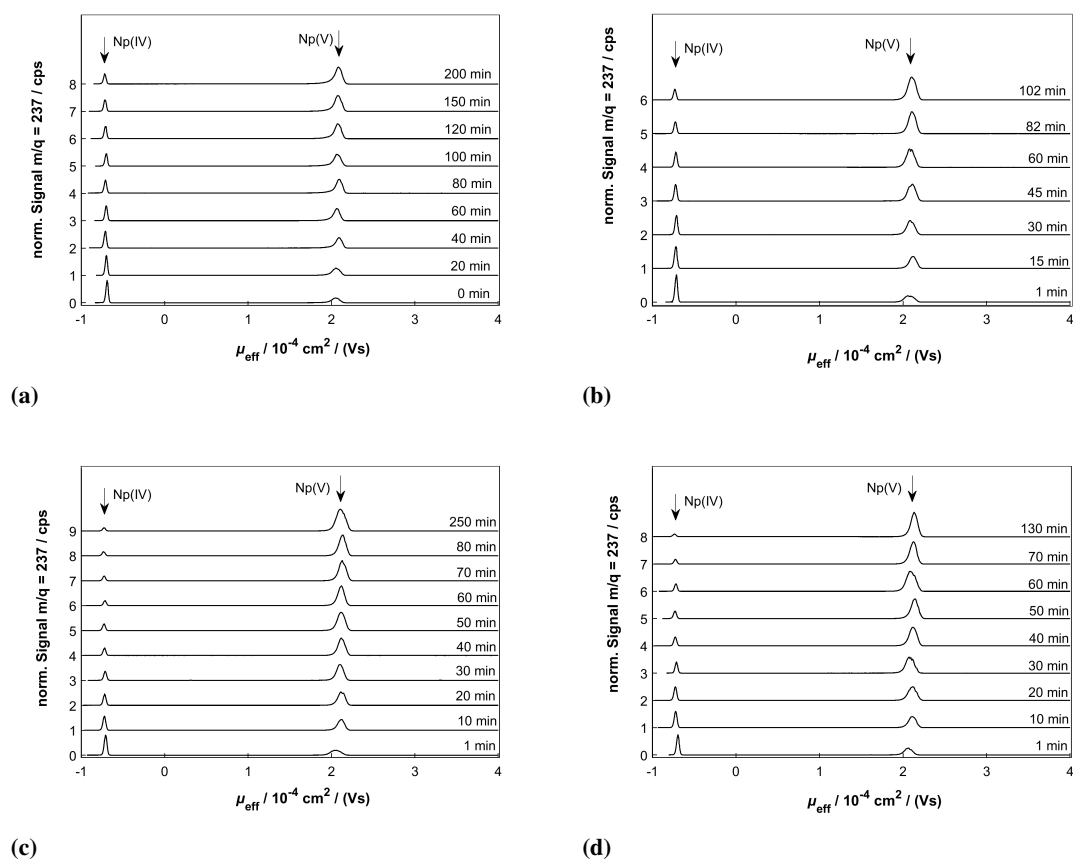
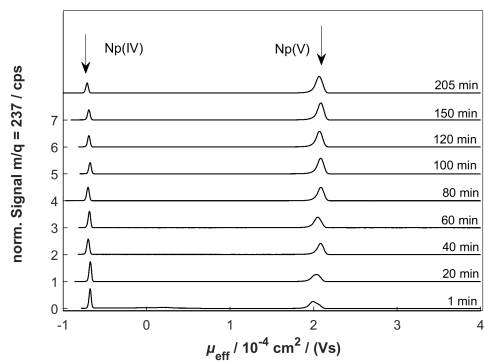
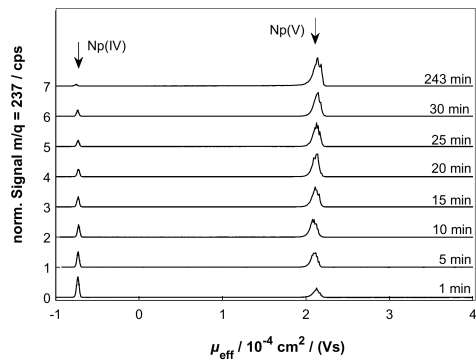


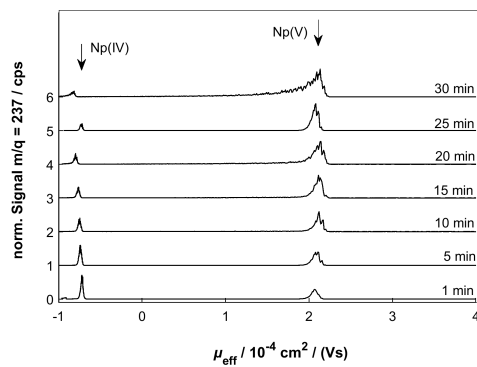
Abbildung D.1: Elektropherogramme der Reaktion von Np(IV) mit Fe(III) in 1 M HClO₄ bei 25°C mit unterschiedlichen Fe(III)-Konzentrationen von a) 1,0 mM, b) 2,1 mM, c) 5,0 mM, d) 5,0 mM.



(a)



(b)



(c)

Abbildung D.2: Elektropherogramme der Reaktion von Np(IV) mit Fe(III) in 1 M HClO_4 bei 25°C mit unterschiedlichen Fe(III)-Konzentrationen von a) 1,0 mM, b) 11,0 mM, c) 11,0 mM.

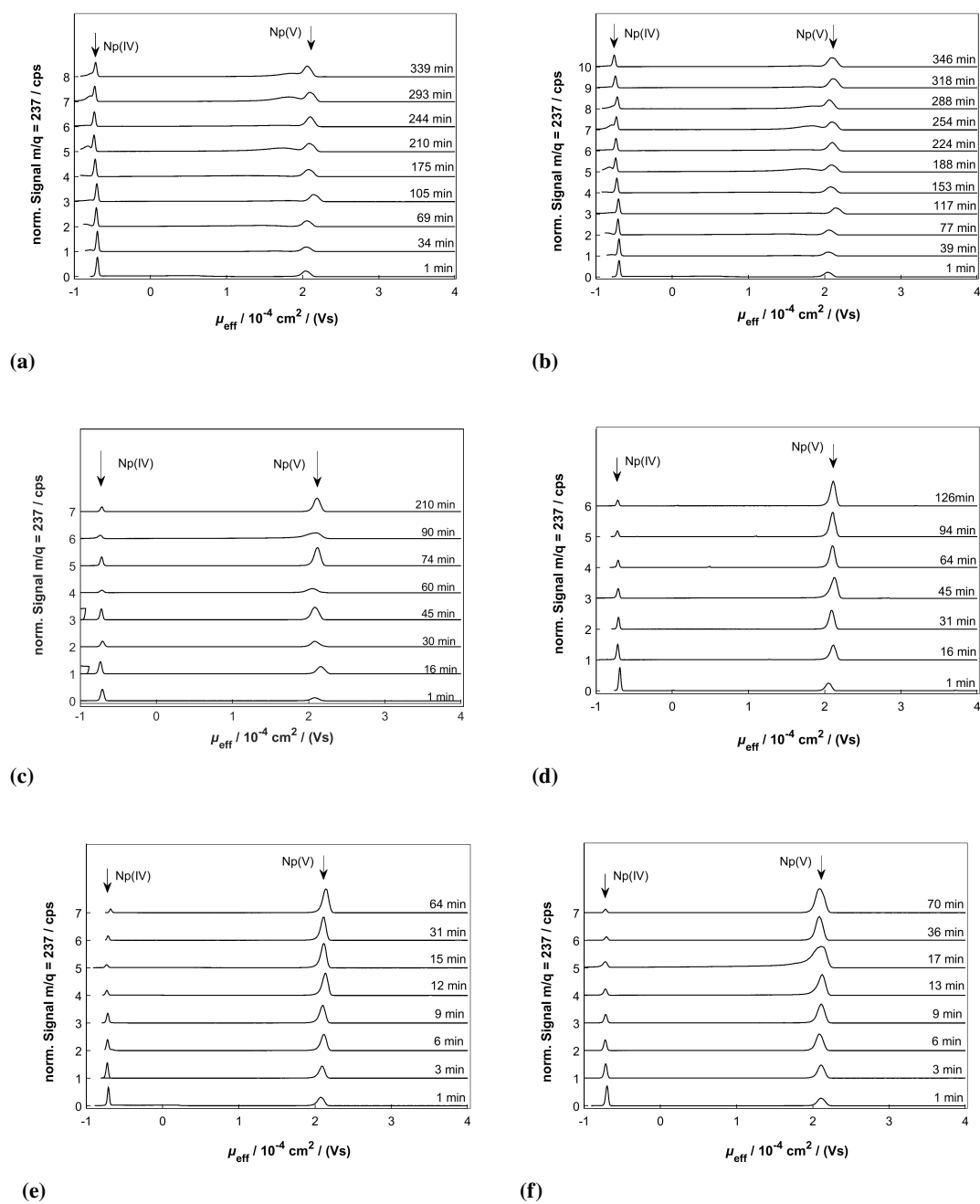


Abbildung D.3: Elektropherogramme der Reaktion von Np(IV) mit Fe(III) in 1 M HClO₄ mit einer Fe(III)-Konzentration von 1,0 mM bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen von a) 20°C, b) 20°C, c) 30°C, d) 30°C, e) 40°C, f) 40°C.

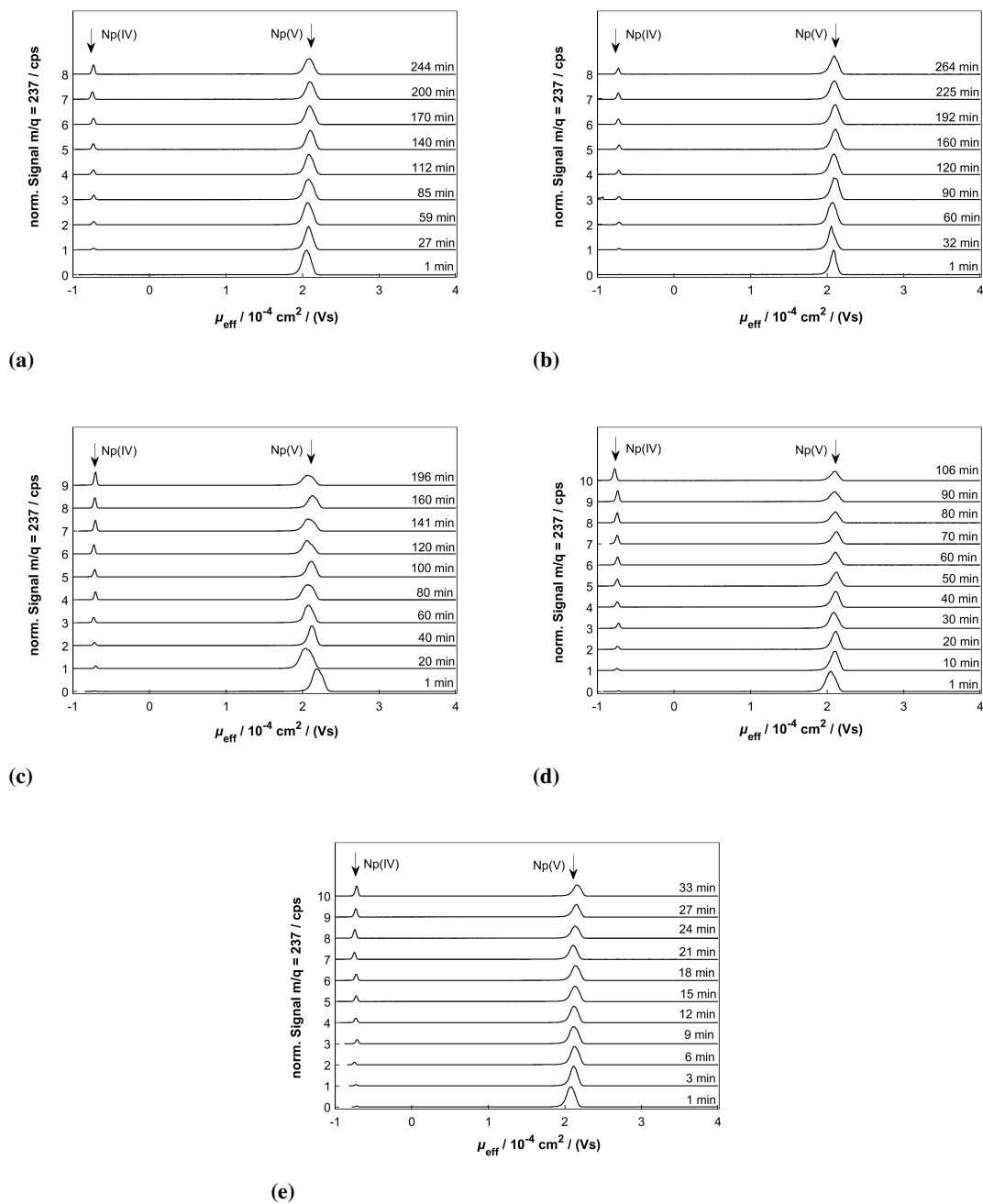


Abbildung D.4: Elektropherogramme der Reaktion von Np(V) mit Fe(II) in 1 M HClO₄ bei 25°C mit unterschiedlichen Fe(II)-Konzentrationen von a) 0,43 mM, b) 0,50 mM, c) 1,13 mM, d) 2,34 mM, e) 5,03 mM.

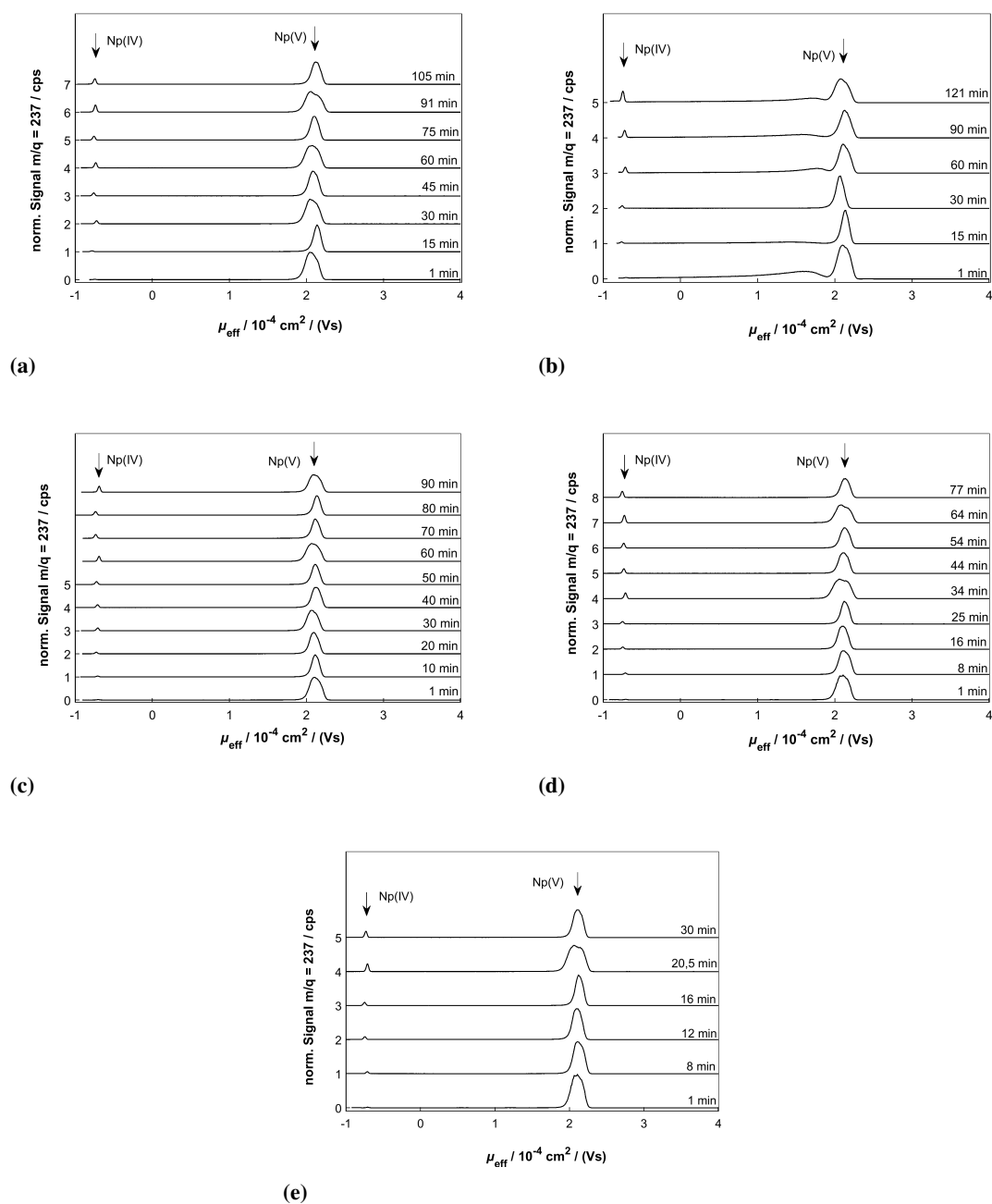


Abbildung D.5: Elektropherogramme der Reaktion von Np(V) mit Fe(II) in 1 M HClO₄ mit einer Fe(II)-Konzentration von 0,5 mM bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen von a) 30°C, b) 30°C, c) 35°C, d) 40°C, e) 40°C.

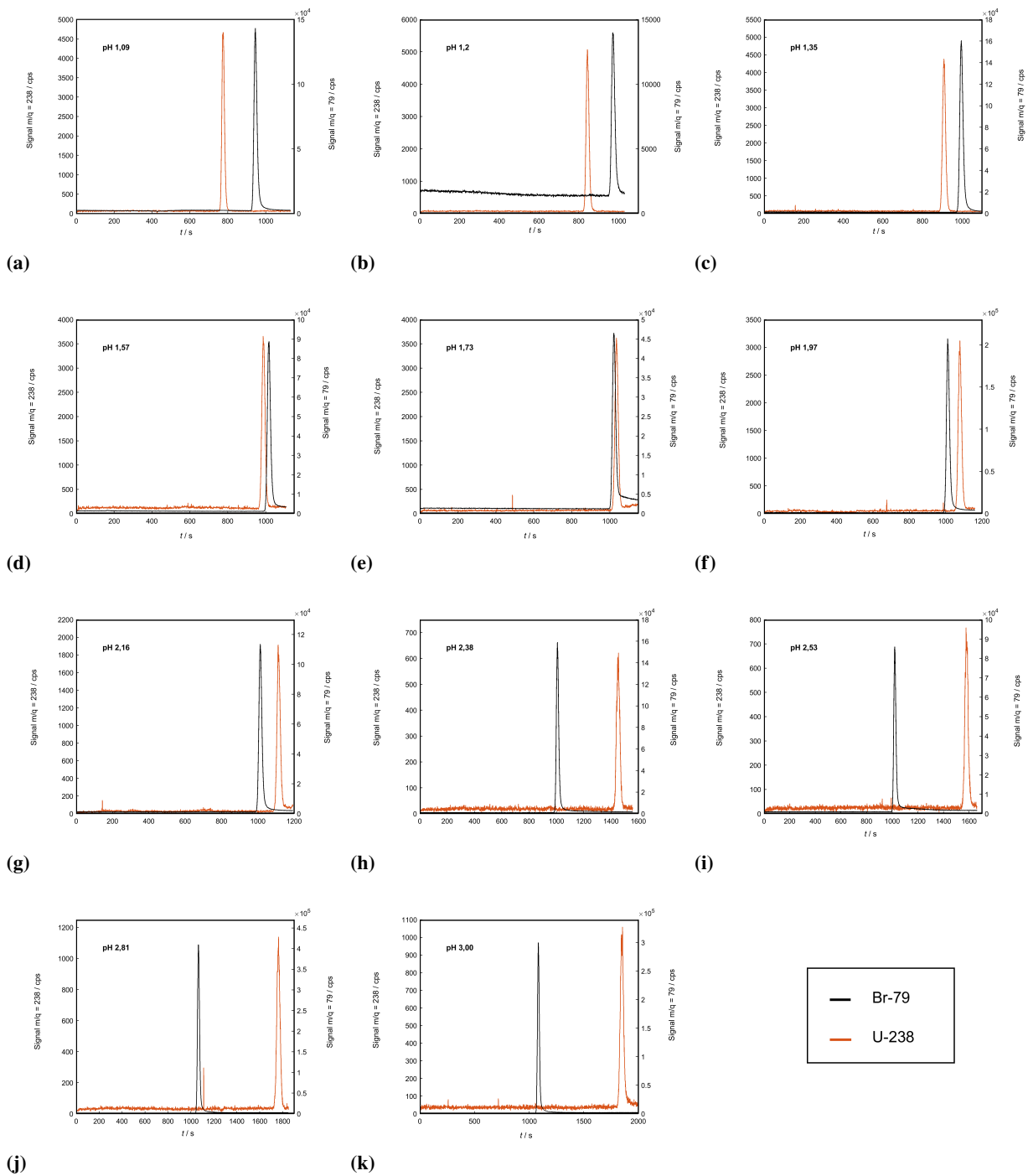


Abbildung D.6: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Oxalsäure_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 23°C.

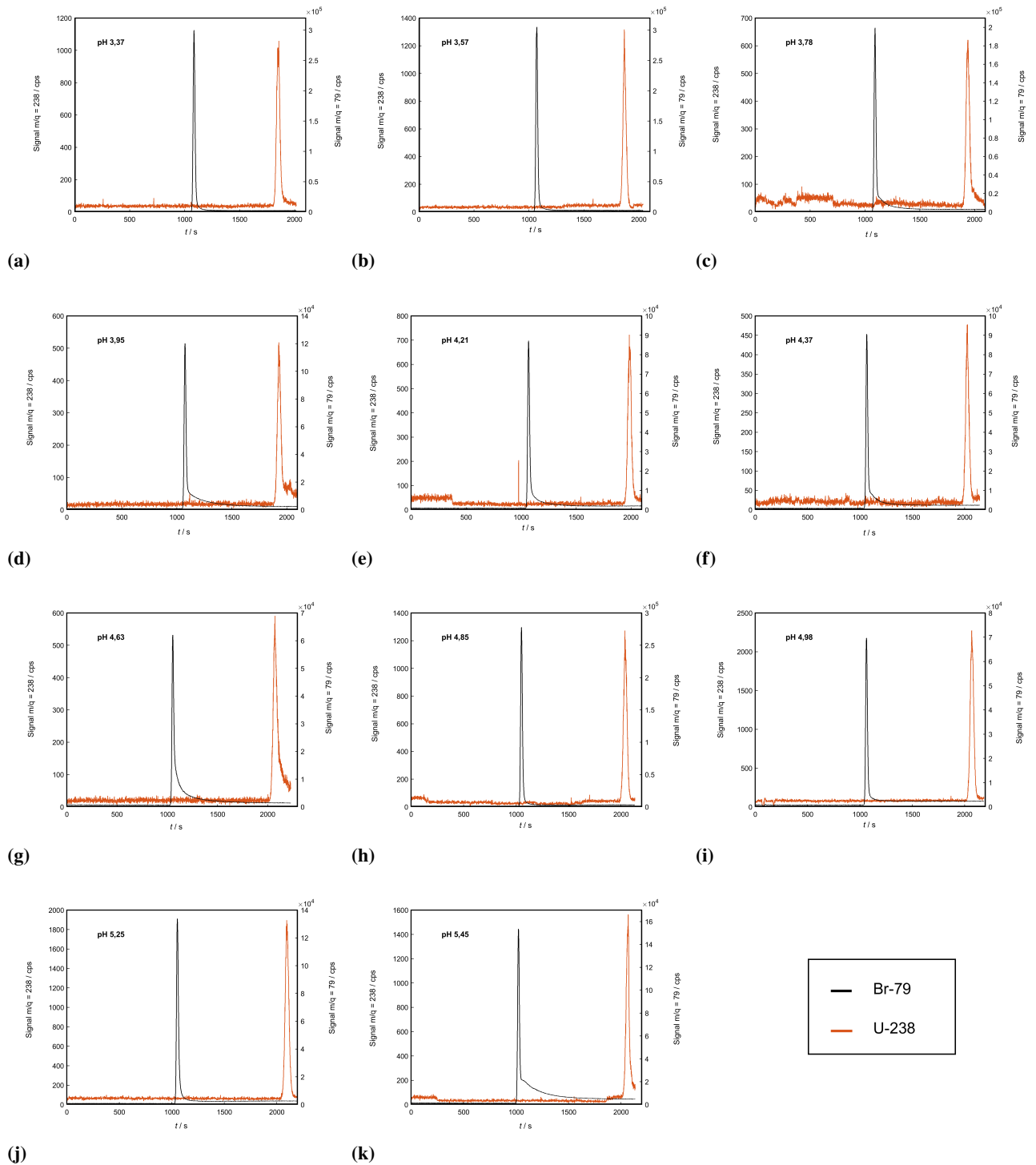


Abbildung D.7: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Oxalsäure_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 23°C.

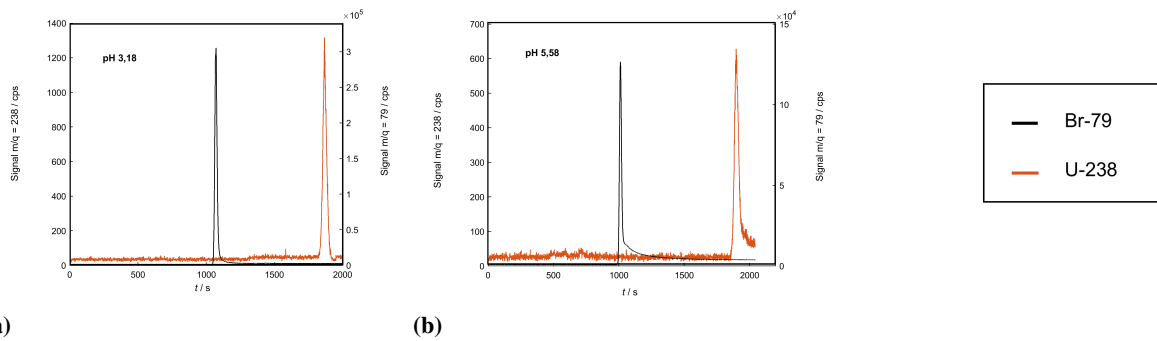


Abbildung D.8: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Oxalsäure_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 23°C.

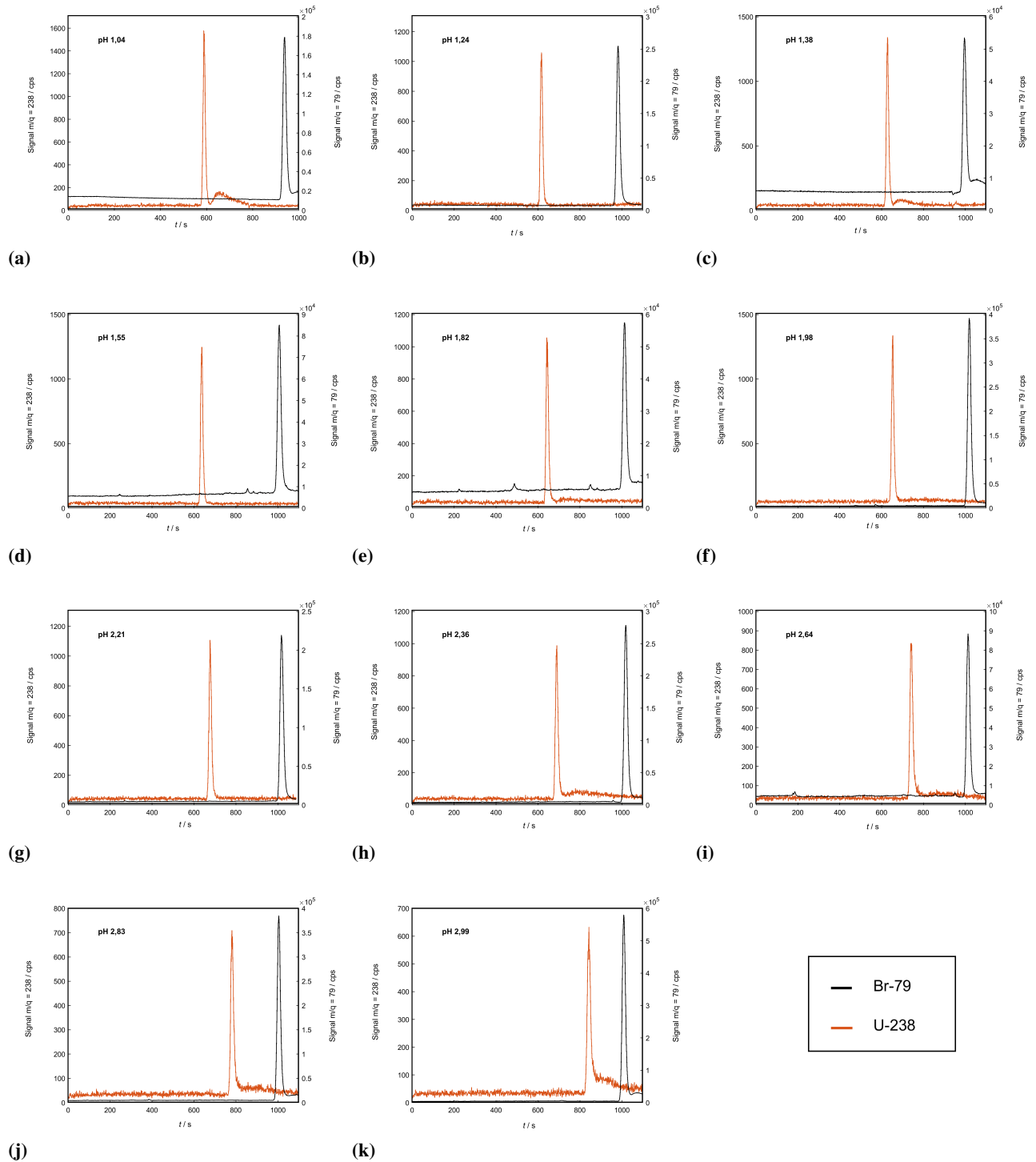


Abbildung D.9: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Malonsäure_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

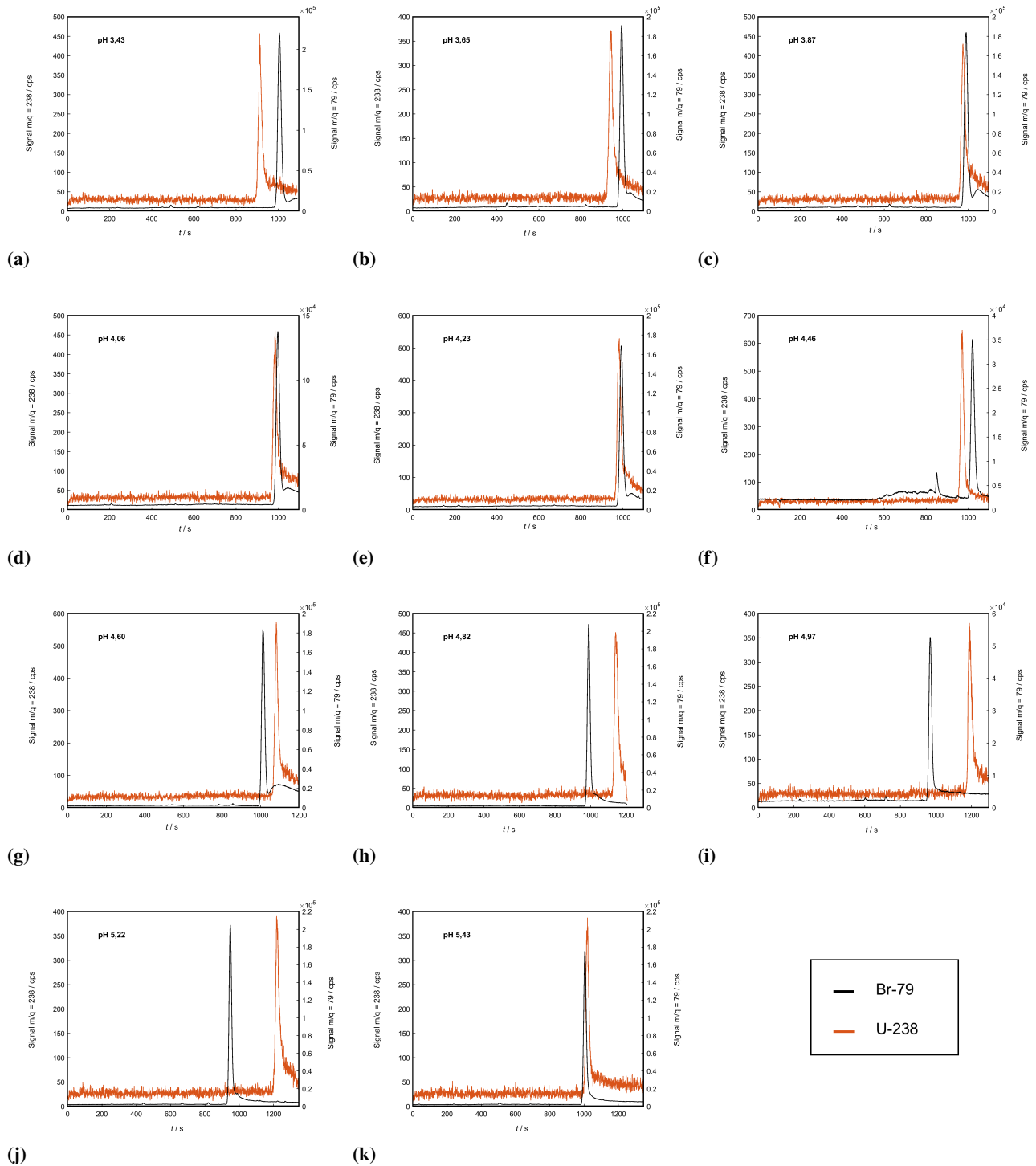


Abbildung D.10: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Malonsäure_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

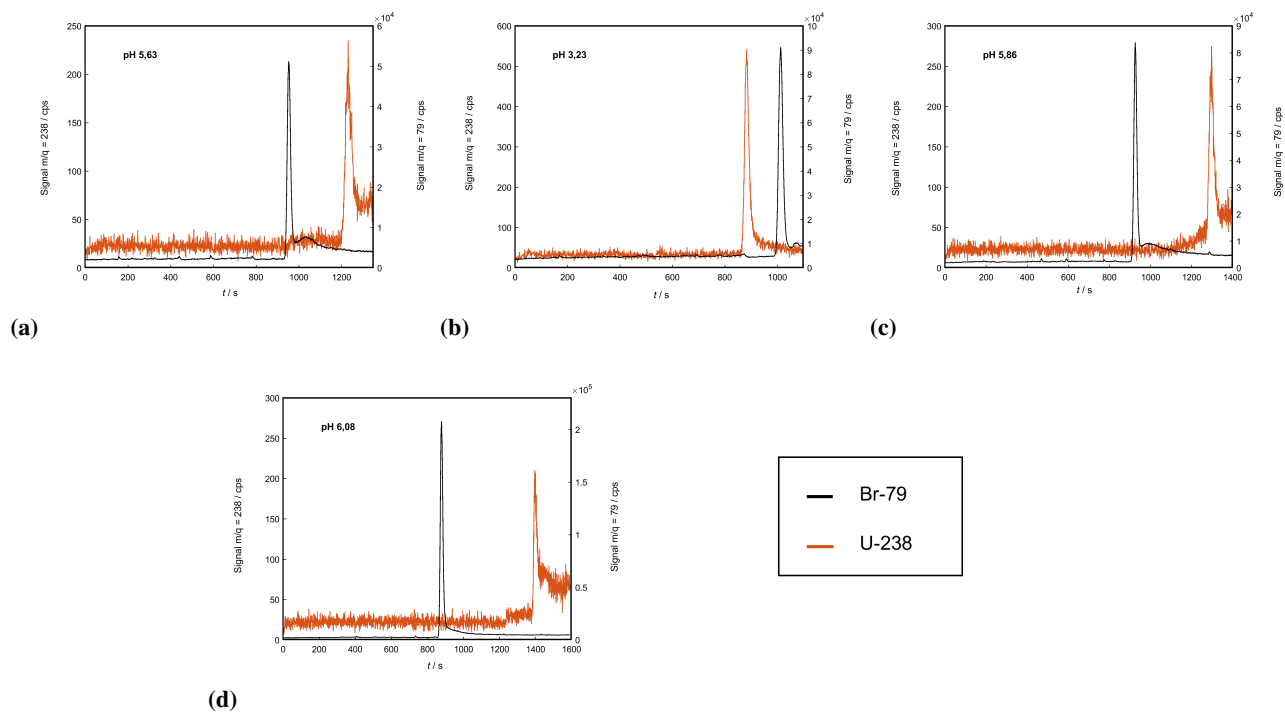


Abbildung D.11: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Malonsäure_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C..

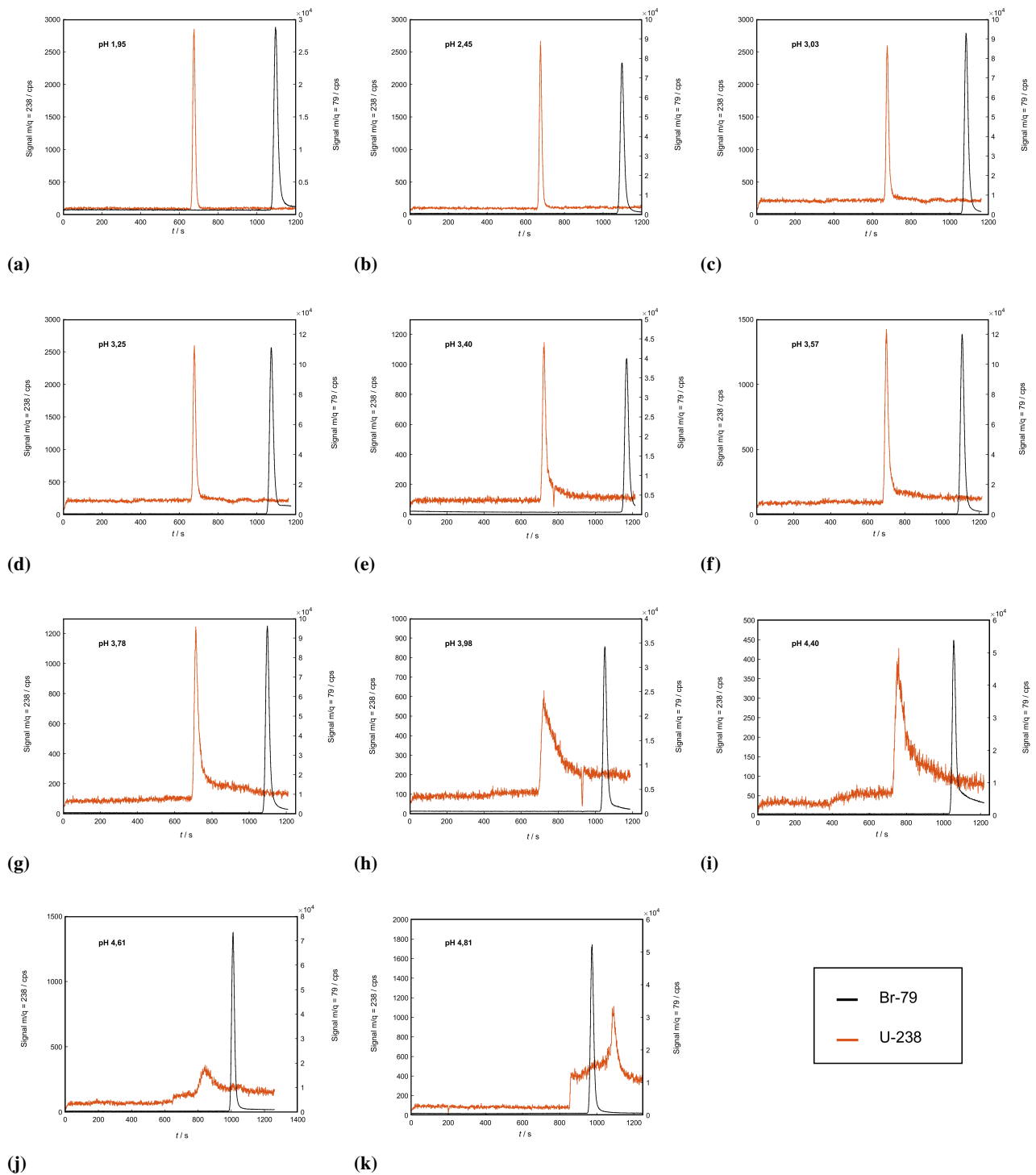


Abbildung D.12: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Bernsteinsäure_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

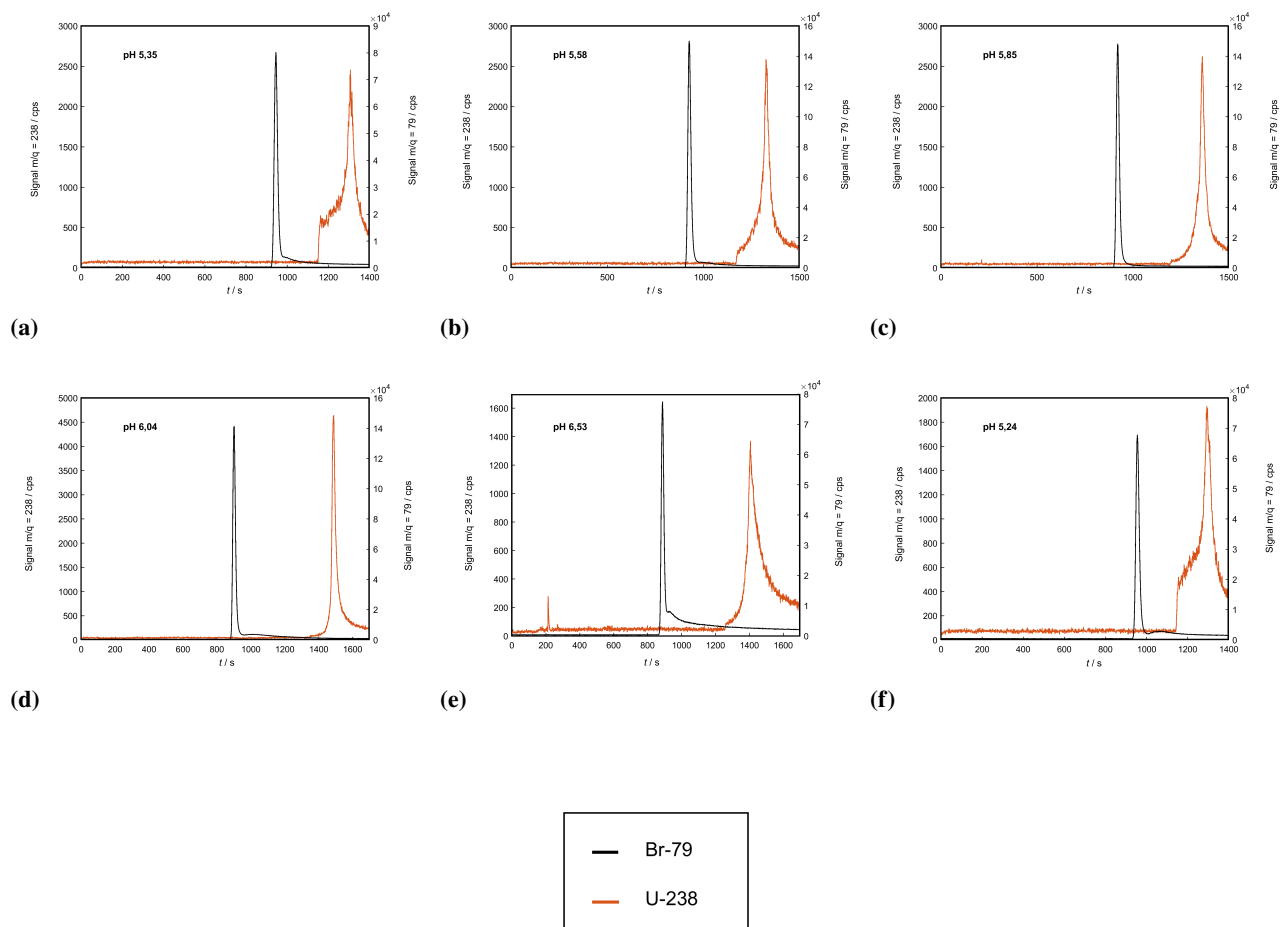


Abbildung D.13: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Bernsteinsäure_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

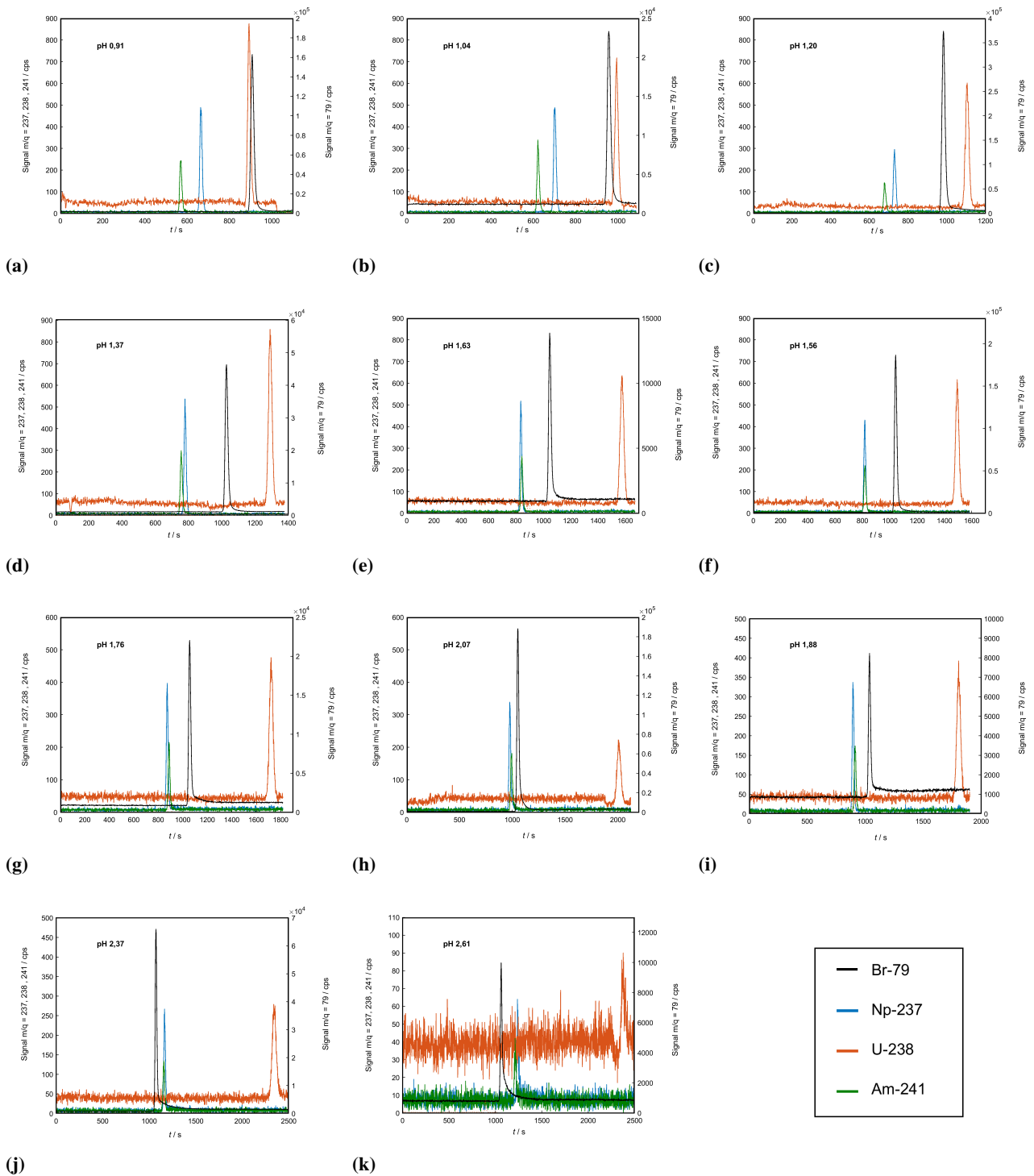


Abbildung D.14: Elektropherogramme der Messreihe Np(V), U(VI) und Am(III) mit 10 mM Oxalsäure_{total} mit einer Ionenstärke von 0,14 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

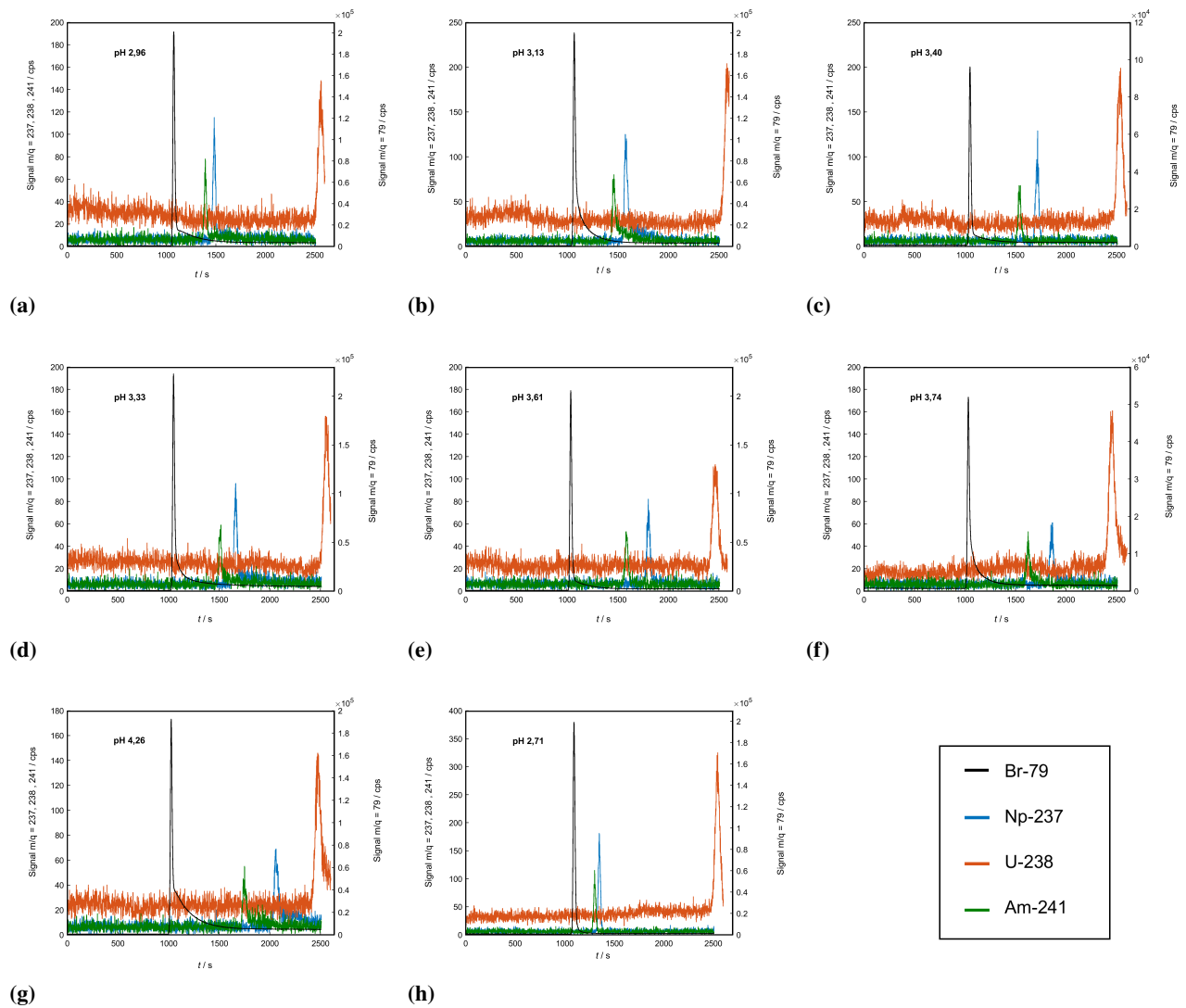


Abbildung D.15: Elektropherogramme der Messreihe Np(V), U(VI) und Am(III) mit 10 mM Oxalsäure_{total} mit einer Ionenstärke von 0,14 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

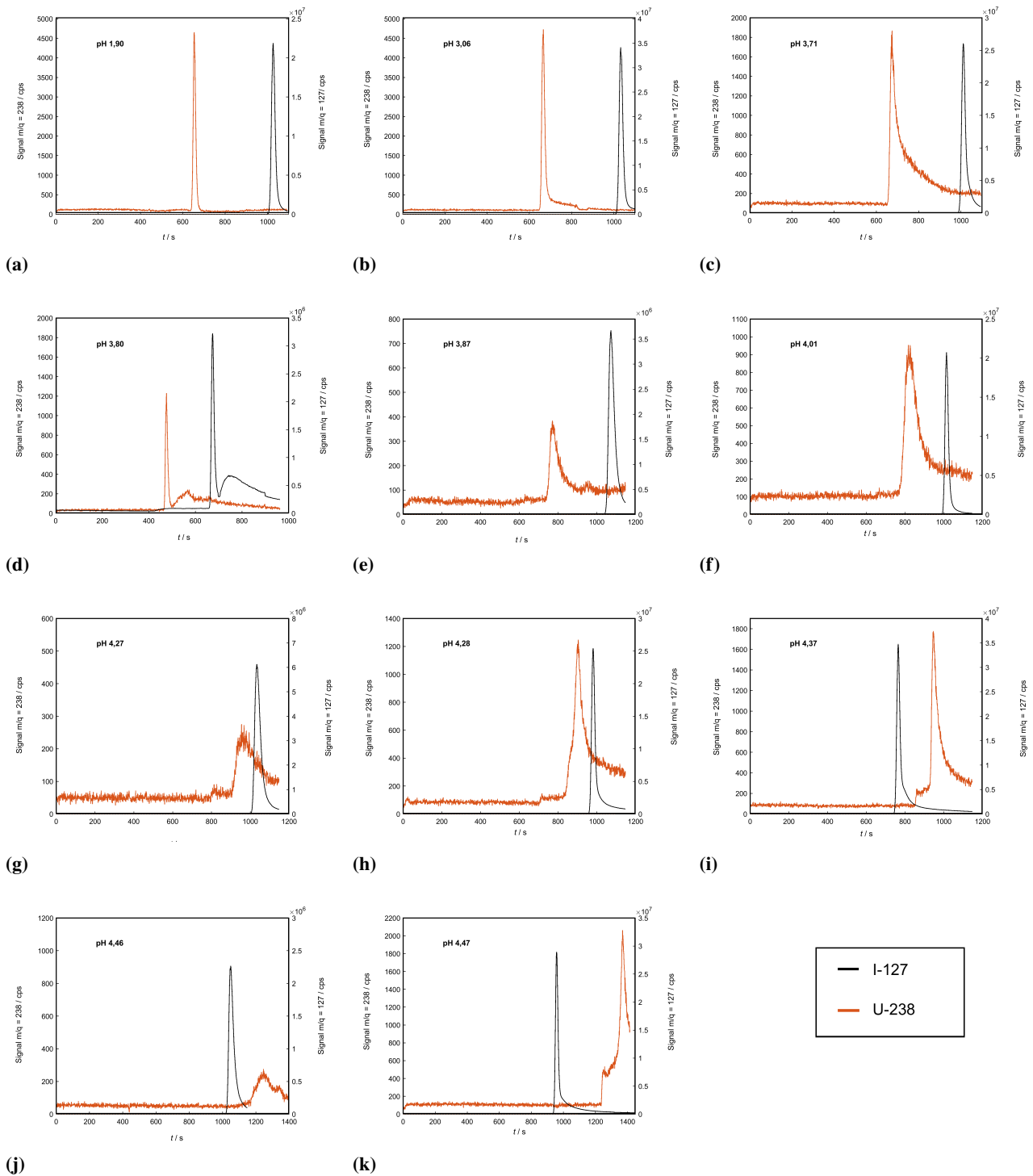


Abbildung D.16: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Na_2CO_3 total mit einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

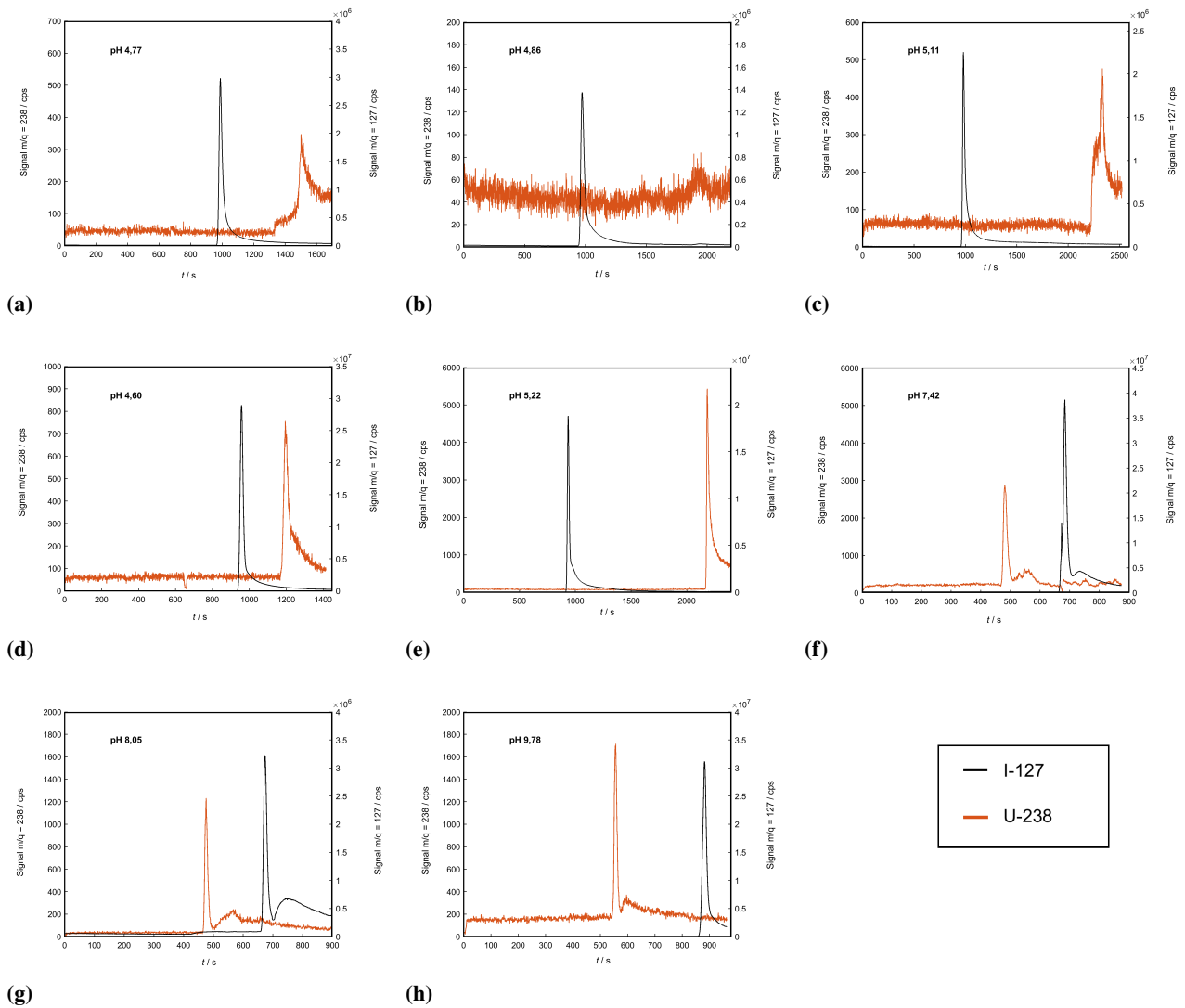


Abbildung D.17: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Na_2CO_3 total mit einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen (a)-(e) wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV, CE-Messungen (f)-(h) wurden durchgeführt mit einer Spannung von -10 kV jeweils bei 25°C.

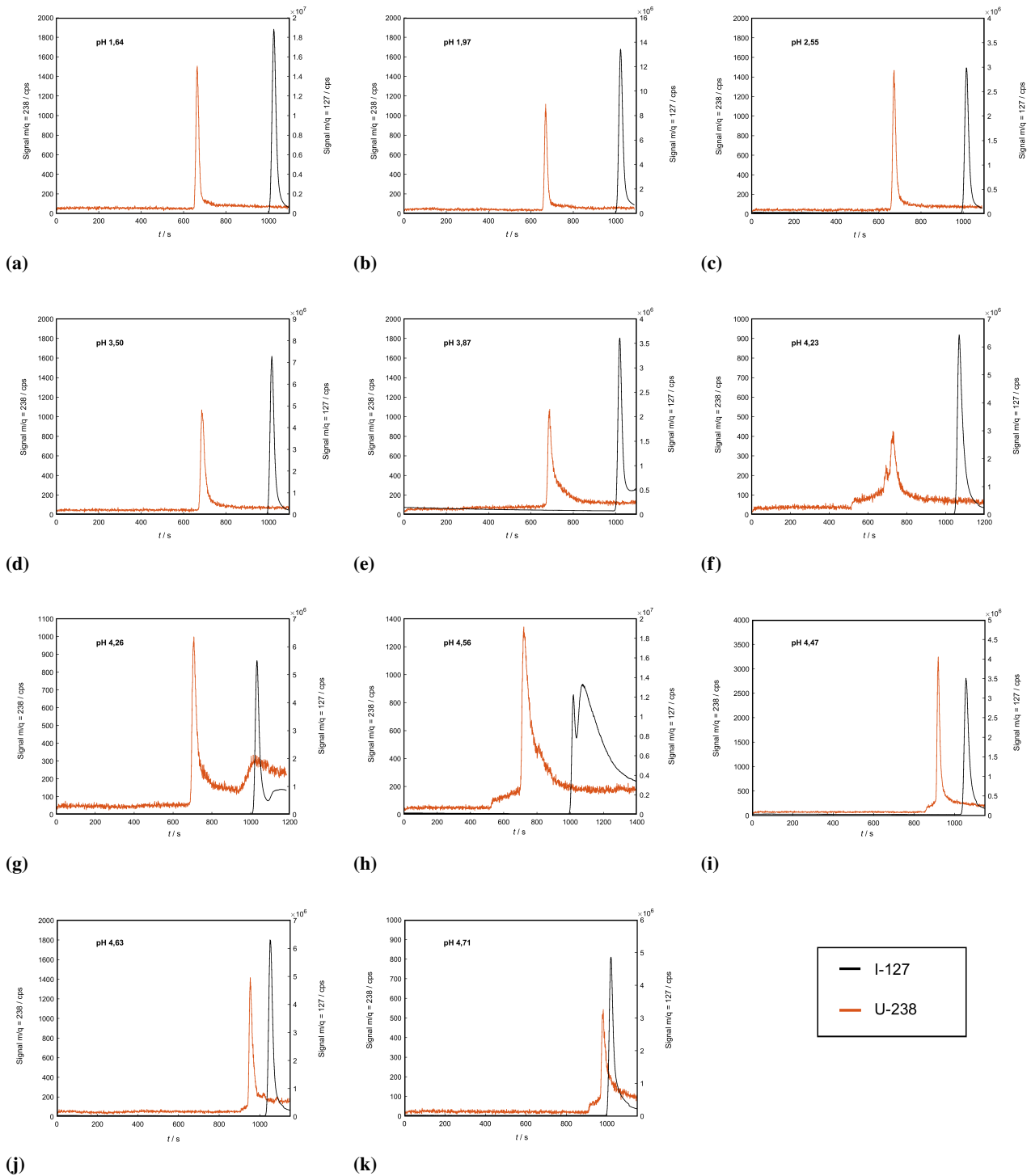


Abbildung D.18: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Li_2CO_3 total mit einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV jeweils bei 25°C.

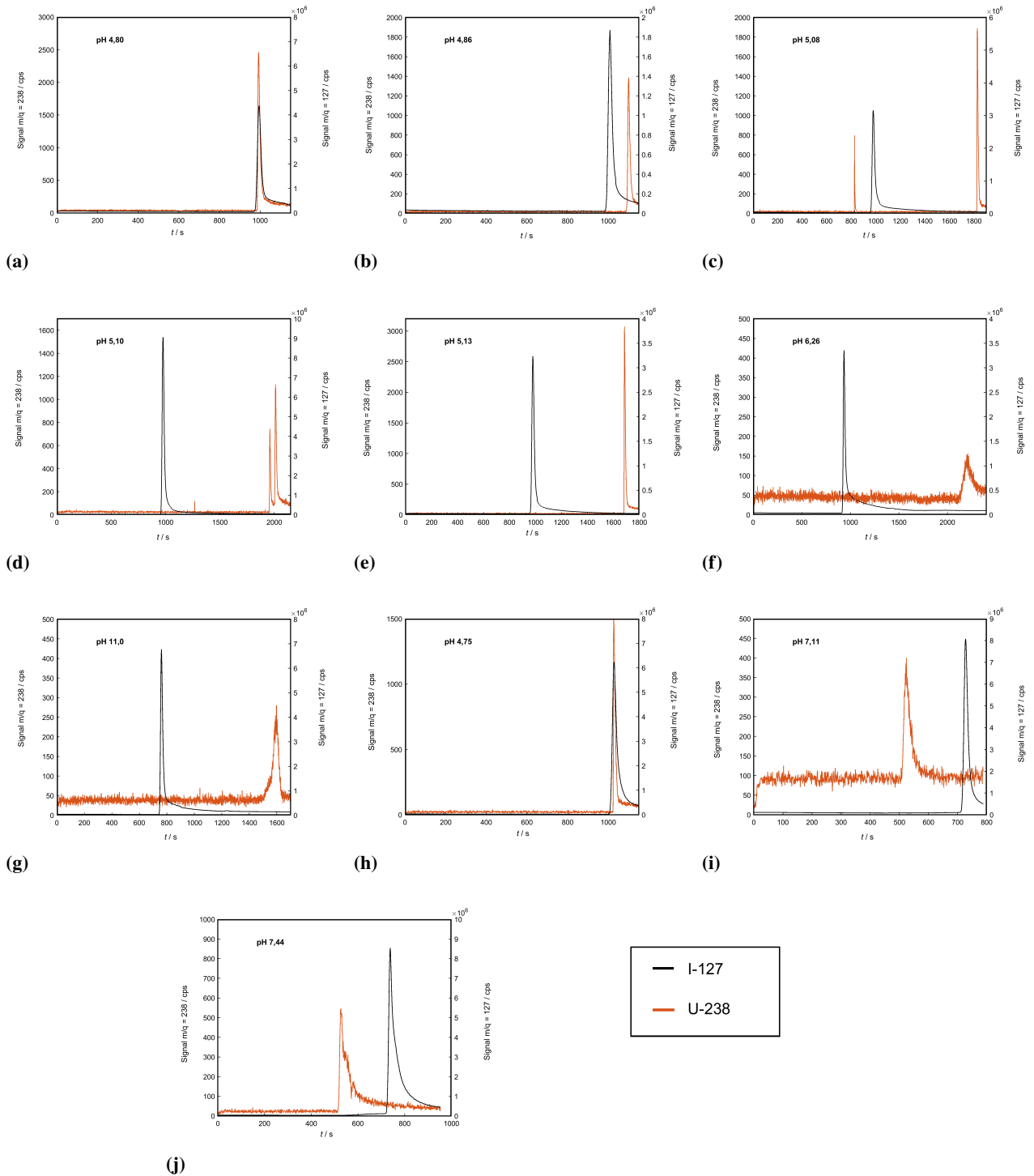


Abbildung D.19: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Na_2CO_3 total mit einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen (a)-(h) wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV, CE-Messungen (i)-(j) wurden durchgeführt mit einer Spannung von -10 kV jeweils bei 25°C.

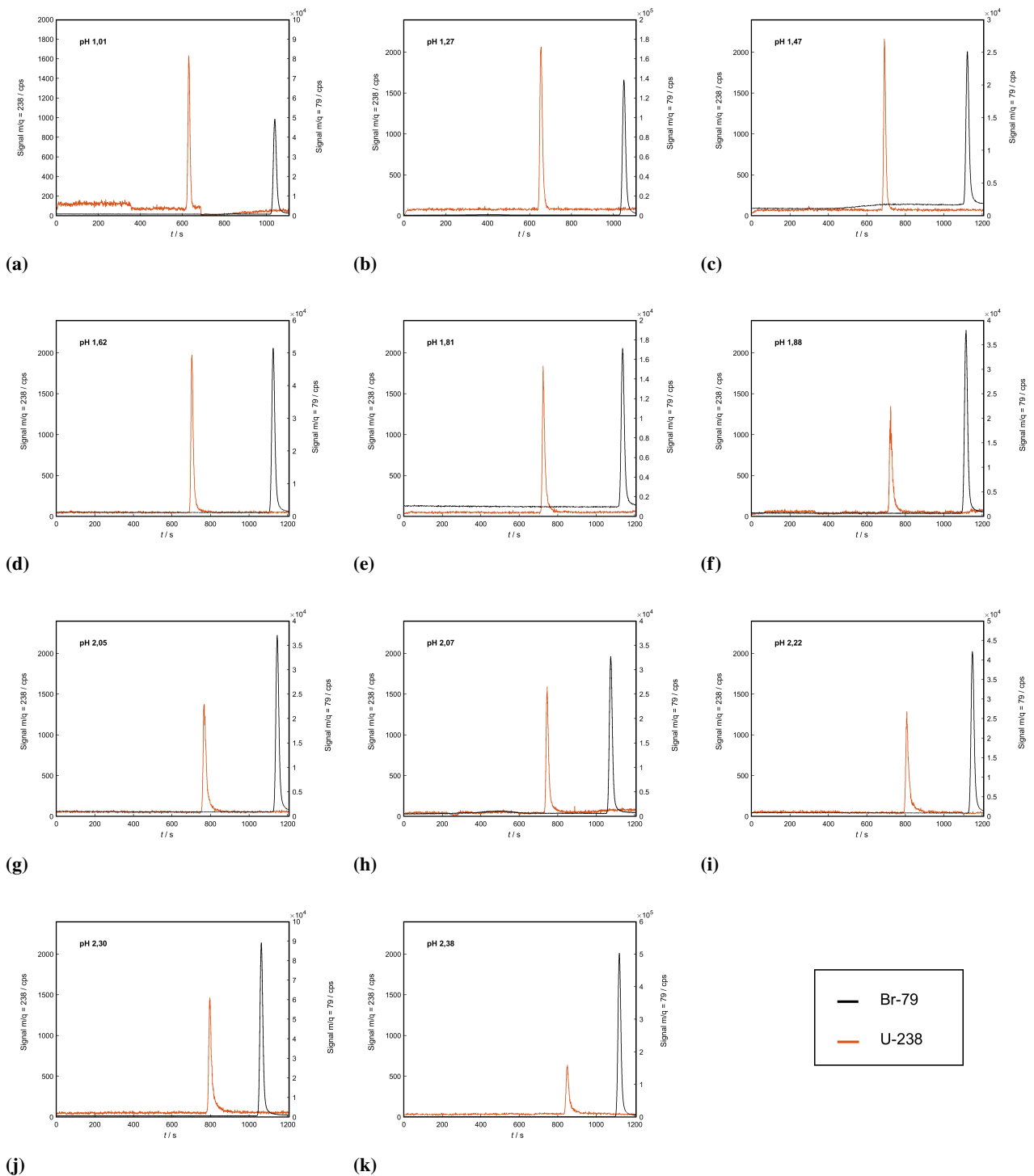


Abbildung D.20: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM EDTA_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

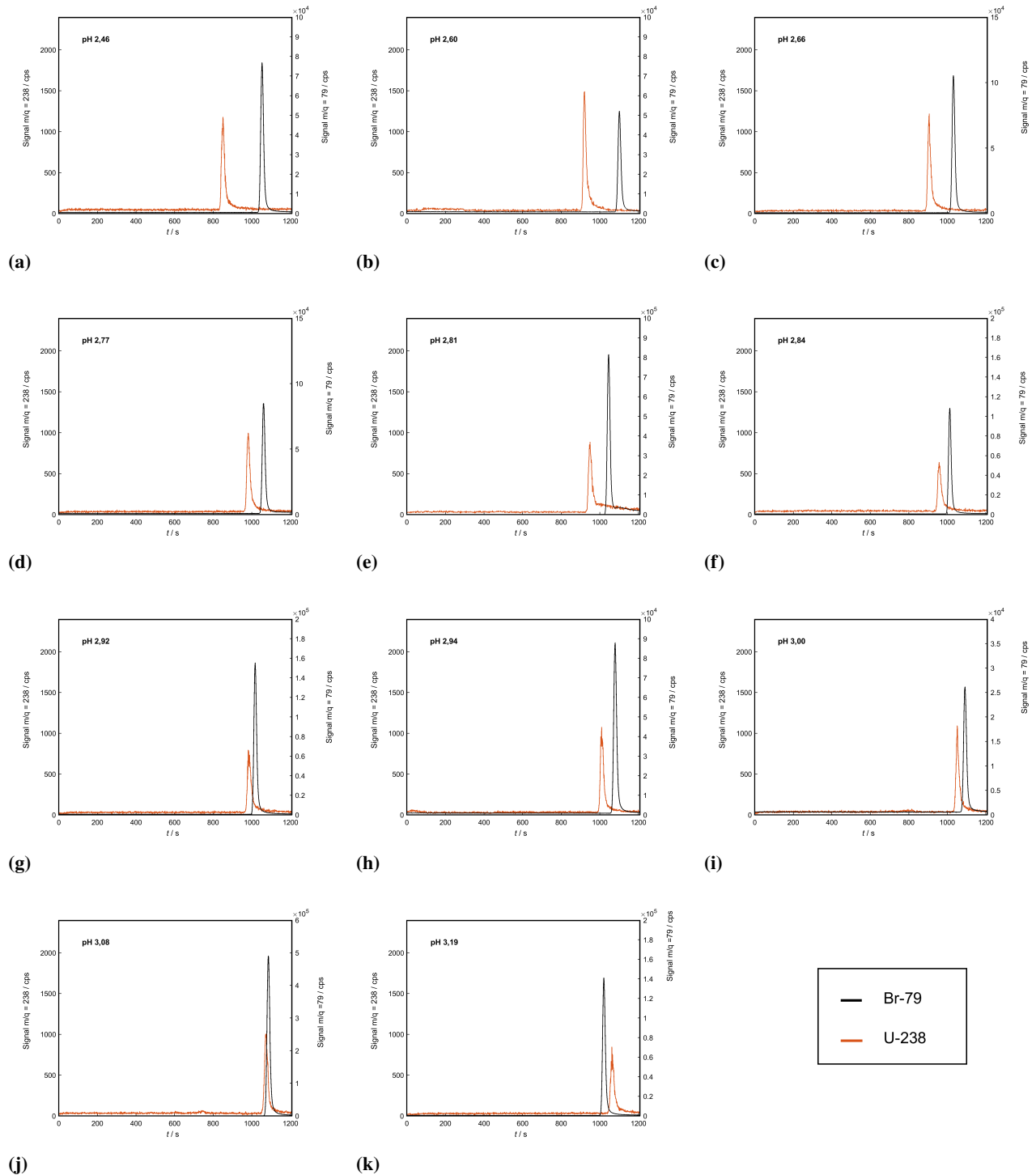


Abbildung D.21: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM EDTA_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25 °C.

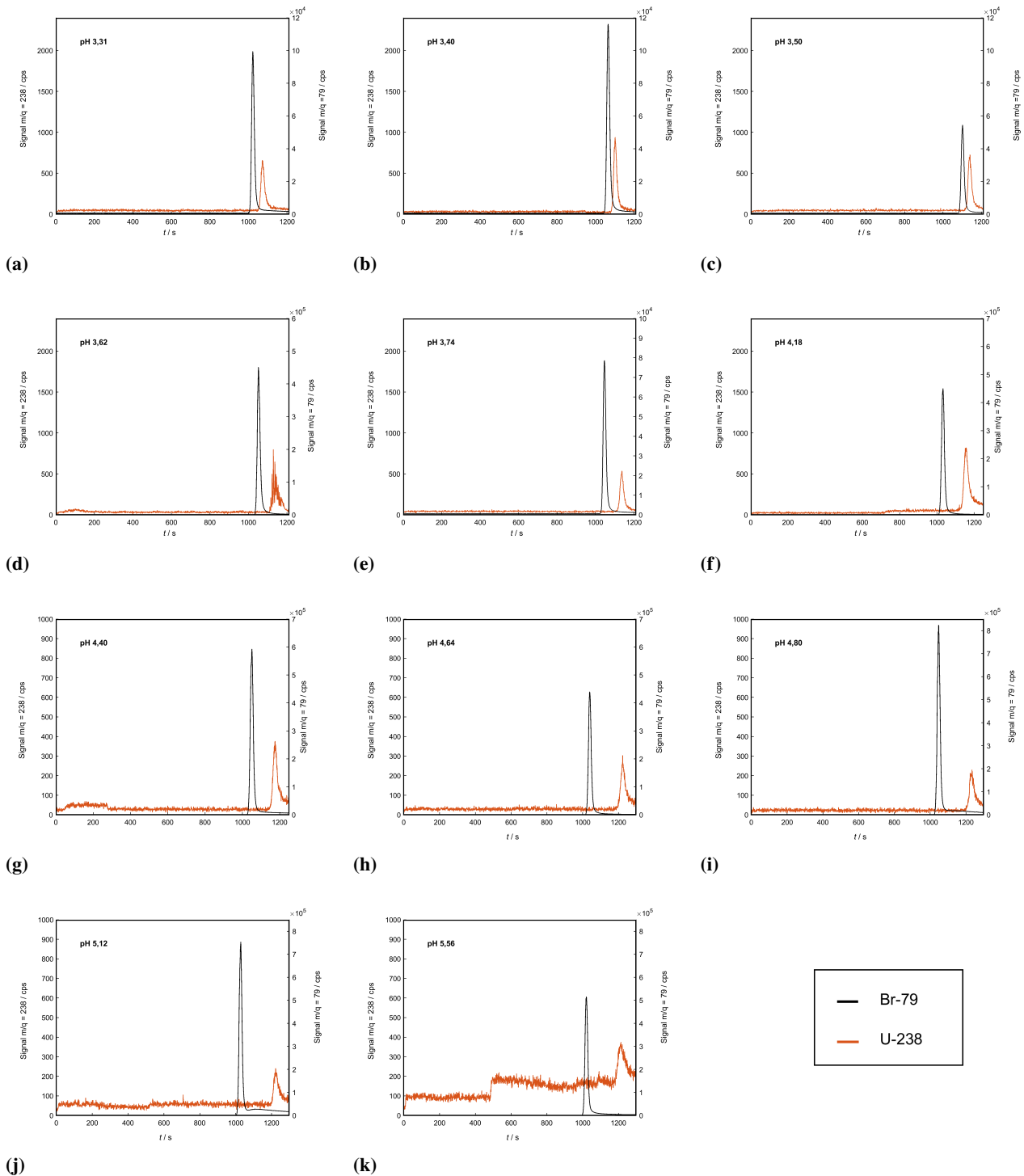
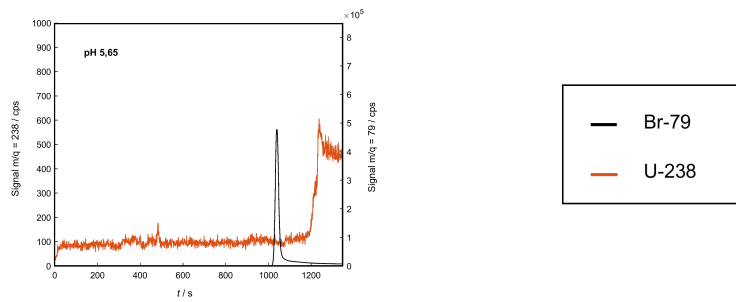


Abbildung D.22: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM EDTA_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.



(a)

Abbildung D.23: Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM EDTA_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

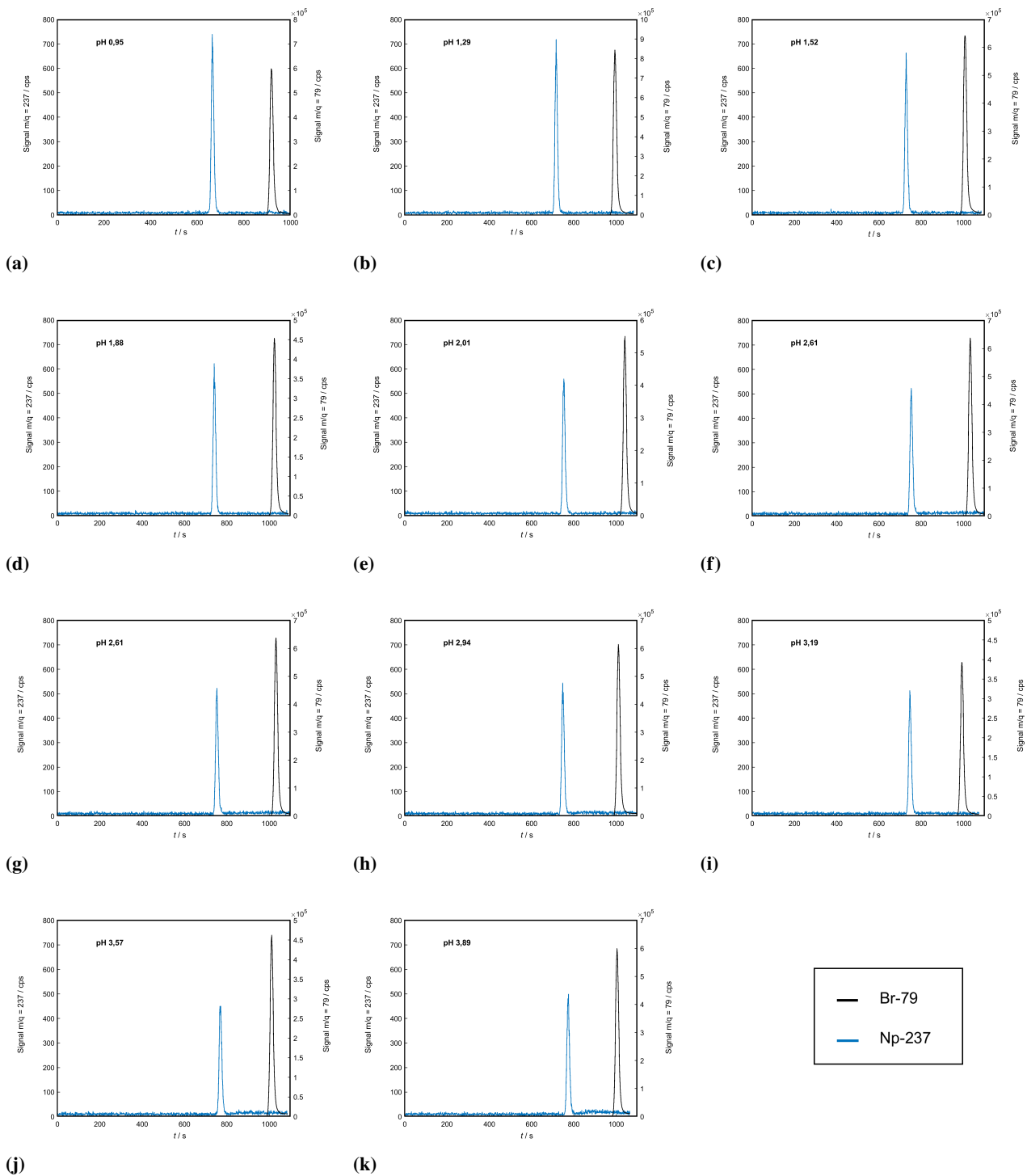


Abbildung D.24: Elektropherogramme der Messreihe Np(V) mit 1 mM EDTA_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

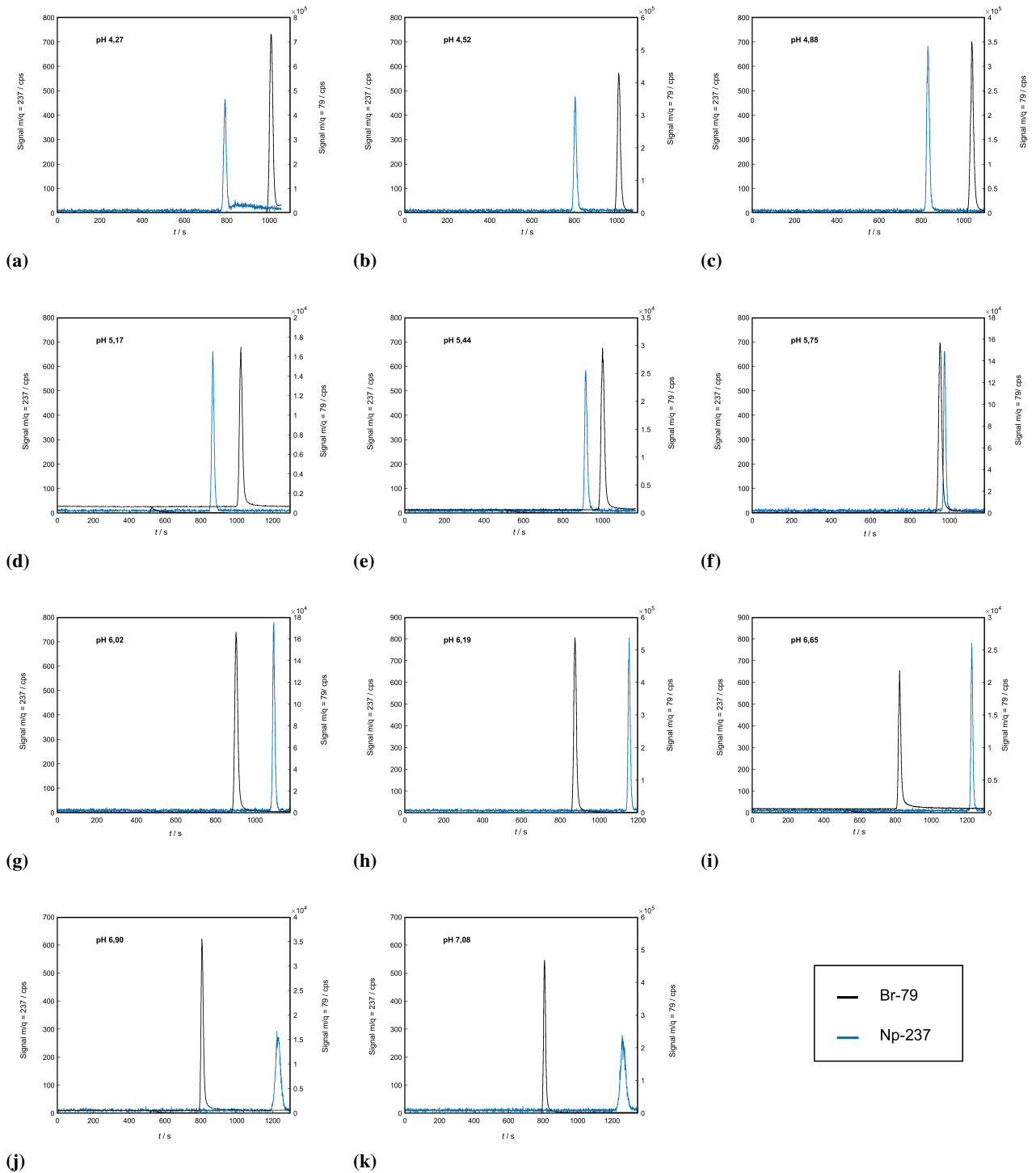


Abbildung D.25: Elektropherogramme der Messreihe Np(V) mit 1 mM EDTA_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

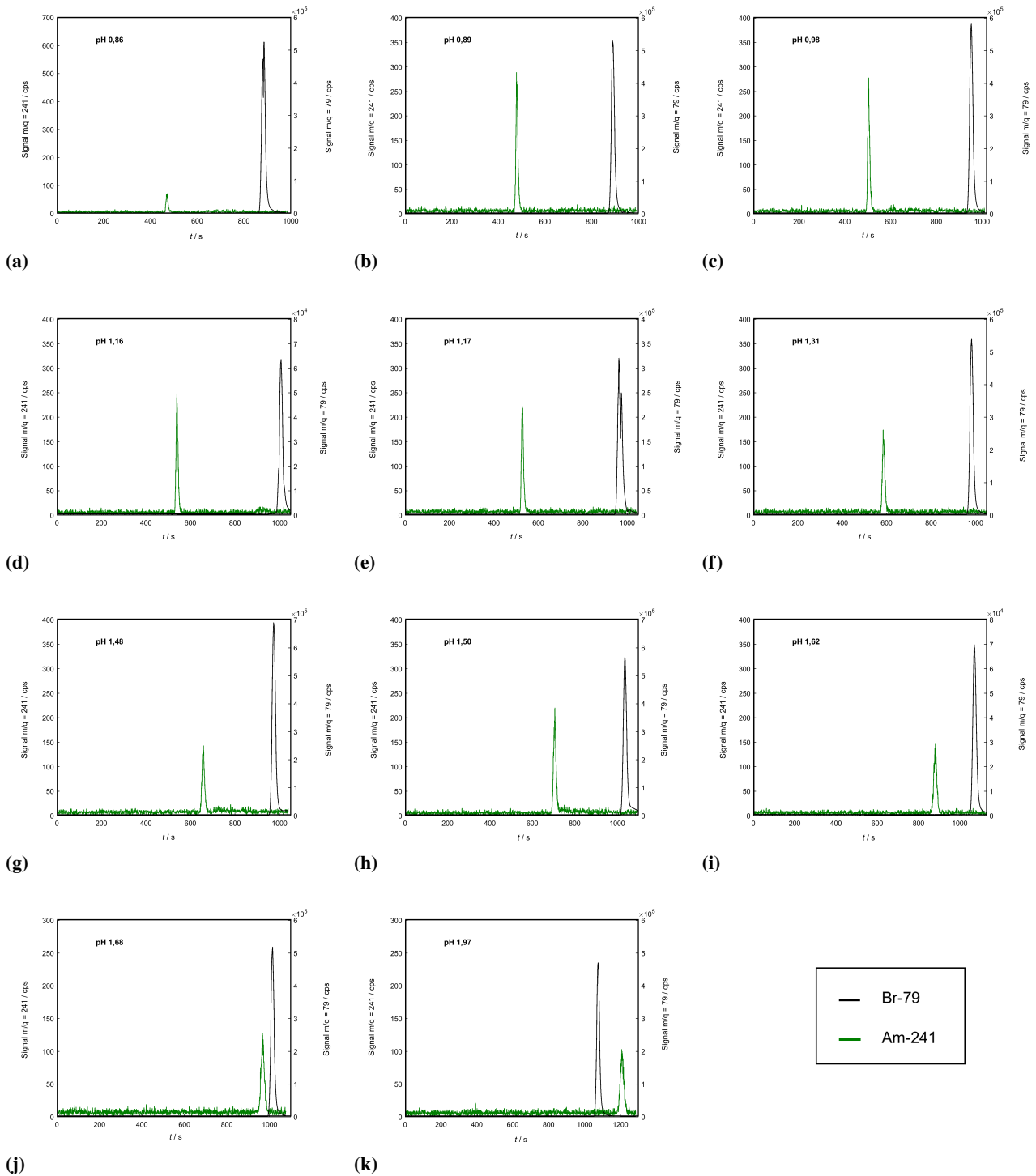


Abbildung D.26: Elektropherogramme der Messreihe Am(III) mit 1 mM EDTA_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

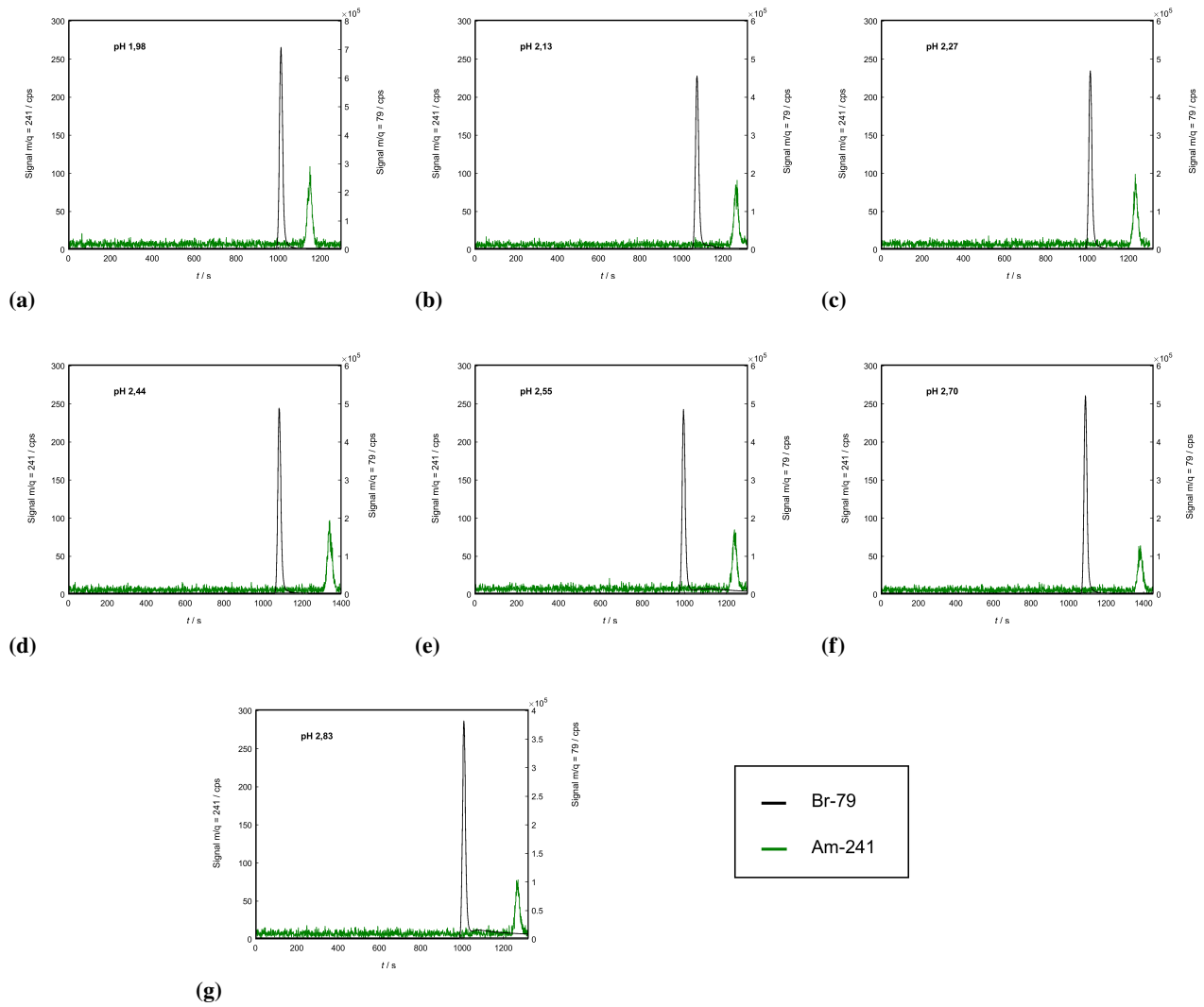


Abbildung D.27: Elektropherogramme der Messreihe Am(III) mit 1 mM EDTA_{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

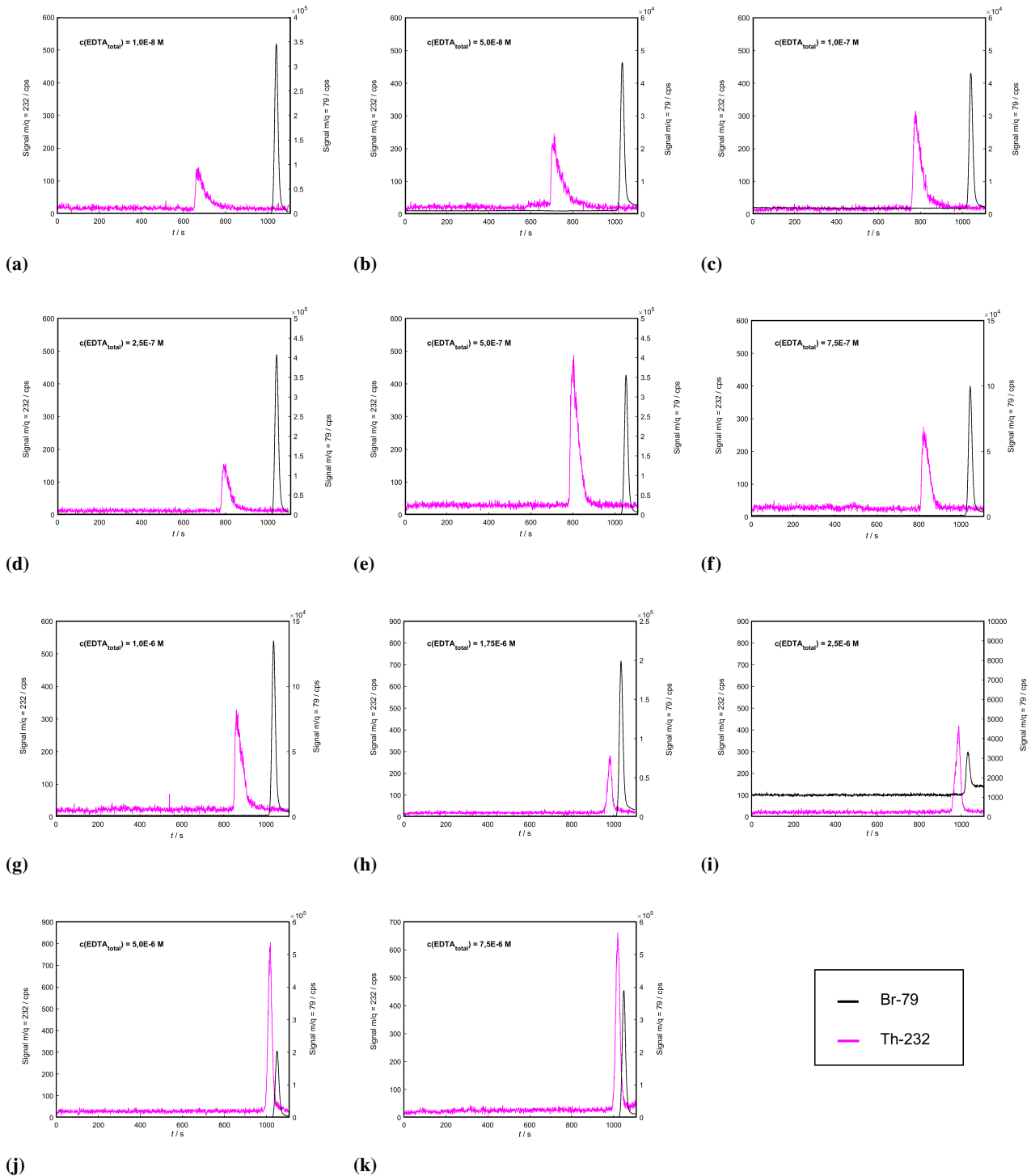


Abbildung D.28: Elektropherogramme der Messreihe Th(IV) mit $c(\text{EDTA}_{\text{total}}) = 7,50 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ mit einer Ionenstärke von 0,15 M und einem pH-Wert von 1,43, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.

E Chemikalienliste

Tabelle E.1: Chemikalienliste mit Herstellerangaben.

Chemikalie	Hersteller	Standort
Ammoniak	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Perchlorsäure / 70 %	Riedel de Haën	Seelze, Deutschland
Diethylether	VWR International GmbH	Darmstadt, Deutschland
Kaliumthiocyanat	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Dowex 1x8 100-200 (Cl)	Alfa Aesar	Haverhill, MA, USA
Ethylendiamintetraessigsäure	VWR International GmbH	Darmstadt, Deutschland
Eisen(III)-Perchlorat	Riedel de Haën	Seelze, Deutschland
Eisen(II)-Perchlorat	Sigmar- Aldrich	St. Louis, MO, USA
Essigsäure / 96 %	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Natronlauge	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Salzsäure / 36 %	VWR International GmbH	Darmstadt, Deutschland
MilliQ 18,2 M Ω	SynergyTM Millipore GmbH	Schwalbach, Deutschland
Malonat	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Succinat	Acros Organics	Geel, Belgien
Oxalat	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Lithiumcarbonat	Acros Organics	Geel, Belgien
Lithiumperchlorat	Alfa Aesar	Haverhill, MA, USA
Lithiumchlorid	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Natriumperchlorat	Fluka® Analytical	Seelze, Deutschland
Natriumcarbonat	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Natriumchlorid	VWR International GmbH	Darmstadt, Deutschland
2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
N-Cyclohexyl-2-aminoethansulfonsäure	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure	Carl Roth	Karlsruhe, Deutschland

Tabelle E.2: Chemikalienliste mit Herstellerangaben.

Chemikalie	Hersteller	Standort
Aceton	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
2-Brompropan	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Iodethan	Sigma-Aldrich	St. Louis, MO, USA
Tetradecyltrimethylammoniumbromid	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Referenzpufferlösungen	SI Analytics™a Xylem brand	Weilheim, Deutschland
LSC-Cocktail Ultima GOLDTM XR	PerkinElmer Inc.	Waltham, MA, USA
Salpetersäure / 65 %	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Dinatriummethyldiamin- tetraessigsäure	Merck KGaA	Darmstadt, Deutschland
Standardlösung / (1000 µg mL ⁻¹):		
Yttrium-89 in 2% HNO ₃	High Purity Standards	North Charleston, SC, USA
Rhodium-107 in 2% HNO ₃	High Purity Standards	North Charleston, SC, USA
Cer-140 in 2% HNO ₃	High Purity Standards	North Charleston, SC, USA
Bismuth-209 in 2% HNO ₃	High Purity Standards	North Charleston, SC, USA

F Abkürzungsverzeichnis

a	Abstand zwischen Zentrum des Zentralions und Beginn der Ionenatmosphäre
A	Aktivität
A	Debye-Hückel-Konstante
AES	Atomemissionspektrometrie
Am	Americium
AnO_2^{n+}	Actinyl
An^{n+}	Actinid
Ar	Argon
Bi	Bismuth
BGE	engl. Background electrolyte, dt. Hintergrundelektrolyt
Bq	Becquerel
c_i	Konzentration
C_n	Koeffizient [9]
CE	engl. capillary electrophoresis, dt. Kapillarelektrophorese
Ce	Cer
CHES	N-Cyclohexyl-2-aminoethansulfonsäure
cm	Zentimeter
d	Durchmesser
e	Ladung eines Elektrons
E^0	Elektrochemisches Potenzial
E_A	Aktivierungsenergie
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EOF	Elektroosmotischer Fluss
eV	Elektronenvolt
EXAFS	engl. extended X-ray absorption fine structure, dt. Röntgenabsorptionsfeinstruktur
F	Kraft
Fe	Eisen

<i>g</i>	Gramm
<i>G</i>	freie Enthalpie
<i>h</i>	Planck'sches Wirkumsquantum
<i>H</i>	Enthalpie
<i>h</i>	Wärmetransferkoeffizient
HEPES	2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure
HWZ	Halbwertszeit
<i>I</i>	Ionenstärke
ICP-MS	engl. inductively coupled plasma mass spectrometer, dt. Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
<i>k</i>	thermische Leitfähigkeit
k_B	Boltzmannkonstante
k_i	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K_i	Komplexbildungskonstante jedes assoziierten Liganden
kV	Kilovolt
<i>l</i>	Kapillarenlänge
<i>L</i>	Kapillarenlänge bis zum Detektor
Li	Lithium
<i>m</i>	Masse
M	molar, Mol / Liter
Mal	Malonat
mbar	Millibar
Min	Minute
MES	2-(N-Morpholino)-ethansulfonsäur
mM	milimolar
ms	Milisekunden
N_A	Avogadrokonstante
n_{i0}	Anzahl Ionen pro Volumeneinheit bei einem bestimmten Potential
Na	Natrium
Np	Neptunium
O	Sauerstoff
Oxal	Oxalat
<i>p</i>	Druck
Pu	Plutonium
PUREX	Plutonium-Uran-Extraktionsverfahren
ppb	Part per Billion, Teile pro Milliarden

q	Ladung
r	Radius
R	ideale Gaskonstante
R_i^n	Koeffizient [9]
R^2	Bestimmtheitsmaß
Rh	Rhodium
S	Entropie
S_e	Rate der Energieerzeugung
SIT	engl. Specific ion Interaction Theory, dt. spezifische Ionenwechselwirkungs-Theorie
Succ	Succinat
t	Zeit
T	Temperatur
Th	Thorium
TTAB	Tetradecyltrimethylammoniumbromid
U	Spannung
U(VI)	Uran
UV-Vis	Spektroskopie der elektromagnetischen Wellen des ultravioletten-sichtbaren Lichts
v	Geschwindigkeit
w	Peakbreite
W	Watt
x_i	Molenbruch
Y	Yttrium
z	Ladungszahl
μ	Mobilität
μA	Mikroampere
μL	Mikroliter
μm	Mikrometer
α	Dissoziationsgrad
β	Komplexbildungskonstante
γ	Aktivitätskoeffizient
ε	dielektrische Leitfähigkeit des Mediums
κ	Doppelschichtdicke
η	Viskosität
Ψ	Potential
Ω	Ohm
ζ	zeta Potential

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Zeichnung des verwendeten Kapillarelektrophorese Systems des Typs 7100 von Agilent (Santa Clara, Kalifornien, Vereinigte Staaten von Amerika).	6
2.2	Kapillarschichtsystem mit Zetapotential an dem Beispiel einer fused-silica Kapillare, nach Anlehnung an [4, 5]; nicht maßstabsgetreu.	9
2.3	Schematische Darstellung des Temperaturprofils innerhalb einer Kapillare (nicht maßstabsgetreu), nach Anlehnung an [20].	13
2.4	Schematischer Aufbau des verwendeten ICP-MS-Geräts (7500 ce Agilent) nach Anlehnung an [25]; Probenweg der Ionen mit fortlaufender schwarzer Markierungslinie gekennzeichnet.	16
2.5	Schematische Darstellung des verwendeten Kopplungssystems aus CE und ICP-MS verbunden durch einen MiraMist-Zerstäuber und einer Scott-Sprühkammer mit Veranschaulichung der Flusskanäle innerhalb des Zerstäubers.	19
3.1	UV-Vis-Spektren der jeweiligen Oxdationsstufe während des Prozesses der Aufreinigung; a) Np(IV) in 1 M HClO ₄ b) Np(V) in 1 M HClO ₄ und c) Np(VI) in 1 M HClO ₄	26
3.2	Alpha-Spektrum eines eingedampften U(VI)-Standards von SPEX CertiPrep®, samt Peakzuordnung.	28
4.1	Elektropherogramm einer 0,5 mM Mischung von Np(IV) und Np(V) bei 25°C in 1 M AcOH.	35
4.2	Elektropherogramm einer 0,5 mM Mischung von Np(IV) und Np(V) mit EDTA bei 25°C in 1 M AcOH.	36
4.3	Gleichgewichtseinstellung der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III), jeweils 1 mM, in 1 M HClO ₄ bei 20°C.	41
4.4	Allgemeines Vorgehen der Datenauswertung an dem Beispiel der Reaktion Np(V) mit Fe(II) in 1 M HClO ₄ bei 25°C; [Np(V)]=0,5 mM, [Fe(III) ₀]=0,43 mM.	44
4.5	Anteile von Np(IV) und Np(V) während der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO ₄ mit einer Fe(III)-Konzentration von 1 mM und einer Temperatur von a) 25°C und b) 40°C.	46
4.6	Graphische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO ₄ für die Reaktionstemperaturen 20°C, 25°C, 30°C und 40°C.	46
4.7	Anteile von Np(IV) und Np(V) während der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO ₄ bei 25° mit einer Fe(III)-Konzentration von a) 1,0 mM und b) 5,0 mM.	48

4.8	Graphische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO ₄ bei 25°C mit variierenden Fe(III)-Konzentrationen zu Reaktionsbeginn.	49
4.9	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 in Abhängigkeit der eingesetzten Fe(III)-Konzentration der Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) bei 25°C	49
4.10	Anteile von Np(IV) und Np(V) während der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO ₄ bei 25°C und Fe(II)-Konzentration zu Reaktionsbeginn von a) 0,5 mM und b) 5,0 mM.	52
4.11	Graphische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO ₄ bei 25°C mit variierenden Fe(II)-Konzentrationen zu Reaktionsbeginn.	52
4.12	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 in Abhängigkeit der eingesetzten Fe(II)-Konzentration der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) bei 25°C.	53
4.13	Anteile von den Np(IV) und Np(V) während der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO ₄ mit einer Fe(II)-Konzentration von 0,5 mM und einer Temperatur von a) 25°C und b) 34,5°C.	55
4.14	Graphische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO ₄ für die Reaktionstemperaturen 25°C, 30°C, 34,5°C und 40°C.	56
4.15	Arrheniusgraph zur graphischen Bestimmung der Aktivierungsenergie.	59
5.1	Auftragung des normierten Signals $m/q = 241, 232, 237, 238$ gegen die gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} der freien Actinidspezies in 0,15 M NaClO ₄ bei 25 °C.	69
5.2	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Oxalat-Systems in Abhängigkeit der freien Oxalatkonzentration in 0,15 M NaClO ₄ bei 23 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,99366$).	77
5.3	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Malonat-Systems in Abhängigkeit der freien Malonatkonzentration in 0,15 M NaClO ₄ bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,98864$).	79
5.4	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Succinat-Systems in Abhängigkeit der freien Succinatkonzentration in 0,15 M NaClO ₄ bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,9886$).	81
5.5	Auftragung der prozentualen Anteile vorliegender Uranylspezies gegen den pH-Wert während der Komplexierung von 5×10^{-7} M U(VI) durch freies Oxalat (1 mM Oxalsäure _{total}) bei 23°C und $I = 0,15$ M.	86

5.6	Auftragung der prozentualen Anteile vorliegender Uranylspezies gegen den pH-Wert während der Komplexierung von 2×10^{-7} M U(VI) durch freies Malonat (1 mM Malonsäure _{total}) bei 25°C und $I = 0,15$ M.	86
5.7	Auftragung der prozentualen Anteile vorliegender Uranylspezies gegen den pH-Wert während der Komplexierung von 2×10^{-7} M U(VI) durch freies Succinat (1 mM Bernsteinsäure _{total}) bei 25°C und $I = 0,15$ M.	86
5.8	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Actiniden-Oxalat-Systems in Abhängigkeit der freien Oxalatkonzentration in 0,14 M NaClO ₄ bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung. a) mit Am(III) (mit $R^2=0,99815$); b) mit Np(V) (mit $R^2=0,99957$); c) mit U(VI) (mit $R^2=0,99961$).	90
5.9	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Carbonat-Systems in Abhängigkeit der freien Carbonatkonzentration in 0,37 M NaClO ₄ bzw. NaCl bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,99884$); Annahme auftretende Komplexe: 1:1, 1:2, 1:3.	98
5.10	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Carbonatsystems in Abhängigkeit der freien Carbonatkonzentration in 0,37 M NaClO ₄ bzw. NaCl bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,97041$); Annahme auftretende Komplexe: 1:1, 1:2, 1:3, Na:1:3.	100
5.11	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-Carbonatsystems in Abhängigkeit der freien Carbonatkonzentration in 0,37 M LiClO ₄ bzw. LiCl bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,97651$); Annahme auftretende Komplexe: 1:1, 1:2, 1:3, Li:1:3.	103
5.12	Vergleich der gemessenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} des Lithium-U(VI)-Carbonat-Systems (Lithium-MR) mit dem Natrium-U(VI)-Carbonat-Systems (Natrium-MR) in Abhängigkeit des pH-Wertes bei $I = 0,37$ M, samt beider Kurvenanpassungen.	105
5.13	Prozentuale Anteile der einzelnen U(VI)-Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einer Ionenstärke von 0,37 M und Temperatur von 25°C; Annahme auftretende Komplexe: 1:1, 1:2, 1:3, Na:1:3.	107
5.14	Prozentuale Anteile der einzelnen U(VI)-Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einer Ionenstärke von 0,37 M und Temperatur von 25°C; Annahme auftretende Komplexe: 1:1, 1:2, 1:3, Li:1:3.	107
5.15	Berechneter Dissoziationsgrad α von EDTA in wässriger Lösung bei einer Ionenstärke von $I = 0,15$ M bei 25°C anhand der Formeln des Anhangs C.7 und zuvor gezeigte pks-Werten.	112
5.16	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des U(VI)-EDTA-Systems in Abhängigkeit der freien HEDTA ³⁻ -Konzentration in 0,15 M NaClO ₄ bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit $R^2=0,95573$).	113

5.17	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Np(V)-EDTA-Systems in Abhängigkeit der freien HEDTA ³⁻ -Konzentration in 0,15 M NaClO ₄ bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit R ² =0,97997).	114
5.18	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Np(V)-EDTA-Systems in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0,15 M NaClO ₄ bei 25 °C mit entsprechenden theoretischen elektrophoretischen Mobilitäten μ_{theo}	116
5.19	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Am(III)-EDTA-Systems in Abhängigkeit der freien HEDTA ³⁻ -Konzentration in 0,15 M NaClO ₄ bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit R ² =0,97904).	117
5.20	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Am(III)-EDTA-Systems in Abhängigkeit der freien EDTA ⁴⁻ -Konzentration in 0,15 M NaClO ₄ bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit R ² =0,95506).	117
5.21	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Am(III)-EDTA-Systems in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0,15 M NaClO ₄ bei 25 °C mit entsprechenden theoretischen elektrophoretischen Mobilitäten μ_{theo}	119
5.22	Gemessene effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} des Th(IV)-EDTA-Systems in Abhängigkeit der freien EDTA ⁴⁻ -Konzentration in 0,13 M NaClO ₄ bei 25 °C mit entsprechender Kurvenanpassung (mit R ² =0,85716).	121
D.1	Elektropherogramme der Reaktion von Np(IV) mit Fe(III) in 1 M HClO ₄ bei 25 °C mit unterschiedlichen Fe(III)-Konzentrationen von a) 1,0 mM, b) 2,1 mM, c) 5,0 mM, d) 5,0 mM.	155
D.2	Elektropherogramme der Reaktion von Np(IV) mit Fe(III) in 1 M HClO ₄ bei 25 °C mit unterschiedlichen Fe(III)-Konzentrationen von a) 1,0 mM, b) 11,0 mM, c) 11,0 mM.	156
D.3	Elektropherogramme der Reaktion von Np(IV) mit Fe(III) in 1 M HClO ₄ mit einer Fe(III)-Konzentration von 1,0 mM bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen von a) 20 °C, b) 20 °C, c) 30 °C, d) 30 °C, e) 40 °C, f) 40 °C.	157
D.4	Elektropherogramme der Reaktion von Np(V) mit Fe(II) in 1 M HClO ₄ bei 25 °C mit unterschiedlichen Fe(II)-Konzentrationen von a) 0,43 mM, b) 0,50 mM, c) 1,13 mM, d) 2,34 mM, e) 5,03 mM.	158
D.5	Elektropherogramme der Reaktion von Np(V) mit Fe(II) in 1 M HClO ₄ mit einer Fe(II)-Konzentration von 0,5 mM bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen von a) 30 °C, b) 30 °C, c) 35 °C, d) 40 °C, e) 40 °C.	159
D.6	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Oxalsäure _{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 23 °C.	160

D.7	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Oxalsäure _{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 23°C.	161
D.8	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Oxalsäure _{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 23°C.	162
D.9	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Malonsäure _{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	163
D.10	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Malonsäure _{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	164
D.11	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Malonsäure _{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	165
D.12	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Bernsteinsäure _{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	166
D.13	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM Bernsteinsäure _{total} mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	167
D.14	Elektropherogramme der Messreihe Np(V), U(VI) und Am(III) mit 10 mM Oxalsäure _{total} mit einer Ionenstärke von 0,14 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	168
D.15	Elektropherogramme der Messreihe Np(V), U(VI) und Am(III) mit 10 mM Oxalsäure _{total} mit einer Ionenstärke von 0,14 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	169
D.16	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Na ₂ CO _{3total} mit einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	170
D.17	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Na ₂ CO _{3total} mit einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen (a)-(e) wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV, CE-Messungen (f)-(h) wurden durchgeführt mit einer Spannung von -10 kV jeweils bei 25°C.	171
D.18	Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Li ₂ CO _{3total} mit einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV jeweils bei 25°C.	172

D.19 Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Na_2CO_3 total mit einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen (a)-(h) wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV, CE-Messungen (i)-(j) wurden durchgeführt mit einer Spannung von -10 kV jeweils bei 25°C.	173
D.20 Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM EDTA total mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	174
D.21 Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM EDTA total mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	175
D.22 Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM EDTA total mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	176
D.23 Elektropherogramme der Messreihe U(VI) mit 1 mM EDTA total mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	177
D.24 Elektropherogramme der Messreihe Np(V) mit 1 mM EDTA total mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	178
D.25 Elektropherogramme der Messreihe Np(V) mit 1 mM EDTA total mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	179
D.26 Elektropherogramme der Messreihe Am(III) mit 1 mM EDTA total mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	180
D.27 Elektropherogramme der Messreihe Am(III) mit 1 mM EDTA total mit einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	181
D.28 Elektropherogramme der Messreihe Th(IV) mit $c(\text{EDTA}_{\text{total}}) = 7,50 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-8}$ M mit einer Ionenstärke von 0,15 M und einem pH-Wert von 1,43, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C.	182

Tabellenverzeichnis

2.1	Spülprogramm der Vorkonditionierung der Kapillare vor erstmaliger Verwendung.	6
2.2	Spülprogramm vor jedem Messtag.	7
2.3	Spülprogramm nach jedem Messtag.	7
2.4	Messparameter und Bauteile des verwendeten gekoppelten Systems aus CE und ICP-MS.	21
3.1	Parameter zur Bestimmung der Konzentration von $^{237}\text{Np(IV)}$ bzw. $^{237}\text{Np(V)}$ mittels γ -Spektrometrie.	27
3.2	Parameter zur Bestimmung der Konzentration von $^{234}\text{U(VI)}$ bzw. $^{238}\text{U(VI)}$ eines eingedampften U(VI)-Standards von SPEX CertiPrep® mittels α -Spektrometrie.	28
3.3	Parameter zur Bestimmung der Konzentration von $^{241}\text{Am(III)}$ eines Hausinternen Standards mittels γ -Spektrometrie.	29
4.1	Elektrochemische Potenziale E^0 von Np(V)/Np(IV) und Fe(III)/Fe(II) in 1 M HClO_4 bei 25°C.	33
4.2	Vergleich der Mobilitäten und Anteile der Np(IV) bzw. Np(V)-Spezies einer 0,5 mM Mischung von Np(IV) und Np(V) mit und ohne Zugabe von EDTA bei 25°C in 1 M AcOH.	37
4.3	Fe(III)- bzw. Fe(II)-Konzentrationen direkt nach der Einwaage und zu Reaktionsbeginn und den herrschenden Reaktionstemperaturen.	40
4.4	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und Halbwertszeiten HWZ für die Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO_4 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.	47
4.5	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , k'_1 und Halbwertszeiten HWZ für die Oxidation von Np(IV) durch Fe(III) in 1 M HClO_4 bei 25°C in Abhängigkeit der Fe(III)-Konzentration zu Beginn der Reaktion.	50
4.6	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 , k'_2 und Halbwertszeiten HWZ für die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO_4 bei 25°C in Abhängigkeit der Fe(II)-Konzentration zu Beginn der Reaktion.	54
4.7	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 und Halbwertszeiten HWZ für die Reduktion von Np(V) durch Fe(II) in 1 M HClO_4 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.	56
4.8	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k'_1 und k'_2 in 1 M HClO_4 bei 25°C.	57
4.9	Zusammenstellung von k_1 , k'_1 , k_2 und k'_2 in Abhängigkeit der Temperatur; Aktivierungsenergie E_A und logarithmierten Frequenzfaktor $\ln A$ für die Hin- und Rückreaktion von Np(IV) mit Fe(III) dieser Arbeit.	60
4.10	Vergleich von E_A für die Hin- und Rückreaktion von Np(IV) durch Fe(III) der vorliegenden Arbeit und Literaturwerten mit samt der Angabe des Mediums.	61

4.11	Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger , freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger des aktivierten Übergangszustands bei einer Temperatur von 25°C in 1 M HClO ₄	62
5.1	Vergleich der Mobilitäten der freien Actinide von Am(III), Th(IV), Np(V) und U(VI) in 0,15 M NaClO ₄ bei 25°C.	70
5.2	Die pks-Werte der Dicarbonsäure für eine Ionenstärke von $I=0,15$ M angepasst mittels Davies-Gleichung 5.10 mit entsprechender Quellenangabe.	71
5.3	Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komplexierung von U(VI) mit freiem Oxalat bei $I=0,15$ M und 23 °C der vorliegenden Arbeit, vergleichend zu aktueller Literatur von Petit et al. [80] bei 25°C in 0,1 mM NH ₄ Cl.	77
5.4	Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Oxalat bei $I=0,15$ M bei 23 °C und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.	78
5.5	Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komplexierung von U(VI) mit freiem Malonat bei $I=0,15$ M und 25 °C.	80
5.6	Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Malonat bei $I=0,15$ M bei 25 °C und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.	80
5.7	Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komplexierung von U(VI) mit freiem Succinat bei $I=0,15$ M und 25 °C.	82
5.8	Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Succinat bei $I=0,15$ M bei 25 °C und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.	82
5.9	Vergleich der ermittelten logarithmierten Komplexbildungskonstanten $\log \beta_i$ bei einer Ionenstärke von $I=0,15$ M und bei unendlicher Verdünnung $\log \beta_i^0$ entsprechend ihres Komplexierungsgrads; Vergleich der ermittelten elektrophoretischen Mobilitäten μ_i der auftretenden Komplexspezies.	83
5.10	Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI), Np(V) und Am(III) mit freiem Oxalat bei $I=0,14$ M bei 25 °C und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.	91

5.11 Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komple- xierung von U(VI), Np(V) und Am(III) mit freiem Oxalat bei $I = 0,14$ M und 25°C mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$	92
5.12 Vergleich der ermittelten logarithmierten Komplexbildungskonstanten $\log \beta_i$ des U(VI)-Oxalat-Systems bei einer Ionenstärke von $I = 0,15$ M bzw. $I = 0,14$ M, und bei unendlicher Verdünnung $\log \beta_i^0$ hinsichtlich ihres Komplexierungsgrads, ent- sprechend Kapitel 5.3.1 und 5.4; Vergleich der ermittelten elektrophoretischen Mo- bilitäten μ_i der auftretenden Komplexspezies, entsprechend Kapitel 5.3.1 und 5.4 mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$	93
5.13 Verwendete Good-Puffer, Pufferbereiche und pks-Werte bei 25°C	97
5.14 Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Kom- plexierung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37$ M unter Annahme 1 mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$	99
5.15 Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37$ M unter Annahme 1 und entsprechende Extrapolation zu einer unendli- chen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.	99
5.16 Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Kom- plexierung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37$ M unter Annahme 2 mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$	101
5.17 Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37$ M unter Annahme 2 und entsprechende Extrapolation zu einer unendli- chen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.	101
5.18 Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37$ M und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitpro- zess entnommen.	104
5.19 Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i während der Komple- xierung von U(VI) mit freiem Carbonat bei $I = 0,37$ M; $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$	104
5.20 Vergleich der Mobilitäten von UO_2^{2+} und $[\text{Kation-UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ des Natrium- und Lithium-Systems mit $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$	106
5.21 Vergleich der ermittelten logarithmierten Komplexbildungskonstanten $\log \beta_i$ inner- halb des Natrium-U(VI)-Carbonat-Systems (links) und Lithium-U(VI)-Carbonat- Systems (rechts) bei einer Ionenstärke von $I = 0,37$ M.	106
5.22 pks-Werte des EDTAs bei einer unendlichen Verdünnung und 25°C wurden der Literatur [73] entnommen.	109

5.23	Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i der Komplexierung von U(VI) und Np(V) durch HEDTA ³⁻ bei $I = 0,15$ M und 25°C mit einem Fehler von $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4}$ cm ² /(Vs).	114
5.24	Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von U(VI) bzw. Np(V) mit freiem HEDTA ³⁻ bei $I = 0,15$ M und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.	115
5.25	Elektrophoretische Mobilitäten der auftretenden Spezies μ_i der Komplexierung von Am(III) durch HEDTA ³⁻ und EDTA ⁴⁻ bei $I = 0,15$ M und 25°C mit einem Fehler von $\Delta\mu_i = 0,10 \times 10^{-4}$ cm ² /(Vs).	118
5.26	Komplexbildungskonstanten β_i der Komplexierung von Am(III) mit freiem HEDTA ³⁻ und EDTA ⁴⁻ bei $I = 0,15$ M und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.	119
5.27	Komplexbildungskonstante β_i der Komplexierung von Th(IV) mit freiem EDTA ⁴⁻ bei $I = 0,13$ M und entsprechende Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung; $\Delta\beta_i$ wurde dem Programm Origin 7.5 nach dem Fitprozess entnommen.	121
5.28	Vergleich der ermittelten logarithmierten Komplexbildungskonstanten von Np(V), U(VI) und Am(III) bei einer Ionenstärke von $I = 0,15$ M, Th(IV) bei einer Ionenstärke von $I = 0,13$ M und entsprechender Extrapolation zu einer unendlichen Verdünnung mittels Davies-Gleichung.	122
A.1	Einfluss von 2 mM H ₄ EDTA auf die Retentionszeiten und Peakflächen von Np(IV) und Np(V).	131
A.2	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C. . .	132
A.3	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C. . .	132
A.4	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=2,1 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C. . .	132
A.5	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=5,0 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C. . .	132
A.6	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=5,0 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C. . .	133
A.7	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=11,0 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C. . .	133
A.8	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=11,0 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C. . .	133
A.9	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO ₄ , 20°C. . .	133
A.10	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO ₄ , 20°C. . .	134
A.11	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO ₄ , 30°C. . .	134
A.12	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO ₄ , 30°C. . .	134
A.13	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO ₄ , 40°C. . .	134
A.14	Anteile Np(IV), Np(V) der Oxidation mit [Fe(III)]=1 mM in 1 M HClO ₄ , 40°C. . .	135

A.15 Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,43 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C.	135
A.16 Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,50 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C.	135
A.17 Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=1,13 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C.	135
A.18 Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=2,34 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C.	136
A.19 Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=5,03 mM in 1 M HClO ₄ , 25°C.	136
A.20 Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,5 mM in 1 M HClO ₄ , 30°C.	136
A.21 Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,5 mM in 1 M HClO ₄ , 30°C.	136
A.22 Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,5 mM in 1 M HClO ₄ , 34,5°C.	137
A.23 Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,5 mM in 1 M HClO ₄ , 40°C.	137
A.24 Anteile Np(IV), Np(V) der Reduktion mit [Fe(II)]=0,5 mM in 1 M HClO ₄ , 40°C.	137
B.1 U(VI) mit 1 mM Bernsteinsäure _{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.	139
B.2 U(VI) mit 1 mM Oxalsäure _{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 23°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.	140
B.3 U(VI) mit 1 mM Malonsäure _{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.	141
B.4 U(VI), Np(V) und Am(III) mit 10 mM Oxalsäure _{total} bei einer Ionenstärke von 0,14 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.	142
B.5 Einwaagen der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Na ₂ CO _{3total} bei einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bzw. -10 kV bei 25°C.	143
B.6 Erhaltene Retentionszeiten der Natrium-Messreihe U(VI) mit 0,1 M Na ₂ CO _{3total} bei einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bzw. -10 kV bei 25°C.	144
B.7 Einwaagen der Messreihe U(VI) mit 0,1 M Li ₂ CO _{3total} bei einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bzw. -10 kV bei 25°C.	145
B.8 Erhaltene Retentionszeiten der Lithium-Messreihe U(VI) mit 0,1 M Li ₂ CO _{3total} bei einer Ionenstärke von 0,37 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bzw. -10 kV bei 25°C.	146

B.9	Einwaagen und Retentionszeiten der Messreihe von Np(V) mit 1 mM EDTA _{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.	147
B.10	Einwaagen und Retentionszeiten der Messreihe von Am(III) mit 1 mM EDTA _{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.	148
B.11	Einwaagen und Retentionszeiten der Messreihe von U(VI) mit 1 mM EDTA _{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.	149
B.12	Fortsetzung B.11: Einwaagen und Retentionszeiten der Messreihe von U(VI) mit 1 mM EDTA _{total} bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.	150
B.13	Einwaagen und Retentionszeiten der Messreihe von Th(IV) mit EDTA ⁴⁻ bei pH 1,43 mit variierenden EDTA _{total} -Konzentrationen bei einer Ionenstärke von 0,15 M, CE-Messungen wurden durchgeführt mit einer Spannung von 10 kV bei 25°C; Volumenzugabe und Einwaage beziehen sich auf 10 mL Pufferlösung.	150
E.1	Chemikalienliste mit Herstellerangaben.	183
E.2	Chemikalienliste mit Herstellerangaben.	184

Literatur

- [1] Atomgesetz AtG -Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren-, ursprüngliche Fassung vom 15. Juli 1985 BGBl. I S. 1565, letzte Aktualisierung vom 19. Juni 2020 BGBl. I S. 1328.
- [2] Standortauswahlgesetz StandAG -Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle-, ursprüngliche Fassung vom 5. Mai 2013 BGBl. I S. 2553, letzte Aktualisierung vom 19. Juni 2020 BGBl. I S. 1328.
- [3] Landers, J. P., *Handbook of capillary electrophoresis*; CRC Press: 1997.
- [4] Lauer, H. H.; Rozing, P., *High performance capillary electrophoresis - a primer*; Agilent Technologies: 2010.
- [5] Grossman, P. D.; Colburn, J. C., *Capillary Electrophoresis: Theory and Practice*; Academic Press, Inc.: 1992.
- [6] Atkins, P. W.; De Paula, J., *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: 2013.
- [7] Li, D.; Fu, S.; Lucy, C. A. Prediction of electrophoretic mobilities. 3. Effect of ionic strength in capillary zone electrophoresis. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 687–699.
- [8] Pitts, E. An extension of the theory of the conductivity and viscosity of electrolyte solutions. *Royal Society* **1953**, *217*.
- [9] Onsager, L.; Fuoss, R. M. Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes. *J. Phys. Chem.* **1932**, *36*, 2689–2778.
- [10] Bahga, S. S.; Bercovici, M.; Santiago, J. G. Ionic strength effects on electrophoretic focusing and separations. *ELECTROPHORESIS* **2010**, *31*, 910–919.
- [11] Mayer, B. X. How to increase precision in capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **2001**, *907*, 21–37.
- [12] Yin, H.; Keely-Templin, C.; McManigill, D. Preparative capillary electrophoresis with wide-bore capillaries. *J. Chromatogr. A* **1996**, *744*, 45–54.
- [13] Engelhardt, H.; Beck, W.; Kohr, J.; Schmitt, T. Kapillarelektrophorese: Methoden und Möglichkeiten. *Angewandte Chemie* **1993**, *105*, 659–680.
- [14] Albin, M.; Weinberger, R.; Sapp, E.; Moring, S. Fluorescence detection in capillary electrophoresis: evaluation of derivatizing reagents and techniques. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 417–422.
- [15] Zemann, A. J. Conductivity detection in capillary electrophoresis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2001**, *20*, 346–354.

- [16] Timerbaev, A. R. Element speciation analysis using capillary electrophoresis: Twenty years of development and applications. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 778–812.
- [17] Tavares, M. F. M.; McGuffin, V. L. Theoretical model of electroosmotic flow for capillary zone electrophoresis. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3687–3696.
- [18] Hjertén, S. Zone broadening in electrophoresis with special reference to high-performance electrophoresis in capillaries: An interplay between theory and practice. *ELECTROPHORESIS* **1990**, *11*, 665–690.
- [19] Berli, C. L. A.; Piaggio, M. V.; Deiber, J. A. Modeling the zeta potential of silica capillaries in relation to the background electrolyte composition. *ELECTROPHORESIS* **2003**, *24*, 1587–1595.
- [20] Evenhuis, C. J.; Haddad, P. R. Joule heating effects and the experimental determination of temperature during CE. *ELECTROPHORESIS* **2009**, *30*, 897–909.
- [21] Grushka, E.; McCormick, R. M.; Kirkland, J. J. Effect of temperature gradients on the efficiency of capillary zone electrophoresis separations. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 241–246.
- [22] Schäffer, S.; Gareil, P.; Dezael, C.; Richard, D. Direct determination of iron(II), iron(III) and total iron as UV-absorbing complexes by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr., A* **1996**, *740*, 151–157.
- [23] Wilschefski, S. C.; Baxter, M. R. Inductively coupled plasma mass spectrometry: Introduction to analytical aspects. *The Clinical biochemist. Reviews* **2019**, *40*, 115–133.
- [24] Agilent Technologies, I. Agilent 7500 Series ICP-MS – Power, Flexibility, Sensitivity The Ultimate in Metals Analysis., 2006.
- [25] Agilent Technologies, I. *Agilent 7500 Series ICP-MS Hardware Manual*; Techn. Ber.; 2008.
- [26] Olesik, J. W.; Kinzer, J. A.; Grunwald, E. J.; Thaxton, K. K.; Olesik, S. V. The potential and challenges of elemental speciation by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray or ion spray mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B: Atomic Spectroscopy* **1998**, *53*, 239–251.
- [27] Schaumlöffel, D.; Prange, A. A new interface for combining capillary electrophoresis with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1999**, *364*, 452–456.
- [28] Michalke, B. Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: A report on technical principles and problem solutions, potential, and limitations of this technology as well as on examples of application. *ELECTROPHORESIS* **2005**, *26*, 1584–1597.
- [29] Majidi, V.; J. Miller-Ihli, N. Potential sources of error in capillary electrophoresis–inductively coupled plasma mass spectrometry for chemical speciation. *Analyst* **1998**, *123*, 809–813.
- [30] Stöbener, N. Elementspeziation von Neptunium im Ultraspurenbereich., Dissertation, 2013.

-
- [31] Yanes, E. G.; Miller-Ihli, N. J. Use of a parallel path nebulizer for capillary-based microseparation techniques coupled with an inductively coupled plasma mass spectrometer for speciation measurements. *Spectrochim. Acta B: Atomic Spectroscopy* **2004**, *59*, 883–890.
- [32] Yanes, E. G.; Miller-Ihli, N. J. Parallel path nebulizer: Critical parameters for use with microseparation techniques combined with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B: Atomic Spectroscopy* **2005**, *60*, 555–561.
- [33] Maestre, S.; Mora, J.; Todolí, J.-L.; Canals, A. Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1999**, *14*, 61–67.
- [34] Olesik, J. W.; Kinzer, J. A.; Olesik, S. V. Capillary electrophoresis inductively coupled plasma spectrometry for rapid elemental speciation. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1–12.
- [35] Timerbaev, A. R.; Keppler, B. K. Capillary electrophoresis of metal-based drugs. *Anal. Biochem.* **2007**, *369*, 1–7.
- [36] Foteeva, L. S.; Matczuk, M.; Pawlak, K.; Aleksenko, S. S.; Nosenko, S. V.; Karandashev, V. K.; Jarosz, M.; Timerbaev, A. R. Combination of ICP-MS, capillary electrophoresis, and their hyphenation for probing Ru(III) metallodrug-DNA interactions. *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**, *409*, 2421–2427.
- [37] Prange, A.; Pröfrock, D. Application of CE-ICP-MS and CE-ESI-MS in metalloproteomics: challenges, developments, and limitations. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *383*, 372–389.
- [38] Timerbaev, A. R. Inorganic analysis of biological fluids using capillary electrophoresis. *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 2012–2021.
- [39] Álvarez-Llamas, G.; del Rosario Fernández de la Campa, M.; Sanz-Medel, A. Sample stacking capillary electrophoresis with ICP-(Q)MS detection for Cd, Cu and Zn speciation in fish liver metallothioneins. *JAAS* **2003**, *18*, 460–466.
- [40] Legat, J.; Matczuk, M.; Timerbaev, A.; Jarosz, M. CE separation and ICP-MS detection of gold nanoparticles and their protein conjugates. *Chromatographia* **2017**, *80*, 1695–1700.
- [41] Timerbaev, A. R. Inorganic species analysis by CE – An overview for 2007–2008. *ELECTROPHORESIS* **2010**, *31*, 192–204.
- [42] Kubáň, P.; Timerbaev, A. R. CE of inorganic species – A review of methodological advancements over 2009–2010. *ELECTROPHORESIS* **2012**, *33*, 196–210.
- [43] Hein, C.; Sander, J.; Kautenburger, R. Speciation via hyphenation metal speciation in geological and environmental samples by CE-ICP-MS. *J. Anal. Bioanal. Tech.* **2014**, *5*.
-

- [44] Kuczewski, B.; Marquardt, C. M.; Seibert, A.; Geckeis, H.; Kratz, J. V.; Trautmann, N. Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6769–6774.
- [45] Stöbener, N.; Amayri, S.; Gehl, A.; Kaplan, U.; Malecha, K.; Reich, T. Sensitive redox speciation of neptunium by CE-ICP-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *404*, 2143–2150.
- [46] Willberger, C.; Amayri, S.; Häußler, V.; Scholze, R.; Reich, T. Investigation of the electrophoretic mobility of the actinides Th, U, Np, Pu, and Am in different oxidation states. *Anal. Chem.* **2019**.
- [47] Graser, C.-H.; Banik, N. I.; Bender, K. A.; Lagos, M.; Marquardt, C. M.; Marsac, R.; Montoya, V.; Geckeis, H. Sensitive redox speciation of iron, neptunium, and plutonium by capillary electrophoresis hyphenated to inductively coupled plasma sector field mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 9786–9794.
- [48] Willberger, C.; Amayri, S.; Reich, T. Determination of kinetic parameters of redox reactions using CE-ICP-MS: A case study for the reduction of Np(V) by hydroxylamine hydrochloride. *ELECTROPHORESIS* **2018**, *39*.
- [49] Sonke, J. E.; Salters, V. J. M. Determination of neodymium-fulvic acid binding constants by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS). *JAAS* **2004**, *19*, 235–240.
- [50] Kautenburger, R.; Nowotka, K.; Beck, H. P. Online analysis of europium and gadolinium species complexed or uncomplexed with humic acid by capillary electrophoresis–inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 1416–1422.
- [51] Schweda, E. Jander/Blasius, *Anorganische Chemie I : Theoretische Grundlagen und Qualitative Analyse.*, 2016.
- [52] Yoshida, Z.; Johnson, S. G.; Kimura, T.; Krsul, J. R. in *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Katz, J. J., Hrsg.; 6; Springer: Dordrecht, 2008.
- [53] Grenthe, I.; Drożdżyński, J.; Fujino, T.; Buck, E.; Albrecht-Schmitt, T.; Wolf, S. in *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Katz, J. J., Hrsg.; 5; Springer: Dordrecht, 2008.
- [54] Lohmann, J. *Untersuchung der Komplexbildung von Uran(VI) mit Hydroxo- und Carbonato-Liganden mittels CE-ICP-MS.*, Bachelorarbeit, 2019.
- [55] Newton, T. W. *The kinetics of the oxidation-reduction reactions of uranium, neptunium, plutonium and americium in aqueous solutions*; Techn. Ber.; U.S. Energy Research and Development Administration, 1975.

-
- [56] Newton, T. W.; Baker, F. B. The kinetics of the reaction between vanadium(III) and uranium(VI) in acid perchlorate solutions. Evidence for a binuclear intermediate I. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1943–1949.
- [57] Newton, T. W.; Baker, F. B. The kinetics of the reaction between plutonium(VI) and iron(II). *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 1425–1432.
- [58] Betts, R. Kinetics of the oxidation of uranium(IV) by iron(III) in aqueous solutions of perchloric acid. *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 1780–1791.
- [59] Sullivan, J. C.; Thompson, R. C. Reduction of cobalt(III) by neptunium(V) and the neptunium(V)-chromium(III) complex. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*.
- [60] Huizenga, J. R.; Magnusson, L. B. Oxidation-reduction reactions of neptunium(IV) and -(V). *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3202–3206.
- [61] Nash, K. L.; Madic, C.; Mathur, J. N.; Lacquement, J. in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Katz, J. J., Hrsg.; 24; Springer: Dordrecht, 2008.
- [62] Wilbur, S.; Soffey, E. *Performance characteristics of the agilent 7500ce - The ORS advantage for high matrix analysis*; Techn. Ber.; Agilent Technologies, Inc., 2004.
- [63] Yeh, C.-F.; Jiang, S.-J. Speciation of V, Cr and Fe by capillary electrophoresis–bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr., A* **2004**, *1029*, 255–261.
- [64] Leidich, S. *Untersuchung der Redoxreaktion von Pu(VI) mit Fe(II) mittels CE-ICP-MS.*, Diplomarbeit, 2017.
- [65] Magnusson, L. B.; Huizenga, J. R. Stabilities of +4 and +5 oxidation states of the actinide elements—the Np(IV)-Np(V) couple in perchloric acid solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2242–2246.
- [66] Lemire, R.; Fuger, J.; Nitsche, H.; Potter, P.; Rand, M.; Rydberg, J.; Spahiu, K.; Sullivan, J.; Ullman, W.; Vitorge, P.; Wanner, H., *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*; Elsevier Science Publishers: Netherlands, 2001.
- [67] Lemire, R.; Berner, U.; Musikas, C.; Palmer, D.; Taylor, P.; Tochiyama, O., *Chemical thermodynamics of iron part 1*; OECD Publications: 2013.
- [68] Koltunov, V. S.; Marchenko, V. I. Kinetics of the oxidation of Np(IV) by persulfate, catalyzed by iron(III) ions in nitric acid solution. *Radiochim. Acta* **1975**, *18*, 270–275.
- [69] Bond, W. D.; Jao, Y.; Peterson, J. R. The oxidation-reduction kinetics involved in the Np(V) + Fe(II) \rightleftharpoons Np(IV) + Fe(III) system in nitric acid solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 1395–1402.
-

- [70] Baranov, A. A.; Erin, E. A.; Nagaitseva, L. V.; Chistyakov, V. M. Kinetics of neptunium(V) reduction with iron(II) sulfamate in nitric acid solutions. *Radiochemistry* **2014**, *56*, 6–10.
- [71] Rykov, A. G.; Frolov, A. Oxidation-reduction reactions of actinides XXVIII. Effect of neutral salts on the rate of neptunium(IV) -iron(III) and neptunium(V)-iron(II) reactions. *Radiochim. Acta* **1974**, *16*, 569–574.
- [72] Frolova, L. M.; Timofeev, G. A.; Rykov, A. G. The kinetics of redox reactions of uranium and neptunium in nonaqueous media. *Radiochim. Acta* **1974**, *17*, 296–300.
- [73] Hummel, W.; Anderegg, G.; Puigdomenech, I.; Rao, L.; Tochiyama, O., *Chemical thermodynamics of complexes and compounds of U, Np, Pu, Am, Tc, Zr, Ni and Se with selected organic ligands*; Elsevier: Amsterdam, 2005; Bd. 9.
- [74] Gustafsson, J. P. Visual MINTEQ Version 3.1., 2016.
- [75] Cooper, O. Origin 7.5 V., 1991-2006.
- [76] Eyring, H. The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107–115.
- [77] Schwetlick, K.; Dunker, H.; Pretzschner, G.; Scherzer, K.; Tiller, H.-J. in *Lehrwerk Chemie*; Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie: 1975.
- [78] Timerbaev, A. R.; Timerbaev, R. M. Recent progress of capillary electrophoresis in studying the speciation of actinides. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2013**, *51*, 44–50.
- [79] Werner, T.; Werner, G., *Harris, Daniel C., Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, 2017.
- [80] Petit, J.; Aupiais, J.; Topin, S.; Geertsen, V.; Beaucaire, C.; Stambouli, M. Stability constants determination of successive metal complexes by hyphenated CE-ICPMS. *ELECTROPHORESIS* **2010**, *31*, 355–363.
- [81] Topin, S.; Aupiais, J.; Baglan, N. Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np(V) and Pu(V) using CE-ICP-MS. *Radiochim. Acta* **2010**, *98*, 71–75.
- [82] Topin, S.; Aupiais, J.; Baglan, N.; Vercoeur, T.; Vitorge, P.; Moisy, P. Trace metal speciation by capillary electrophoresis hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry: Sulfate and chloride complexes of Np(V) and Pu(V). *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 5354–5363.
- [83] Sladkov, V. Affinity capillary electrophoresis in studying the complex formation equilibria of radionuclides in aqueous solutions. *ELECTROPHORESIS* **2016**, *37*, 2558–2566.
- [84] Pompe, S.; Bubner, M.; Denecke, M. A.; Reich, T.; Brachmann, A.; Geipel, G.; Nicolai, R.; Heise, K. H.; Nitsche, H. A comparison of natural humic acids with synthetic humic acid model substances: characterization and interaction with uranium(VI). *Radiochim. Acta* **1996**, 135–140.
- [85] Pacheco, M. L.; Havel, J. Capillary zone electrophoretic (CZE) study of uranium(VI) complexation with humic acids. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2001**, *248*, 565–570.

-
- [86] Möser, C.; Kautenburger, R.; Philipp Beck, H. Complexation of europium and uranium by humic acids analyzed by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry. *ELECTROPHORESIS* **2012**, *33*, 1482–1487.
- [87] Sladkov, V. Uranyl complexation with acetate studied by means of affinity capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1289*, 133–138.
- [88] Willberger, C.; Leichtfuß, D.; Amayri, S.; Reich, T. Determination of the stability constants of the acetate complexes of the actinides Am(III), Th(IV), Np(V), and U(VI) using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4851–4858.
- [89] Petit, J.; Geertsen, V.; Beaucaire, C.; Stambouli, M. Metal complexes stability constant determination by hyphenation of capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry: The case of 1:1 metal-to-ligand stoichiometry. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 4113–4120.
- [90] Boughammoura, S.; M'halla, J.; Fourest, B. Application of capillary electrophoresis to the uranyl/citrate system in moderately acidic solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2009**, *280*, 547–559.
- [91] Leguay, S.; Vercouter, T.; Topin, S.; Aupiais, J.; Guillaumont, D.; Miguirditchian, M.; Moisy, P.; Le Naour, C. New insights into formation of trivalent actinides complexes with DTPA. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12638–12649.
- [92] Choppin, G. R.; Jensen, M. P. in *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Katz, J. J., Hrsg.; 23; Springer: Dordrecht, 2006.
- [93] Gregory R, C.; Lin F, R. A. O. Complexation of pentavalent and hexavalent actinides by fluoride. *Radiochim. Acta* **1984**, *37*, 143–146.
- [94] Samson, E.; Lemaire, G.; Marchand, J.; Beaudoin, J. J. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. *Computational Materials Science* **1999**, *15*, 285–294.
- [95] Davies, C. W., *Ion association*; London Butterworths: 1962.
- [96] Grenthe, I.; Mompean, F.; Spahiu, K.; Wanner, H. Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength. **2012**.
- [97] Frenster, J. *Untersuchung der Komplexbildung von Uran mit EDTA und Kontrolle mittels CE-ICP-MS.*, Diplomarbeit, 2019.
- [98] Willberger, C. Study of complexation and redox reactions using capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS)., Diss., 2019.
- [99] On Decontamination, N. T. G. *Decontamination techniques used in decommissioning activities*; Techn. Ber.; Nuclear energy agency, organisation for the economic co-operation und development, 1999.
-

- [100] Kettler, R. M.; Wesolowski, D. J.; Palmer, D. A. Dissociation quotients of malonic acid in aqueous sodium chloride media to 100°C. *J. Solution Chem.* **1992**, *21*, 883–900.
- [101] Kettler, R. M.; Palmer, D. A.; Wesolowski, D. J. Dissociation quotients of succinic acid in aqueous sodium chloride media to 225°C. *J. Solution Chem.* **1995**, *24*, 65–87.
- [102] Rajan, K. S.; Martell, A. E. Equilibrium studies of uranyl complexes-IV reactions with carboxylic acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 523–529.
- [103] Ferri, D.; Iuliano, M.; Manfredi, C.; Vasca, E.; Caruso, T.; Clemente, M.; Fontanella, C. Dioxouranium(VI) oxalate complexes. *J. Chem. Soc.* **2000**, 3460–3466.
- [104] Havel, J.; Soto-Guerrero, J.; Lubal, P. Spectrophotometric study of uranyl–oxalate complexation in solution. *Polyhedron* **2002**, *21*, 1411–1420.
- [105] Borkowski, M.; Moore, R. C.; Bronikowski, M. G.; Chen, J.; Pokrovsky, O. S.; Xia, Y.; Choppin, G. R. Thermodynamic modeling of actinide complexation with oxalate at high ionic strength. *JRNC* **2001**, *248*, 467–471.
- [106] Brunel, B.; Philippini, V.; Mendes, M.; Aupiais, J. Actinide oxalate complexes formation as a function of temperature by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Radiochim. Acta* **2015**, *103*, 27–37.
- [107] Rao, L.; Jiang, J.; Zanonato, P.; Di Bernardo, P.; Bismondo, A.; Garnov Alexander, Y. Complexation of uranium(VI) with malonate at variable temperatures. *Radiochim. Acta* **2002**, *90*, 581.
- [108] Martel, A. E.; Smith, R. M. NIST Standard Reference Database 46.6., 2004.
- [109] Niu, C.; Choppin, G. R. Formation of mixed ligand complexes of Gd(III), Th(IV) and U(V) cations with NTA and dicarboxylic acids. *Inorg. Chim.* **1987**, *131*, 277–280.
- [110] Kirishima, A.; Onishi, Y.; Sato, N.; Tochiyama, O. Thermodynamic study on the U(VI) complexation with dicarboxylates by calorimetry., 2008.
- [111] Rawat, N.; Tomar, B. S.; Manchanda, V. K. Thermodynamics of U(VI) complexation by succinate at variable temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43*, 1023–1027.
- [112] Sladkov, V.; Bessonov, A. A.; Roques, J.; Charushnikova, I. A.; Fedosseev, A. M. Complexation of An(VI) with succinic acid in aqueous acid solutions: uranyl vs. plutonyl. *New Journal of Chemistry* **2018**, *42*, 7780–7788.
- [113] Groth, J. *CE-ICP-MS-Messungen zur Komplexierung von Uran(VI) mit kleinen organischen Liganden.*, Masterarbeit, 2020.
- [114] Inoue, Y.; Tochiyama, O. Study of the complexes of Np(V) with organic ligands by solvent extraction with TTA and 1, 10-phenanthroline. *Polyhedron* **1983**, *2*, 627–630.

-
- [115] Pokrovsky, O. S.; Choppin, G. R. Neptunium(V) complexation by acetate, oxalate and citrate in NaClO_4 media at 25°C . *Radiochim. Acta* **1997**, *79*, 167–172.
- [116] Choppin, G. R.; Chen, J.-F. Complexation of Am(III) by oxalate in NaClO_4 media. *Radiochim. Acta* **1996**, *74*, 105–110.
- [117] Sekine, T. Solvent extraction study of trivalent actinide and lanthanide complexes in aqueous solutions. III. Oxalate complexes of La(III), Eu(III), Lu(III), and Am(III) in 1 M NaClO_4 . *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 1476–1482.
- [118] Kim, H. K.; Jeong, K.; Cho, H. R.; Jung, E. C.; Kwak, K.; Cha, W. Spectroscopic speciation of aqueous Am(III)–oxalate complexes. *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 10023–10032.
- [119] Grenthe, I.; Fuger, J.; Lemire, R. J.; Muller, A. B.; Nguyen-Trung Cregu, C.; Wanner, H., *Chemical thermodynamics of uranium*; Elsevier Science Publishers: Netherlands, 1992.
- [120] Meinrath, G. Coordination of uranyl(VI) carbonate species in aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1996**, *211*, 349–362.
- [121] Meinrath, G.; Kimura, T. Carbonate complexation of the uranyl(VI) ion. *Journal of Alloys and Compounds* **1993**, *202*, 89–93.
- [122] Kramer-Schnabel, U.; Bischoff, H.; Xi, R. H.; Marx, G. Solubility products and complex formation equilibria in the systems uranyl hydroxide and uranyl carbonate at 25°C and $I = 0.1$ M. *Radiochim. Acta* **1992**, *56*, 183–188.
- [123] Grenthe, I.; Ferri, D.; Salvatore, F.; Riccio, G. Studies on metal carbonate equilibria. Part 10. A solubility study of the complex formation in the uranium(VI)-water-carbon dioxide system at 25°C . *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 2439–2443.
- [124] Palmer, D.; Guillaumont, R.; Fanghaenel, T.; Neck, V.; Fuger, J.; Grenthe, I.; Rand, M., *Chemical thermodynamics: Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium, and technetium*, 2003; Bd. 5.
- [125] Topin, S.; Aupiais, J.; Moisy, P. Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS. *ELECTROPHORESIS* **2009**, *30*, 1747–1755.
- [126] Lide, D., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition; Taylor und Francis: 2003.
- [127] Philippini, V.; Vercouter, T.; Aupiais, J.; Topin, S.; Ambard, C.; Chaussé, A.; Vitorge, P. Evidence of different stoichiometries for the limiting carbonate complexes across the lanthanide(III) series: A capillary electrophoresis-mass spectrometry study. *ELECTROPHORESIS* **2008**, *29*, 2041–2050.
- [128] Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J.; Katz, J. J., *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 2008.
-

- [129] Overvoll, P. A.; Lund, W. Complex formation of uranyl ions with polyaminopolycarboxylic acids. *Anal. Chim. Acta* **1982**, *143*, 153–161.
- [130] Stepanov, A. V.; Makarova, T. P. Electromigration method for studying complex formation of U(VI) with EDTA. *Radiokhimiya* **1969**, *11*, 290–295.
- [131] Pokrovsky, O. S.; Bronikowski, M. G.; Choppin, G. R.; Moore, R. C. Interaction of neptunyl(V) and uranyl(VI) with EDTA in NaCl media: Experimental study and Pitzer modeling. *Radiochim. Acta* **1998**, *80*, 23–29.
- [132] Eberle, S. H.; Wede, U. Chelatgleichgewichte fünfwertiger Transurane mit Aminopolycarbonsäuren. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 109–117.
- [133] Lebedev, I. A.; Maksimova, A. M.; Stepanov, A. V.; Shalinets, A. Determination of the stability constants of complexes of Am and Cm with EDTA by the method of electromigration. *Radiokhimiya* **1967**, *9*, 664–666.
- [134] Chen, J.-F.; Choppin, G. R.; Moore, R. C. in *Actinide speciation in high ionic strength media: Experimental and modeling approaches to predicting actinide speciation and migration in the subsurface*, Reed, D. T., Clark, S. B., Rao, L., Hrsg.; Springer US: Boston, MA, 1999, S. 187–197.
- [135] Delle, A.; Baybarz, R. D. A spectrophotometric study of the complexing of Am³⁺ with aminopolyacetic acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 2201–2233.
- [136] Cartwright, A. J.; May, C. C.; Worsfold, P. J.; Keith-Roach, M. J. Characterisation of thorium–ethylenediaminetetraacetic acid and thorium–nitrilotriacetic acid species by electrospray ionisation-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *590*, 125–131.