

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN DES
KOMPLEXIERUNGSVERHALTENS VON ACTINID-IONEN IN
LÖSUNG

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Dipl. Chem.
Michael Steppert
geb. in Aachen

Mainz den 9. März 2012

Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 27.02.2012

D77 (Dissertation Universität Mainz)

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Karlsruhe, den 9. März 2012

Danksagung

|
|
|
|
|
|
|

|
|
|
|

|
|
|
|
|

|
|
|
|
|

|
|
|
|

|
|
|

|
|
|

|
|
|
|

|
|
|
|

|
|
|

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	5
2.1	Lanthaniden und Actiniden im PSE	5
2.2	Aquatische Chemie von Actiniden	7
2.3	Uran und Plutonium	8
2.3.1	Aquatische Chemie von Uran	8
2.3.2	Aquatische Chemie von Plutonium	10
2.4	Koordinationschemie von Lanthaniden	17
2.5	Partitioning und Transmutation	17
2.5.1	Abtrennprozesse	18
2.5.1.1	Abtrennung vom Americium und Curium von den Lanthaniden: Der SANEX-Prozess	20
2.5.2	Untersuchungen zur Selektivität der Extraktion von Am(III) und Cm(III) mit BTP-Liganden	21
2.5.3	Untersuchungen zur Selektivität der Extraktion von Am(III) und Cm(III) mit BTBP-Liganden	23
3	Experimenteller Teil	25
3.1	UV-Vis	25
3.2	Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie	25
3.3	Vibronische Seitenbanden Spektroskopie	27
3.4	nano-Electrospray Flugzeit Massenspektrometrie	28
3.5	Laser induced breakdown detection	29
3.6	XAFS	29
3.7	pH-Messung	30

4	Untersuchungen von Komplexen von Lanthaniden mit den BTP und BTBP Extraktionsliganden	31
4.1	Einfluss des Lösungsmittels auf die Speziesverteilung von Ln-BTP-Komplexen: ESI-MS Messungen direkt in Octanol.	31
4.2	Koordinieren Nitratliganden in der ersten Koordinationssphäre von Eu-BTBP 1:2-Komplexen?	39
5	Massenspektrometrische Untersuchungen des Hydrolyseverhaltens von ⁹⁰Zr(IV) bei niedrigen Konzentrationen	51
5.1	Zielsetzung	51
5.2	Experimentelles	51
5.3	Ergebnisse	52
5.3.1	[Zr] = 10 ⁻³ M	52
5.3.2	[Zr] = 10 ⁻⁴ M	54
5.4	Diskussion der Ergebnisse	55
5.5	Schlussfolgerungen	58
6	Polymerisationsprozesse in Pu(V)-Lösungen	59
6.1	Zielsetzung	59
6.2	Experimentelles	59
6.3	Ergebnisse	60
6.4	Diskussion	64
6.5	Schlussfolgerungen	67
7	Massenspektrometrischer Nachweis der Hydrolyseprodukte von U(VI) und Pu(VI)	69
7.1	Hydrolyse von U(VI)	69
7.2	Hydrolyse von Pu(VI)	81
7.2.1	Zielsetzung	81
7.2.2	Experimentelles	81
7.2.3	Ergebnisse	81
7.2.4	Diskussion	83
7.2.5	Schlussfolgerungen	84
8	Zusammenfassung	85
8.1	Publikationsliste	89
8.2	Lebenslauf	90
	Anhang	91

1. Einleitung

Ein nicht unerheblicher Anteil des Energiebedarfs wird weltweit durch den Einsatz von Kernkraftwerken gedeckt. Viele Länder sind bestrebt, den Anteil an Kernenergie an ihrem Energiemix zu erhöhen, diverse weitere Länder planen konkret einen Einstieg in die zivile Nutzung der Kernenergie. So waren im Jahr 2010 weltweit 443 Kernkraftwerke mit einer Gesamt-Bruttoleistung von etwa 396000 MWe an der Stromerzeugung beteiligt. Weitere 62 Anlagen befanden sich zu diesem Zeitpunkt in Bau, zusätzliche 90 Kernkraftwerksneubauten befanden sich in der konkreten Planungs- bzw. Genehmigungsphase [1]. Durch das Betreiben der Kernkraftwerke fallen als Abfallprodukt weltweit etwa 11000 t an abgebranntem Kernbrennstoff an. Es entstehen erhebliche Mengen so genannter hoch aktiver Abfälle (HAW). Im Falle der Entsorgungsoption Endlagerung muss dieser entstandene Abfall zum Schutz heutiger und auch zukünftiger Generationen über lange Zeiträume hinweg sicher gelagert werden. Die langen Zeiträume müssen aufgrund der im abgebrannten Kernbrennstoff enthaltenen sehr langlebigen Nuklide, wie zum Beispiel Pu und den so genannten MINOREN ACTINIDEN (MA) Neptunium, Americium und Curium, betrachtet werden.

Eine Abschätzung der Zeiträume, die für eine sichere Endlagerung zu überschauen sind, kann aus der in der Radioökologie gebräuchlichen Maßeinheit der Radiotoxizität abgeleitet werden. Diese gibt das Maß für die Gesundheitsschädlichkeit eines bestimmten Radionuklids an [2]. Sie hängt von der Strahlenart, der Strahlenenergie, der Resorption des Nuklids und der Verweildauer des Nuklids im Körper ab. Die Verweildauer im Körper errechnet sich dabei aus der biologischen Halbwertszeit und der physikalischen Halbwertszeit. Die biologische Halbwertszeit gibt an, wie lange es dauert, bis die Hälfte der Menge des Nuklids die aufgenommen wurde, wieder aus dem Körper ausgeschieden wird. Die physikalische Halbwertszeit beschreibt den radioaktiven Zerfall des entsprechenden Nuklids. Die Radiotoxizität ist außerdem abhängig von der Art der Inkorporation [2].

Abbildung 1.1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffes aus einem Druckwasserreaktor. Die ursprüngliche Anreicherung mit ^{235}U beträgt 4%, der Abbrand 40 GWd/t_{SM}. Die Inkorporation ist auf Ingestion bezogen. Die Auftragung beginnt nach zehn Jahren nach der Entladung aus dem

Reaktor. Im Diagramm zeigt die schwarze Kurve den Verlauf der gesamten Radiotoxizität. Diese entspricht der direkten Endlagerung ohne Wiederaufarbeitung, die nach der Atomgesetznovelle vom 22. April 2002 als einziger Entsorgungsweg in Deutschland erlaubt ist [3].

In der Abbildung ist außerdem zu erkennen, dass die Radiotoxizität in den ersten 100 Jahren von den Spaltprodukten (englisch: "fission products", FP) dominiert wird. Deren Radiotoxizität nimmt allerdings innerhalb von 300 Jahren um fünf Größenordnungen ab. Die Langzeit-Radiotoxizität wird von Plutonium (rote Linie) und den MINOREN ACTINIDEN (grüne Linie) bestimmt. Aus dem Graphen wird ersichtlich, dass im Falle einer direkten Endlagerung sichergestellt sein muss, dass es über einen Zeitraum von mehr als 10^5 Jahren, selbst bei Störfällen zu keiner Freisetzung von Radionukliden in die Biosphäre kommen darf.

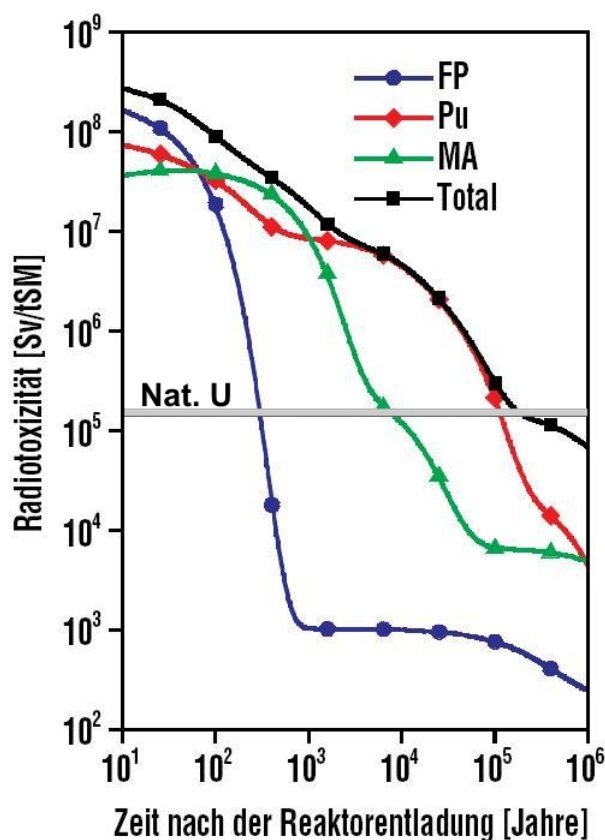


Abbildung 1.1: Zeitliche Entwicklung der Radiotoxizität einer Tonne Kernbrennstoffes mit ursprünglicher Anreicherung von 4% ^{235}U aus einem Druckwasserreaktor mit einem Abbrand von $40 \text{ GWd}/t_{\text{SM}}$. Die Auftragung beginnt zehn Jahre nach der Entladung aus dem Kernreaktor. Die Radiotoxizität ist bezogen auf Inkorporation über Ingestion [4].

Es bieten sich mehrere Optionen an, mit dem abgebrannten Kernbrennstoff umzugehen: Zwei davon sind die Aufarbeitung bei der Uran und Plutonium als Kernbrennstoff zurückgewonnen werden können mit anschließender Abtrennung und Umwandlung der langlebigen MINOREN ACTINIDEN in kürzerlebige Produkte (Partitioning & Transmutation Konzept, P&T) und die direkte Endlagerung des Abfalls. Bei einer sicheren Endlagerung radioaktiver Abfälle muss gewährleistet sein, dass es auch

über Generationen hinweg zu keiner schädlichen Einwirkung ionisierender Strahlung auf die Menschheit kommt. Ein Konzept, um dies zu gewährleisten, stellt die Endlagerung des verbleibenden Abfalls in tiefen geologischen Formationen dar. Als Wirtsgestein werden europaweit im wesentlichen Ton-, Salz- und Granitformationen in Betracht gezogen. Dabei sollen die gegebenen geochemischen und geophysikalischen Bedingungen einen Transport der Radionuklide in die Biosphäre ausschließen. Eine endgültige Entscheidung über ein mögliches Endlager für HAW ist weltweit einzig in Schweden und Finnland gefällt worden.

Der große Anteil der MA und des Pu an der Langzeit-Radiotoxizität haben das P&T-Konzept motiviert, bei dem diese langlebigen Radionuklide abgetrennt und durch Kernreaktionen in kürzerlebige Produkte überführt werden sollen. Während es europaweit Bestrebungen gibt ein P&T Konzept einzuführen, ist in Deutschland ausschließlich die direkte Endlagerung zugelassen. Beide Konzepte führen zu verschiedenen Fragestellungen:

Partitioning & Transmutation:

Die Abtrennung von Uran und Plutonium im PUREX-Prozess geht mit einem rascheren Abklingen der Radiotoxizität der verbliebenen Komponenten einher. Fällt diese ohne Wiederaufarbeitung erst nach 170000 Jahren auf das Niveau der Menge Natururan, die zur Herstellung einer Tonne Kernbrennstoff benötigt wird, ab, so wird dieses Niveau nach der Abtrennung von Uran und Plutonium zu 99,9% schon nach 16000 Jahren erreicht (siehe Abbildung 1.1).

Mit den Konzepten des P&T könnte ein noch erheblich schnelleres Abklingen der Radiotoxizität erreicht werden. Dabei sollen zusätzlich die langlebigen Komponenten Neptunium, Americium und Curium selektiv aus dem Kernbrennstoff abgetrennt und über Kernspaltungsreaktionen in kürzerlebige oder stabile Nuklide überführt werden. Dadurch könnte das radiotoxische Niveau von Natururan schon nach einigen hundert Jahren erreicht werden. Eine Risikoabschätzung in diesem Zeitrahmen ist wesentlich einfacher durchzuführen und die Sicherheit eines möglichen Endlagers technisch zu gewährleisten.

Ein für den Erfolg dieses Konzepts entscheidender Schritt ist die selektive Abtrennung der dreiwertigen Actiniden von den ihnen chemisch sehr ähnlichen Lanthaniden. Diese Trennung kann auf nasschemischem Wege mittels flüssig-flüssig-Extraktion unter Einsatz von selektiven Extraktionsliganden geschehen. Sowohl alkylierte 2,6-(Di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridin-Liganden (BTP), als auch 6,6'-Bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBP) sind in der Lage, Americium und Curium hochselektiv aus salpetersaurer Lösung zu extrahieren. Die dabei auftretende Selektivität gegenüber den dreiwertigen Lanthaniden ist auf molekularer Ebene noch nicht vollständig verstanden. Zur Entwicklung neuer, noch geeigneterer Extraktionsliganden ist das Verständnis der Mechanismen, die zur bevorzugten Extraktion der Actiniden führen, jedoch sehr wichtig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Komplexierung von Lanthaniden mit BTP- und BTBP-Liganden (Kapitel 4) mit unterschiedlichen Methoden untersucht, um einen Beitrag zum Verständnis der Selektivität dieser Liganden beizutragen. Dazu wurde die Komplexierung verschiedener Lanthaniden mit BTP-Liganden mittels

nano-Elektrospray Ionisations-Massenspektrometrie direkt in 1-Octanol untersucht, um sich den Bedingungen in der organischen Phase bei der Extraktion anzunähern (siehe Kapitel 4.1). Des Weiteren wurden Europium-BTBP Komplexe auf die Frage hin untersucht, ob es sich bei $[\text{Eu}(\text{BTBP})_2](\text{NO}_3)_3$ -Komplexen in Lösung um achtfach koordinierte Spezies handelt, oder ob ein Nitratanion in der ersten Koordinationssphäre gebunden ist. Dazu wurde neben der Massenspektrometrie zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie in Kombination mit vibronischer Seitenbandenspektroskopie angewandt (siehe Kapitel 4.2).

Direkte Endlagerung:

Für eine Abschätzung der Langzeitsicherheit eines möglichen nuklearen Endlagers müssen aufgrund der langen Zeiträume in denen eine hohe Radiotoxizität des radioaktiven Abfalls bestehen bleibt, auch "worst case" Szenarien, wie das Versagen von technischen Barrieren und dem Wasserzutritt in das Endlager berücksichtigt werden. Dies könnte zu einer Mobilisierung von Radionukliden, und damit einhergehend einem potentiellen Transportweg in die Biosphäre führen. Daher wird das Verständnis des Verhaltens von langlebigen Radionukliden in aquatischer Lösung unter geochemischen Bedingungen benötigt.

Das Verhalten von Plutonium ist aufgrund seiner langlebigen Isotopen und der hohen Radiotoxizität von besonderem Interesse. Dieses Element zeichnet sich durch eine reichhaltige Redoxchemie aus, bei der bis zu vier Oxidationsstufen gleichzeitig in Lösung vorliegen können. Des Weiteren zeigt Plutonium in der Oxidationsstufe +IV starke Hydrolyse, die zu Polymerisierungsprozessen und Eigenkolloidbildung führen kann. Da die Polymerisierung und darauf folgende Kolloidbildung im schwach sauren Milieu von Grundwässern begünstigt ist, ergeben sich so aufgrund der geringen Wechselwirkung der Kolloide mit dem Wirtsgestein potentiell Mobilisierungspfade für das Plutonium.

Des Weiteren kann sich das Verhalten der Polymerspezies hinsichtlich Sorption, Komplexierung u.ä. von dem der monomeren Spezies unterscheiden. Somit ist ein grundlegendes Verständnis der Hydrolyse- und Polymerisationsprozesse von Pu(IV) und die Kenntnis aller in Lösung befindlicher Spezies von großem Interesse. Hier wurden diese Prozesse am Homolog Zr(IV) untersucht. Aufbauend auf [5] wurden zur Steigerung der Empfindlichkeit massenspektrometrische Untersuchungen am ^{90}Zr durchgeführt (siehe Kapitel 5).

In der Oxidationsstufe +V weist Plutonium gute Löslichkeit und nur eine geringe Tendenz zur Hydrolyse auf. Da die kolloidalen Spezies und festen Phasen des Pu(IV) jedoch im Gleichgewicht mit den Lösungsspezies unterschiedlicher Oxidationsstufen stehen [6, 7], wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die Polymerisierungsprozesse und Kolloidbildung ausgehend von Pu(V) Lösungen mit EXAFS, LIBD und UV/VIS untersucht (siehe Kapitel 6).

Neben tetravalentem Pu neigt auch Pu(VI) zur Bildung von Hydrolysespezies und damit einhergehender Dimerisierung. Auch die Bildung von größeren Polymeren ist in der Literatur diskutiert. In der vorliegenden Arbeit wurden die Hydrolyseprozesse in U(VI)- und Pu(VI)-Lösungen massenspektrometrisch untersucht und miteinander verglichen, um einen direkten Nachweis der gebildeten Spezies, insbesondere der dimeren Spezies zu erbringen (siehe Kapitel 7).

2. Kenntnisstand

2.1 Lanthaniden und Actiniden im PSE

Im Periodensystem der Elemente bilden die Lanthaniden gemeinsam mit den Actiniden den sogenannten f-Block. Bei den Elementen von Cer bis Lutetium wird die 4f-Schale mit Elektronen aufgefüllt. Das Element Lanthan, welches dieser Gruppe den Namen gibt, hat selbst keine f-Elektronen (die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$), wird jedoch zumeist zu dieser Gruppe hinzu gezählt.

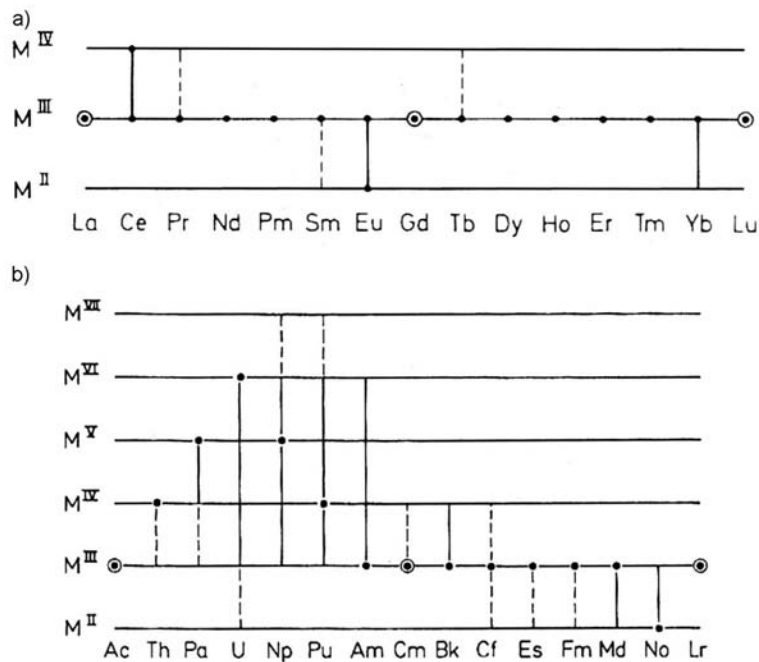


Abbildung 2.1: Stabile Oxidationsstufen der Lanthaniden (oben) und Actiniden (unten) [8]

Die Lanthaniden bevorzugen fast ausschließlich die Oxidationsstufe +3 (s. Abb. 2.1). Zu Ausnahmen kommt es nur, wenn dadurch vollständig oder halb gefüllte f-Schalen

gebildet werden können. Bei den Actiniden ist die Oxidationsstufe +3 nur bei den schwereren Elementen ab Am bevorzugt, die anderen Actiniden zeigen eine große Vielfalt teilweise gleichzeitig auftretender Oxidationsstufen.

Das unterschiedliche Verhalten lässt sich damit erklären, dass die energetischen Unterschiede zwischen 5f- und 6d- Zuständen wesentlich geringer sind, als die zwischen den 4f- und 5d-Zuständen. Durch diesen geringeren Energieunterschied bei den leichteren Actiniden können sich die 5f-Elektronen an chemischen Bindungen beteiligen. Somit kommt es zu einer großen Bandbreite stabiler Oxidationsstufen. Mit steigender Ordnungszahl nimmt der Abstand zwischen 5f- und 6d-Zuständen zu, und das Verhalten nähert sich wieder dem der Lanthaniden an [8, 9].

Die für die Lanthaniden und Actiniden charakteristische Abnahme der Ionenradien mit steigender Befüllung der f-Schale mit Elektronen wird Lanthanid-Kontraktion genannt (vgl. Abb. 2.2) [10]. Diese lässt sich durch die Besetzung einer nahe am Kern gelegenen f-Schale erklären, die die Kernladung nur schlecht gegen die 5s- und 5p-Orbitale abzuschirmen vermag [11].

Die Nichtbeteiligung der 4f-Orbitale der Ln^{3+} -Ionen an Bindungen lässt sich dadurch erklären, dass diese von den weiter außen liegenden $5s^2$ - und $5p^6$ -Orbitalen sehr gut abgeschirmt werden. Somit sind ihre spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften weitgehend unbeeinflusst durch das Ligandenfeld [12].

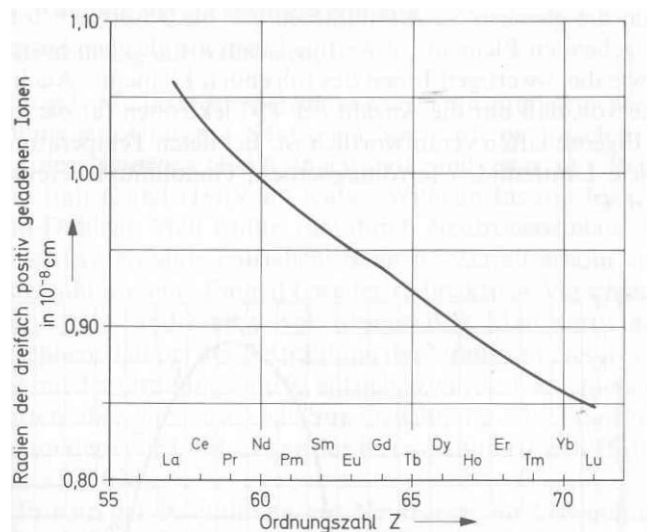
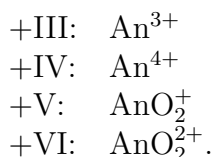


Abbildung 2.2: Ionenradien der dreiwertigen Lanthaniden (Koordinationszahl sechs) [8]

2.2 Aquatische Chemie von Actiniden

Actiniden kommen in den Oxidationsstufen III, IV, V und VI in den folgenden Formen vor:



Die letzten beiden Ionen werden Actinyl-Ionen genannt. Sie bilden sich durch Hydrolyse, indem kovalente Bindungen mit Sauerstoffatomen aus der Hydrathülle eingegangen werden [13]. Die Actinyl-Ionen sind linear und symmetrisch aufgebaut, wobei die Bindung zwischen Sauerstoff und Actinid bei den sechswertigen Actinyl-Ionen stärker ist, als bei den fünfwertigen. Actinyl-Ionen treten bei den Actiniden Pu, Np und U auf. Unter sehr oxidativen Bedingungen kann Am auch als Actinyl-Ion vorliegen [13].

Die positive Ladung in Actinidionen ist aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs nicht gleichmäßig über die Actinyl-Ionen verteilt. Die effektive Ladung am Actinid nimmt in der Reihenfolge $\text{An}^{4+} > \text{AnO}_2^{2+} > \text{An}^{3+} > \text{AnO}_2^+$ ab. Die Stärke der COULOMB-Wechselwirkung zwischen Metall und Sauerstoffatomen des Wassers ist abhängig von der Ladungsdichte am Metall. Somit nimmt die Hydrolyse bei Actiniden gleicher Wertigkeit mit abnehmenden Ionenradien zu. Ausnahmen bilden das tetravalente Np [13] und das pentavalente Pa¹ [14].

Dieser Einfluss der Ladungsdichte spielt auch beim Vergleich des Hydrolyseverhaltens der unterschiedlichen Wertigkeiten der Actiniden eine Rolle. Dreiwertige Actiniden bilden AnOH^{2+} , $\text{An}(\text{OH})_2^+$ und $\text{An}(\text{OH})_3$, wobei letzteres Hydrolyseprodukt ausfällt und somit die Löslichkeit bestimmt.

Actiniden weisen in der Oxidationsstufe +IV die niedrigste Löslichkeit auf, die bei der Hydrolyse gebildeten Hydroxide fallen bei geringen Konzentrationen aus. Da die Hydrolyse hier aufgrund der hohen effektiven Ladung am Metallatom am stärksten ausgeprägt ist, findet diese schon bei niedrigen pH-Werten statt ($\text{pH} < 3$). Es bilden sich monomere AnOH^{3+} , $\text{An}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{An}(\text{OH})_3^+$ und $\text{An}(\text{OH})_4$ Spezies, wobei letztere wieder die Löslichkeit bestimmt. Darüber hinaus bilden sich polymere Hydrolysespezies. Die Hydrolyse- und Polymerisationsprozesse von Pu(IV) werden in Abschnitt 2.3.2 detaillierter behandelt. Pentavalente Actiniden (außer Pa(V), siehe Fußnote) hydrolysieren nur bei recht hohen pH-Werten (pH 8-9) unter Bildung von löslichem AnO_2OH . Hexavalente Actiniden bilden monomere (AnO_2OH^+), dimere ($(\text{AnO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$) und trimere ($(\text{AnO}_2)_3(\text{OH})_3^+$) Hydrolysespezies. U(VI) und Pu(VI)-Hydrolyse werden in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 näher beschrieben.

Im folgenden wird auf die aquatische Chemie von Uran und Plutonium im speziellen eingegangen.

¹Pa bildet keine vergleichbaren Actinyl-Ionen. Für das pentavalente Pa wurde bei sehr hohen Säurestärken die Bildung von PaO^{3+} vorgeschlagen, welches mit steigendem pH-Wert zu $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$, $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Pa}(\text{OH})_5$ hydrolysiert.

2.3 Uran und Plutonium

2.3.1 Aquatische Chemie von Uran

In wässriger Lösung kann Uran in den Oxidationsstufen III-VI vorliegen, wobei die Oxidationsstufe +VI, in der es als Uranyl-Ion UO_2^{2+} vorliegt, mit Abstand am stabilsten ist. Die Stabilität der jeweiligen Oxidationsstufen ist abhängig vom pH-Wert der Lösung. U(III) wird in wässriger Lösung unter Wasserstoffbildung oxidiert, und ist nur unter sehr reduzierenden, sauren Bedingungen stabil. Die Struktur des Aquo-Ions ist unbekannt. U(IV) ist unter Ausschluss von Sauerstoff in wässriger Lösung stabil. U(V) neigt zur Disproportionierung und weist nur ein schmales Stabilitätsfeld auf.

Aufgrund des geringen Ionenradius und der hohen Ladung ist Uran eine starke LEWIS-Säure. Dies gilt insbesondere für U(IV). Dementsprechend ist nach dem HSAB-Prinzip (**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases) die Wechselwirkung mit harten Donor-Liganden stark. So binden Liganden mit freien Elektronenpaaren (O, N) sehr stark an das Metallion, in wässriger Lösung kommt es zur Hydrolyse. Auch werden in Anwesenheit von CO_2 Carbonat-Liganden gebunden [15]. Die Tendenz zur Hydrolyse nimmt der effektiven Ladung am Uranatom folgend in der Abfolge $\text{U(IV)} > \text{U(VI)} \gg \text{U(III)} > \text{U(V)}$ ab (siehe Abschnitt 2.2) [8].

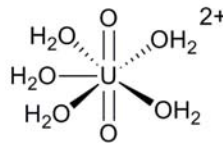


Abbildung 2.3: Das Uranyl(VI)-Aquoion

Als stabilste Oxidationsstufe ist U(VI) von besonderem Interesse. Die Struktur des Aquo-Ions (Abb. 2.3) wurde mittels LAXS [16] und EXAFS Methoden bestimmt [17–20]. In dieser Wertigkeit wird Uran hydrolysiert, wenn auch nicht so stark wie U(IV). Dabei kommt es zur Bildung von monomeren, dimeren, trimeren und tetrameren Hydrolysespezies. Diese und die entsprechenden Stabilitätskonstanten für $I = 0$ und 25°C sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst [21–23] und beziehen sich auf folgende Gleichung:

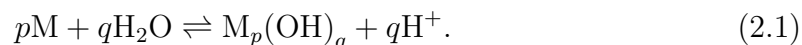


Abbildung 2.4 zeigt den mit diesen Daten berechneten Speziationsplot. Dabei ist bei der Speziation der Hydrolyseprodukte mit indirekten Methoden, die die freie Protonen-Konzentration bestimmen (z.B. potentiometrische Titration) nicht zu bestimmen, ob die Hydrolyseprodukte Hydroxidionen oder Sauerstoffionen gebunden haben. So war zunächst für die trimere Hydrolysespezies unklar, ob es sich um $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ oder um $(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_3^+ + \text{H}_2\text{O}$ handelt. Mit Hilfe von Kristallstrukturanalyse konnte die letztere Struktur bestätigt werden (Abb. 2.5) [24]. Die Struktur in Lösung wurde auch mittels EXAFS bestätigt [25, 26]. Die Bildung von Tetrameren bei pH-Werten größer als 5 ist in der Literatur kontrovers diskutiert (für einen Überblick über die unterschiedlichen Konzepte siehe [27]).

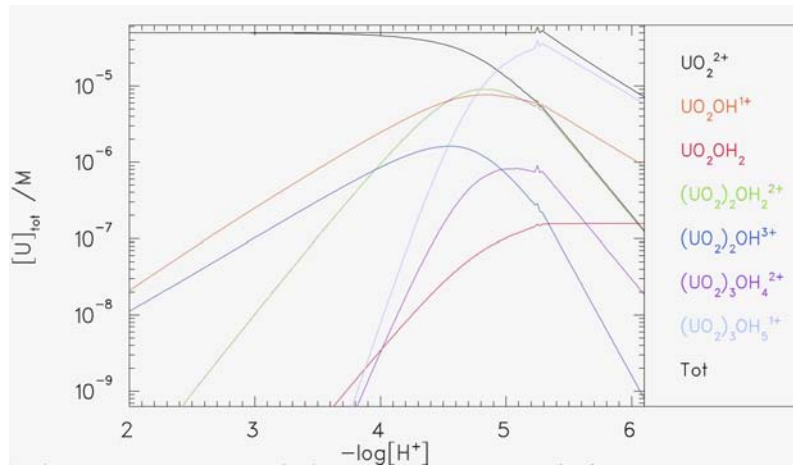


Abbildung 2.4: Speziationsplot der Hydrolyseprodukte von U(VI) mit $[U] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ in HClO_4 bei $I = 0$. Stabilitätskonstanten aus [22].

Wie bereits erwähnt, werden auch Carbonat-Liganden mit ihren harten O-Donor-Atomen stark an U(VI) gebunden. Carbonatkomplexierung spielt bei Anwesenheit von CO_2 ab pH 4 eine Rolle. Entsprechende Stabilitätskonstanten für $I = 0$ und 25°C können Tabelle 2.2 entnommen werden.

Während die meisten der Daten zur Bildung von Hydrolysespezies von U(VI) mit indirekten Methoden (coulometrische Titrations, potentiometrische Titrations und Löslichkeitsexperimente) ermittelt wurden, und es darüber hinaus viele andere spektroskopische Untersuchungen, wie z.B. EXAFS[18, 26], TRLFS[28] oder Raman-Spektroskopie[29–31] zur Aufklärung der Struktur der Hydrolysespezies gibt, gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit einem direkten Nachweis mittels Elektrospray-Ionisations Massenspektrometrie beschäftigen.

Pasilis et al. haben Uranylнитrat-Lösungen in einem Wasser/Methanol-Gemisch ohne jegliche pH-Kontrolle untersucht [32]. Dabei wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Ionen detektiert, die sich nicht in Einklang mit den Erwartungen der NEA-TDB bringen lassen. Die Autoren schließen aus ihren Messungen, dass es sich bei den detektierten Ionen um auf dem Weg ins Massenspektrometer gebildete Messartefakte handelt, die die Situation in der Lösung nicht abbilden.

Weitere Untersuchungen mittels konventioneller ESI Massenspektrometrie wurden ohne den Zusatz von Methanol und unter kontrolliertem pH durchgeführt [33, 34]. Hier konnten das freie Uranyl, sowie die erste Hydrolyse-Spezies UO_2OH^+ und das

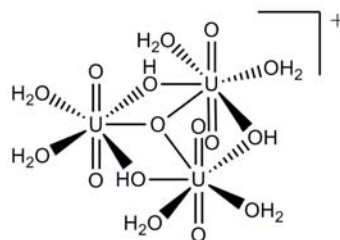


Abbildung 2.5: Struktur des $(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_3^+$ -Ions [24]. Die Bindungslänge zwischen den Uranyl-Einheiten und dem verbrückenden Sauerstoff beträgt 2.17 \AA , die zu den verbrückenden Hydroxid-Ionen 2.40 \AA .

Reaktion	$\log^* \beta_{p,q}^0$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	-5.25
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-12.15
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-20.25
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-32.40
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	-2.7
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-5.62
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-15.55
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	-32.7
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-21.9

Tabelle 2.1: Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten der U(VI) Hydrolyseprodukte für $I = 0$ und 25°C [21–23].

Reaktion	$\log K^0$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3$	9.68
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	16.9
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21.6

Tabelle 2.2: Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten von U(VI)-Carbonatkomplexen für $I = 0$ und 25°C [21, 22].

Trimer $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ detektiert werden. Die minore Spezies $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, die laut dem thermodynamischen Modell zu erwarten ist, konnte nicht nachgewiesen werden. Des weiteren schließen die Autoren, dass aufgrund der Messungen nahe an der Löslichkeitsgrenze nur qualitative Aussagen über die Hydrolysespezies gemacht werden können.

2.3.2 Aquatische Chemie von Plutonium

Plutonium kann in den Oxidationsstufen +III bis +VII auftreten (siehe Abb. 2.1). In sauren Lösungen sind eher die niedrigeren Oxidationsstufen +III und +IV stabil, in alkalischen Bedingungen die höhere Oxidationsstufe +VI (und im Extremfall +VII) [35]. Mit nicht koordinierenden Anionen liegen die Pu(III) und Pu(IV) als hydratisierte Ionen $\text{Pu}_{(\text{aq})}^{3+}$ und $\text{Pu}_{(\text{aq})}^{4+}$ vor. Die effektive Ladung am Metallzentrum entspricht der Gesamtladung. Pu(V) und Pu(VI) liegen in Lösung als Plutonyl-Ionen vor. Abbildung 2.6 zeigt die Struktur der Aquo-Ionen. Die effektive Ladung am Metallzentrum wurde zu 2.2 für PuO_2^+ und 3.3 für PuO_2^{2+} berechnet [36].

Die Lösungsspezies wurden mittels EXAFS auf die Anzahl an koordinierten Wassermolekülen und auf die Pu-O-Abstände hin untersucht [20, 37]. Die Koordinationszahl 9 [37] und 10 [20] für Pu(III) deckt sich dabei mit den Ergebnissen der Fluoreszenzlebensdauern für Cm(III) in [38]. Pu(IV) ist achtfach mit Wasser koordiniert, die Pu-O Bindungsabstände liegen bei 2.39 Å [37]. Pu(V) und Pu(VI) weisen mit 1.81 Å und 1.75 Å jeweils zwei kurze Pu=O Bindungen auf und sind von vier bis fünf Wassermolekülen in den Abständen 2.47 Å und 2.41 Å koordiniert [37].

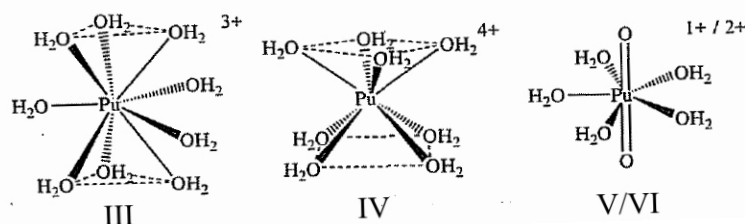


Abbildung 2.6: Strukturen der Aquo-Ionen von Pu in den verschiedenen Oxidationsstufen [35].

Die strukturellen Unterschiede zwischen den niedrigen und den hohen Oxidationsstufen spiegeln sich auch in den Redoxreaktionen wieder. Die reversiblen Redox-Paare IV/III und VI/V sind unabhängig von der freien Protonenkonzentration in Lösung. Das Redoxpaar IV/V hingegen ist von der Protonenkonzentration abhängig. Dies deutet darauf hin, dass Pu-O Bindungen gebildet oder gebrochen werden müssen. Durch diese Bildung/Spaltung kommt es zu einer langsameren Kinetik bei den entsprechenden Übergängen [13, 35].

Die Redoxpotentiale zwischen den verschiedenen Oxidationsstufen des Pu sind alle recht ähnlich und liegen in der Nähe des Wertes 1V [39–41]. Daher stellt sich in Lösungen, die ursprünglich nur eine Oxidationsstufe aufweisen, nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxidationsstufen ein. Hierbei fungiert das Pu gleichzeitig sowohl als Oxidations- als auch als Reduktionsmittel [42].

Für die Charakterisierung der Anteile der unterschiedlichen Oxidationsstufen von Plutonium in Lösung verwendet man verschiedene spektroskopische Methoden. Plutonium weist in den verschiedenen Oxidationsstufen charakteristische Absorptionsbanden im UV-Vis und nahen IR auf. Die scharfen Banden mit relativ niedrigen molaren Absorptionskoeffizienten entstehen dabei durch einfach verbotene $5f-5f$ -Übergänge [43–46]. Diese können zur quantitativen Analyse von Pu-Ionen in Lösung herangezogen werden [47]. Die Spektren der reinen Oxidationsstufen und des kolloidalen Pu in 1M HClO_4 sind in Abbildung 2.7 gezeigt.

Auch die Pu $L_{(\text{III})}$ -Kanten XANES-Spektren sind in den unterschiedlichen Oxidationsstufen unterscheidbar [37] (dies gilt auch für andere Actiniden [48]). Dabei spielt die effektive Ladung am Metallzentrum wieder eine entscheidende Rolle. Abbildung 2.8 zeigt das Verhalten der so genannten “WHITE LINES” [49] der verschiedenen Oxidationsstufen von Pu. Dabei ist auffällig, dass der Trend der zunehmenden Verschiebung mit der Oxidationsstufe beim Übergang von Pu(IV) zu Pu(V) gebrochen wird. Die doppelt gebundenen Sauerstoffatome sind in der Lage, ausreichend Elektronendichte zum Metallatom zurückzugeben, um eine Verschiebung der Kanten-Energie um etwa 1 eV zu niedrigeren Energien zu bewirken [37]. Da XANES-Spektren auch Aufschluss über die molekulare Symmetrie geben, ist die Ähnlichkeit der XANES-Linien für die Paare Pu(V)/Pu(VI) und Pu(III)/Pu(IV) mit den jeweils vergleichbaren Strukturen der Ionen zu erklären [48].

Die Konzentration von Pu(IV) in Lösung ist durch die Löslichkeit seiner Festphasen bestimmt, welche in unterschiedlicher Kristallinität und Struktur auftreten können. Dabei weist die Löslichkeit der verschiedenen Phasen eine große Bandbreite

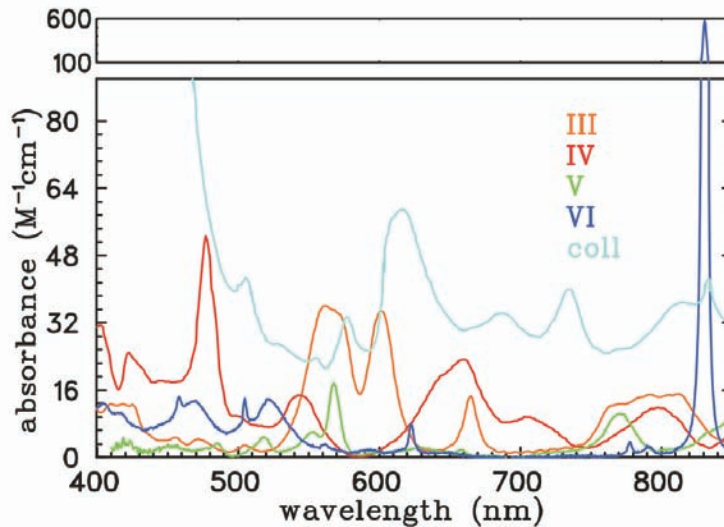
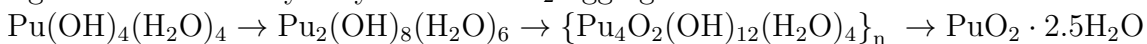


Abbildung 2.7: UV-Vis-Spektren für die reinen Oxidationsstufen Pu(III) (orange), Pu(IV) (rot), Pu(V) (grün) und Pu(VI) (blau) und kolloidales Pu (cyan) bei $[Pu] = 1\text{ mM}$ in 1 M HClO_4 .

auf: amorphe hydratisierte Hydroxide $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am,hyd})}$ ($\log K_{sp}^0(\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am,hyd})}) = -58.3$ sind deutlich löslicher als das kristalline PuO_2 ($\log K_{sp}^0(\text{Pu}(\text{O})_2) = -64.0$).

Die Hydrolyse von Pu(IV) setzt schon bei pH 0 ein [13]. Die Bildungskonstanten der Hydrolyseprodukte $\text{Pu}(\text{OH})_q^{4-q}$ sind $\log^* \beta_{1,1}^o = 0.6 \pm 0.5$, $\log^* \beta_{1,2}^o = 0.6 \pm 0.3$, $\log^* \beta_{1,3}^o = -2.3 \pm 0.4$, $\log^* \beta_{1,4}^o = -8.5 \pm 0.5$ [22]. In Lösungen mit Perchlorsäure-Konzentrationen von etwa 0.5 M ist $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$ die dominierende Spezies [50]. Bei Erhöhung des pH-Wertes kommt es zur weiteren Hydrolyse zu monomeren $\text{Pu}(\text{OH})_q^{4-q}$ Komplexen. Liegt die Konzentration von Pu über 10^{-6} M , kommt es zur Bildung von polymeren Spezies ($\text{Pu}_p(\text{OH})_q^{4p-q}$) [51]. Diese sind die Vorstufe von Pu-Kolloiden [35, 36, 52–56]. Die Plutonium-Kerne sind dabei hydroxo- und oxoverbrückt [11]. Je nach Bedingungen können die Kolloide zu relativ unlöslichen Materialien reifen [35], frisch gebildete Kolloide sind jedoch löslich [57, 58]. Die Bildung der Kolloide verläuft dabei durch Kondensationsreaktionen der monomeren und polymeren Spezies.

Fujiwara et al. haben einen Kolloidbildungsmechanismus vorgeschlagen [59], bei dem kubische $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ -Einheiten durch Kondensation schrittweise über kettenartige Strukturen zu hydrolysiertem PuO_2 aggregieren:



Rothe et al. haben dieses Modell mittels Untersuchungen mit LIBD und EXAFS erweitern können. Dabei führt die Hydrolyse von Pu^{4+} zu einem achtfach koordinierten Monomer $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Diese Monomere kondensieren zu kantenverbrückten Dimeren. Weitere Kondensation (siehe Abbildung 2.9) führt über $[\text{Pu}_p\text{O}_x(\text{OH})_{4p-2x}(\text{H}_2\text{O})_z]$ Polymere zur Bildung von Kolloiden mit gestörter Pu-O-Pu-Struktur (fcc) [60]. Die geordnete Struktur bewirkt in EXAFS-Spektren einen weiteren Peak bei 3.81 \AA , der durch Streuung mit dem benachbarten Pu-Atom erzeugt wird, während es bei stark ungeordneten Strukturen mit Fehlstellen zu destruktiver Interferenz und damit zur Auslöschung des Pu-Pu-Rückstreusignals kommen kann [7, 60, 61].

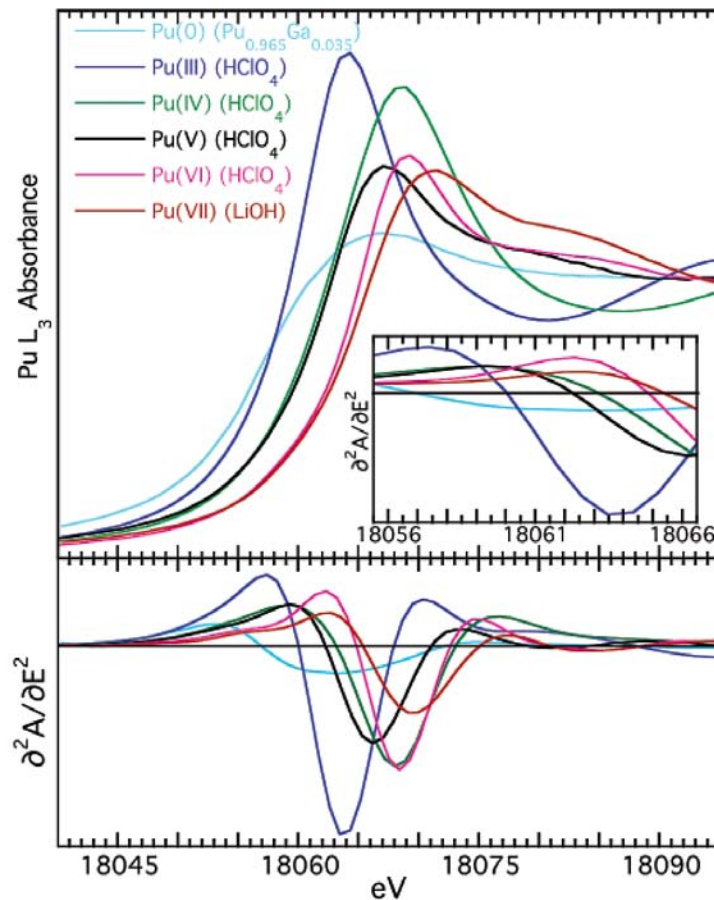


Abbildung 2.8: XANES für die Pu-Aquoionen in den verschiedenen Oxidationsstufen [37].

Kolloidales Pu(IV) zeigt charakteristische Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum (siehe Abbildung 2.7, cyan). Darüber lässt sich der kolloidale Anteil von Pu in Lösungen bestimmen, soweit die Kolloide eine gewisse Größe nicht überschreiten.

Bei der Untersuchung der gebildeten festen Pu(IV)-Phasen mittels EXAFS wurde festgestellt, dass diese auch Anteile an höheren Oxidationsstufen beinhalten [37, 61, 62]. Sie sind nicht durch PuO_2 zu beschreiben, sondern es handelt sich um $(\text{Pu}^{\text{V}})_{2x}(\text{Pu}^{\text{IV}})_{1-2x}(\text{s, hyd})$ - oder $(\text{PuO}_{2.5})_{2x}(\text{PuO}_2)_{1-2x}(\text{s, hyd})$ -Phasen (mit $x=0.003$). Diese stehen mit Pu(V) in Lösung im Gleichgewicht und können entweder durch Oxidation von $\text{PuO}_2(\text{s, hyd})$ oder durch Co-Prezipitation von Pu(IV) und Pu(V) gebildet werden [6]. Bei der Untersuchung von Polymerisationsprozessen von Pu(IV) mittels nano-ESI TOF MS wurde festgestellt, dass sich auch Polymere bilden, die Pu in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthalten (gemischt valente Polymere, “*mixed valence polymers*”, MVP) [7]. Diese könnten neben den kolloidalen Spezies und Festphasen [6] am Gleichgewicht zwischen Oxidationsstufen IV und V beteiligt sein, und somit die Redox-Reaktionen zwischen Pu(V) und Pu(IV) erklären.

Zr(IV) ist ein gut geeignetes Analogon für Pu(IV), da es ähnliches Hydrolyse-, Polymerisations- und Kolloidbildungs-Verhalten zeigt. Diese Ähnlichkeit spiegelt sich wider in vergleichbaren Hydrolysekonstanten ($\text{Zr}(\text{OH})^{3+}:\log^* \beta_{1,1}^0 = 0.3$ [63]; $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}:\log^* \beta_{1,1}^0 = 0.6$ [22]). Das Zr^{4+} hat einen kleineren Ionenradius von $r(\text{Zr}^{4+}) = 0.84\text{\AA}$ [64] im Vergleich zu $r(\text{Pu}^{4+}) = 0.90\text{\AA}$ [65] (beide Koordinationszahl 8). Für

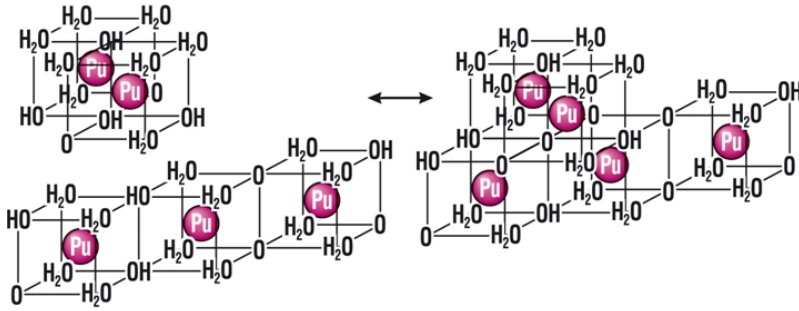


Abbildung 2.9: Modell zur Polymerisation von Pu(IV) [60]: Es bilden sich kantenverbrückte Dimere und Trimere, welche zu größeren Einheiten agglomerieren. Dieser Mechanismus führt zur Kolloidbildung.

beide Elemente wird die Bildung von polynuklearen Hydrolysespezies beobachtet $(M(IV)_p(OH)_q)^{4p-q}$. So bildet Zr in Konzentrationen $> 1\text{mM}$ das Tetramer $Zr_4(OH)_8^{8+}$ [66–72]. Durch pH-Erhöhung reagieren die polymeren Spezies unter Kondensationsreaktionen zu Kolloiden [11, 73, 74]. Auch hier sind die Werte der Bildungskonstanten vergleichbar [75].

Aufgrund des ähnlichen Verhaltens zum Pu(IV) und der Tatsache, dass Zr ein Spaltprodukt des Urans ist, ist Zr(IV) im Fokus vieler Untersuchungen [71, 73, 74, 76]. Die thermodynamischen Daten wurden in einem Review des Nuclear Energy Agency Thermodynamic Database Project (NEA-TDB) zusammengefasst [77]. In dieses Review sind nur die Daten für kleine Polymere (bis zu tetrameren Spezies) eingeflossen.

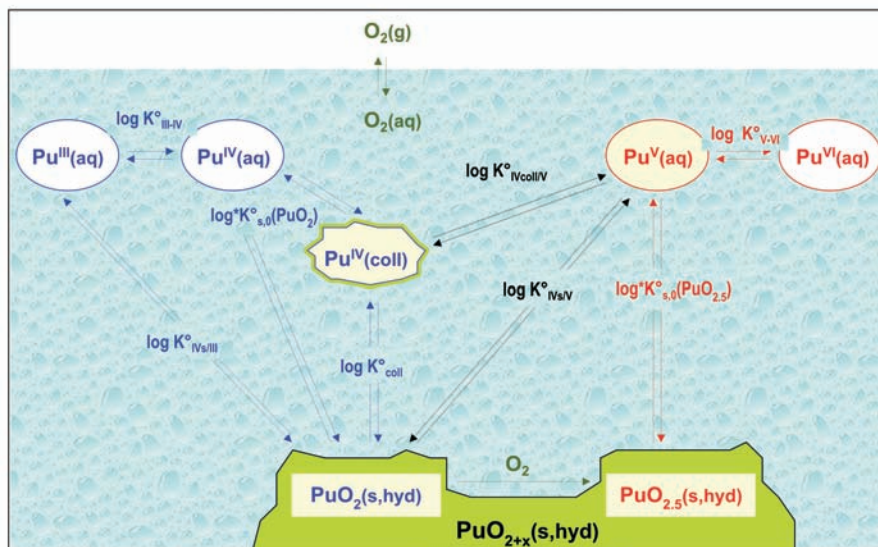


Abbildung 2.10: Fest-flüssig und Redox Gleichgewichte von Pu in Anwesenheit von Sauerstoff. Polymere und kolloidale Pu-Spezies sind im Gleichgewicht mit $Pu(IV)_{aq}$, PuO_2^+ und, Festphasen wie $PuO_{2+x}(s,hyd)$ [6].

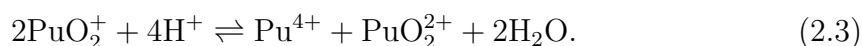
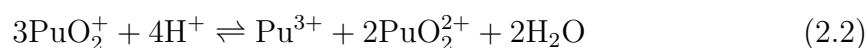
Die Strukturen der polymeren Spezies wurden mittels Röntgenbeugungsmethoden und EXAFS ermittelt [70–72, 76, 78–82]. Liegen mehrere Spezies gleichzeitig vor, geben diese Methoden jedoch unter Umständen nur einen Mittelwert der Bindungsabstände der verschiedenen Spezies. Viele der zur Speziation und Aufklärung der Stöchiometrie eingesetzten Methoden (Potentiometrie [83], Spektrophotometrie [68, 69, 84–86], usw.) geben unklare Ergebnisse, wenn in Lösung viele Spezies gleichzeitig vorliegen. Minore Spezies können dabei oft nur unzureichend erfasst werden [87].

Mit einer Kombination aus Coulometrischer Titration, LIBD und EXAFS konnte nachgewiesen werden, dass die Löslichkeit von amorphem $\text{Zr}(\text{OH})_4$ um einige Größenordnungen höher ist, als aus klassischen Löslichkeitsdaten erwartet. Am Löslichkeitslimit bildeten sich oligomere Strukturen welche in dieser Arbeit jedoch nicht genauer charakterisiert und quantifiziert werden konnten [75].

Mit Hilfe der nano-ESI TOF MS konnte gezeigt werden, dass sich neben den tetrameren Hydrolysespezies bei Annäherung an die Löslichkeitsgrenze auch größere Polymere bilden (bis hin zu Octameren). Durch diese direkte Nachweisteknik konnten auch die Stöchiometrie minorer Spezies, die in Lösung vorliegen detektiert und ihr relativer Anteil in Lösung quantifiziert werden [87]. Die nano-ESI TOF MS Methode ließ dabei allerdings nur Messungen im millimolaren Bereich zu, da sie relativ unsensitiv für aquatische Zr-Lösungsspezies ist.

Als weiteres Analogon zu Pu(IV) wurde auch die Hydrolyse und Polymerisation von Th(IV) mit massenspektrometrischen Methoden untersucht [5]. Dort wurde festgestellt, dass die Anzahl der Hydroxid-Liganden bei den polymeren Spezies mit steigendem pH kontinuierlich ansteigt, und dass mehrere Polymere mit gleicher Th-Anzahl aber unterschiedlicher Hydroxid-Ligandenanzahl gleichzeitig in Lösung vorliegen. Es kommt zu einer kontinuierlichen Hydrolyse.

Pu(V) zeigt von allen Oxidationsstufen die geringste Tendenz zur Hydrolyse. PuO_2^+ hydrolysiert nur in basischem Milieu ($\text{pH} > 9$) [23, 35]. Gegen Disproportionierung hingegen ist Pu(V) in leicht sauren Bedingungen instabil [42]. Der Reaktionsweg ist hierbei jedoch von den in Lösung vorhandenen Spezies abhängig und kann durch zwei Gleichungen beschrieben werden, die die beiden Grenzfälle beschreiben [35]:



Mit nur einer dieser Gleichungen lässt sich oftmals die Disproportionierung nicht ausreichend gut beschreiben, so dass eine Linearkombination beider Gleichungen erstellt werden muss. Diese beschreibt das System für die Fälle zwischen den Extremwerten [88]. Die Abhängigkeit von der Protonenkonzentration mit der vierten Potenz erklärt, warum Pu(V)-Lösungen nur im nahe neutralen pH-Bereich stabil sind; eine hohe Protonenkonzentration verschiebt die Gleichgewichte deutlich auf die rechte Seite. Die Gesamt-Gleichgewichtskonstante wird gegeben durch:

$$K = \frac{[\text{Pu(III)}][\text{Pu(VI)}]}{[\text{Pu(IV)}][\text{Pu(V)}]}. \quad (2.4)$$

Diese wurde bestimmt zu $K = (13.1 \pm 0.08)$ für $I = 0$ bei 25°C [89]. Bei pH-Werten > 0 kann es in Pu(V)-Lösungen zur Bildung von erheblichen Mengen an Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) kommen.

Die Reduktion zum Pu(IV) ist kinetisch gehemmt, da hierfür Pu-O-Bindungen gebrochen werden müssen. Daher können Pu(V)-Lösungen über lange Zeiträume metastabil sein. Newton et al. haben jedoch festgestellt, dass die Zugabe von Pu(IV)-Kolloiden zu Pu(V)-Lösungen die Reaktion begünstigen und einen raschen Anstieg des Anteils von Pu(IV)-Spezies nach sich ziehen [57]. Dies steht im Einklang mit der weiter oben erwähnten Beobachtung, dass Pu(V) über Festphasen und kolloidale Spezies mit Pu(IV) im Gleichgewicht steht (siehe Abbildung 2.10) [6].

Pu(VI) Lösungen zeigen abhängig vom pH-Wert eine Autoreduktion zum Pu(V). Das Redoxpaar $\text{PuO}_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+$ ist reversibel. Wenn mehr als 99% des Pu in Lösung Pu(VI) sind, liegt der pe-Wert² über 17.5. Dieser Wert liegt ausserhalb des Stabilitätsfeldes des Wassers ($\text{pe} + \text{pH} = 20.77$). Somit zersetzt sich das Wasser nach folgender Gleichung: $0.5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 0.25\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + e^-$. Die Freisetzung von Elektronen ändert den pe-Wert, und somit kommt es zur Reduktion zu Pu(V) [6].

Hexavalentes PuO_2^{2+} hydrolysiert weniger stark als Pu(IV). Erst im nahe neutralen pH-Bereich kommt es zur Bildung von Hydrolyseprodukten [90–92]. Die ersten Hydrolysespezies sind abhängig von der Pu-Konzentration in der Lösung. Bei niedrigen Konzentrationen sind die Hydrolyseprodukte und ihre Hydrolysekonstanten: $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$ mit $\log^* \beta_1^0 = -(5.5 \pm 0.5)$ und $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ mit $\log^* \beta_2^0 = -(13.2 \pm 1.5)$ ($I = 0$) [39]. Bei Konzentrationen $[\text{Pu(VI)}]_{\text{aq}} > 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ist das erste Hydrolyseprodukt das Dimer $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ (siehe Abbildung 2.11) [93–95]. Zwei kürzlich erschienene Publikationen beschäftigen sich auch mit den Hydrolyseprodukten von Pu(VI) [90, 91]. Auch hier wurde festgestellt, dass nur bei höheren Konzentrationen das Dimer die erste Hydrolysespezies ist. Neben dimeren Spezies wurden auch

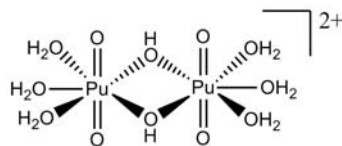


Abbildung 2.11: Struktur des Plutonium(VI)-Dimers [35]

größere Polymere postuliert [23, 93, 96]. Für diese fehlen jedoch thermodynamische Konstanten. Ein Speziationsdiagramm, welches mit den in der NEA-TDB befindlichen Daten berechnet wurde, ist in Abbildung 2.12 gezeigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Hydrolyseprodukte mittels nano-ESI TOF MS direkt nachgewiesen.

²Der pe-Wert ist (analog dem pH-Wert) der negative dekadische Logarithmus der Aktivität der Elektronen in Lösung: $\text{pe} = -\log a_{e^-}$. Er ist über $E_{\text{h}} = -(RT/F)\ln a_{e^-}$ verknüpft mit dem Eh-Wert und beschreibt somit das Redoxpotential.

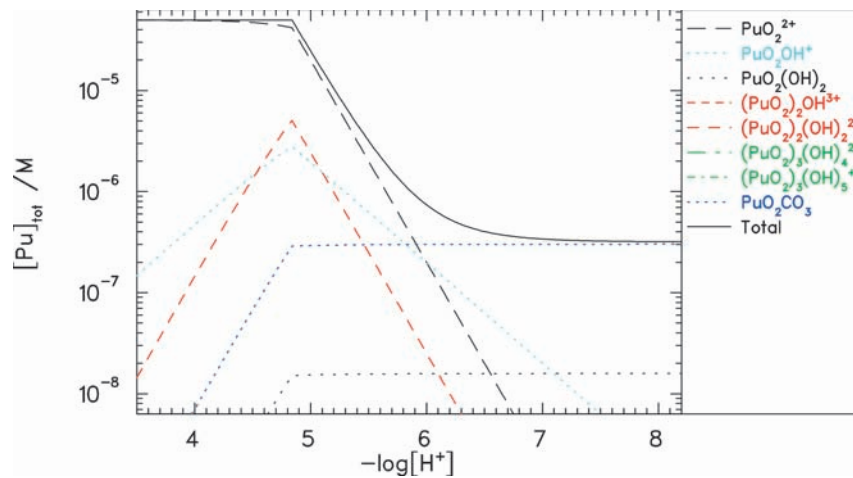


Abbildung 2.12: Speziesplot der Plutonium-Hydrolysespezies. Gleichgewichtskonstanten aus [39].

2.4 Koordinationschemie von Lanthaniden

Dreiwertige Lanthaniden gehören zu den harten PEARSONSäuren, das heißt, es sind kleine, hoch geladene und schlecht polarisierbare Ionen. Nach dem HSAB-Prinzip sollten sie bevorzugt Komplexe mit harten anionischen Liganden oder Liganden mit harten Donoratomen bilden [97].

Die gängigsten Koordinationszahlen der Lanthaniden sind acht und neun. Bei gleichen Liganden nimmt die Koordinationszahl von Lanthan zum Lutetium hin ab. Dies ist zum Beispiel bei den Trifluoriden mit dem Absinken der Koordinationszahl von neun für Lanthan auf sechs für Lutetium zu beobachten [12]. Auch in wässriger Lösung gibt es diesen Effekt. So ist die Koordinationszahl in Wasser von Lanthaniden vom Lanthan bis hin zum Neodym neun, die von Dysprosium bis zum Lutetium acht. Bei den Lanthaniden von Samarium bis Terbium stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Koordinationszahlen ein [98].

Die Abnahme der Koordinationszahlen lässt sich mit der Abnahme der Ionenradien verstehen (s. Abbildung 2.2). Je kleiner das entsprechende Ion ist, desto mehr kommt es zwischen den Liganden zu sterischen Wechselwirkungen. Durch diese ist dann eine geringere Koordinationszahl für schwerere Lanthaniden begünstigt.

2.5 Partitioning und Transmutation

In Abbildung 2.13 ist zu erkennen, welchen Einfluss das Partitioning und die Transmutation auf den Verlauf der Radiotoxizität des abgebrannten Brennstoffes hat. Die schwarze Kurve beschreibt den Verlauf ohne Wiederaufarbeitung. In das Diagramm ist auch das Niveau der Radiotoxizität von einer Menge Natururan eingetragen, die benötigt wird, um eine Tonne Kernbrennstoff herzustellen. In diesem Fall (Anreicherung von 0,7% ^{235}U auf 4%) sind das sechs bis sieben Tonnen Natururan. Die schwarze Kurve fällt erst nach ca. 170000 Jahren auf das Niveau von Natururan. Werden Uran und Plutonium zu 99,9% abgetrennt, so wird das Niveau von Natururan schon nach 16000 Jahren erreicht. Bei einer 99,9% Abtrennung von Uran, Plutonium und den Minoren Actiniden kommt es zu einem massiv schnelleren Abklingen; schon nach einigen hundert Jahren ist das Niveau von Natururan erreicht.

Eine Endlagerung des verbleibenden hochaktiven Abfalls ist weiterhin notwendig, doch die Entwicklung von Techniken zur Abtrennung der langlebigen Radionuklide kann dazu führen, dass die Endlagerung in einem technisch besser überschaubaren zeitlichen Rahmen stattfindet. Dies führt zu einer erheblich vereinfachten Risikoabschätzung für die Sicherheit von Endlagern.

Im folgenden Abschnitt wird auf die unterschiedlichen Abtrennprozesse der verschiedenen Komponenten im abgebrannten Kernbrennstoff eingegangen.

2.5.1 Abtrennprozesse

In diesem Kapitel werden ausschließlich hydrometallurgische Abtrennmethoden behandelt. Das heißt, dass die Radionuklide mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion aus der wässrigen Phase mit Hilfe von Extraktionsmitteln in eine organische Phase überführt werden. Dabei beschreibt die folgende Gleichung das dabei herrschende Gleichgewicht:

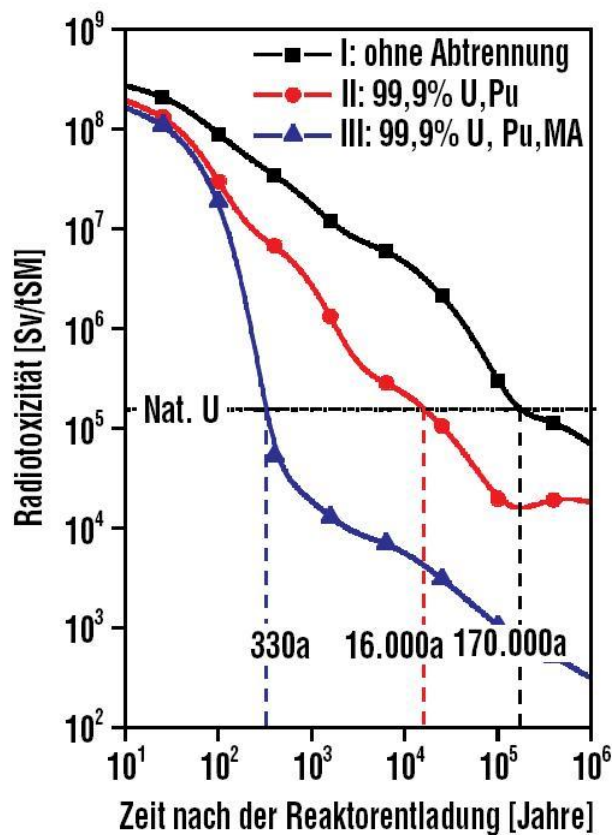


Abbildung 2.13: Einfluss der Abtrennung auf den zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs aus einem Druckwasserreaktor. (Anreicherung ²³⁵U: 4%, Abbrand: 40 GWd/t_{SM}, Inkorporation durch Ingestion).

Hierbei ist das Verteilungsverhältnis für das komplexierte Ion unter Extraktionsbedingungen weit zugunsten der organischen Phase verschoben. Der Prozess ist jedoch reversibel, und durch die Wahl entsprechender Parameter kann das Metallion wieder zurück in eine wässrige Phase überführt werden. Solche Flüssig-Flüssig-Extraktionen werden z.B. im PUREX-Prozess schon seit vielen Jahrzehnten angewendet.

Abbildung 2.14 zeigt ein vereinfachtes Prozessschema zur Abtrennung von Plutonium und Minoren Actiniden aus einem in Salpetersäure gelösten Kernbrennstoff.

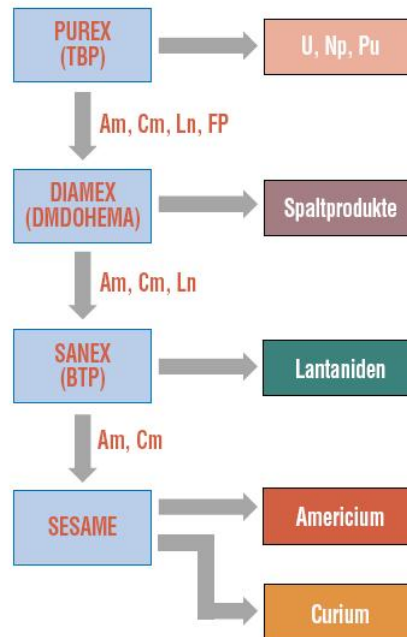


Abbildung 2.14: Vereinfachtes Prozessschema zur Abtrennung von Pu und MA aus abgebranntem Kernbrennstoff [4]

Zunächst werden im PUREX-Prozess (**P**lutonium and **U**ranium **R**ecovery by **E**xtraction) Uran und Plutonium aus salpetersaurer Brennstofflösung mit Hilfe von TBP (Tri-n-butylphosphat) in Kerosin oder Dodecan extrahiert. Dabei basiert die Abtrennung von den dreiwertigen minoren Actiniden und den Lanthaniden auf den unterschiedlich stabilen Oxidationsstufen in salpetersaurem Medium (vgl. Abschn. 2.1). Uran und Plutonium weisen dort die stabilen Oxidationsstufen +VI und +IV auf, Americium und Curium und die Lanthaniden hingegen sind trivalent und werden daher nicht von TBP extrahiert. Neptunium kann in einem modifizierten PUREX-Prozess gemeinsam mit Uran extrahiert werden, da es unter den gegebenen Bedingungen in den Oxidationsstufen +V und +VI stabil ist [99, 100]. Mit diesem Verfahren können heute Uran und Plutonium zu 99,9% in großtechnischem Maßstab abgetrennt werden, wie zum Beispiel in der Anlage UP3 in LaHague, Frankreich [101].

Der in Frankreich entwickelte DIAMEX-Prozess (**D**iamide **E**xtraction) vermag es, Americium (III), Curium(III) und die ebenfalls dreiwertigen Lanthaniden aus dem PUREX-Raffinat zu extrahieren. Als Extraktionsmittel werden dabei alkylierte

Malonamide eingesetzt. Ein Beispiel ist das DMDOHEMA (N,N'-dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxy-ethyl)malonamid) [102, 103]. Es nutzt die Affinität der harten LEWIS-Säuren Am(III), Cm(III) und Ln(III) zu harten Donor-Liganden, in diesem Falle die beiden Amid-Sauerstoffatome. Ein Vorteil des Extraktionsreagenzes ist, dass es nur aus Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen besteht (C, H, O, N "CHON"-Prinzip), und somit rückstandsfrei verbrennbar ist, was den Anteil an Sekundärabfällen, der bei der Extraktion anfällt, verringert.

Die Wirksamkeit des DIAMEX-Prozesses konnte im Labormaßstab sowohl mit simuliertem als auch mit echtem PUREX-Raffinat nachgewiesen werden [104–109]. Versuche dazu wurden am Institut für Transurane in Karlsruhe [110] und in Frankreich [100] durchgeführt.

2.5.1.1 Abtrennung vom Americium und Curium von den Lanthaniden: Der SANEX-Prozess

Durch das angesprochene ähnliche chemische Verhalten ist die Abtrennung der Lanthaniden von den dreiwertigen Actiniden mit klassischen Extraktionsmitteln mit Sauerstoff-Donoren nicht selektiv durchführbar. Es mussten also neue Extraktionsliganden für den SANEX-Prozess ("Selective Actinides Extraction") entwickelt werden. Es wurde festgestellt, dass Liganden mit weichen Donoratomen, wie zum Beispiel Stickstoff oder Schwefel in der Lage sind, Americium und Curium selektiv von den Lanthaniden abzutrennen. Dabei musste darauf geachtet werden, dass die Liganden die entsprechenden Metallionen aus salpetersaurer Lösung extrahieren können.

Alkylierte 2,6-(Di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (BTP) (Abb. 2.15 links) [111, 112], sind für diesen Separationsschritt geeignet. Dieser Ligand hat den Vorteil, dass er nach der Benutzung rückstandsfrei verbrannt werden kann ("CHON"-Prinzip, s. Abschnitt 2.5.1). Jedoch sind BTP-Liganden in dieser Form nicht allzu stabil gegen die eingesetzte Säure und Radiolyse [113].

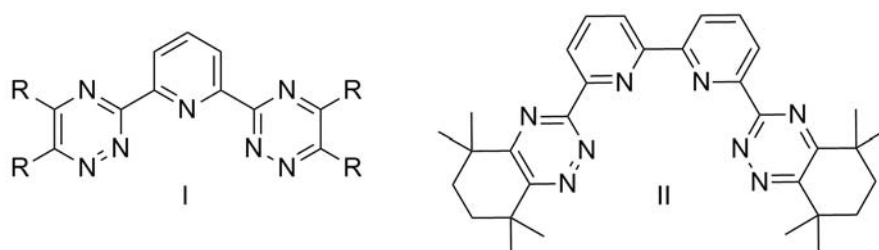


Abbildung 2.15: Extraktionsmittel BTP (links) und CyMe₄-BTBP (rechts)

Durch gezielte Modifikation konnte jedoch auch chemisch stabiles CyMe₄-BTBP (Abb. 2.15 rechts) synthetisiert werden, welches das aktuelle SANEX-Referenz Molekül ist [114]. Die Wirksamkeit von BTP wurde sowohl an Brennstoffsimulaten als auch in heißen Experimenten nachgewiesen. Dabei wurden Extraktionsraten von > 99,9% für dreiwertige Actiniden erreicht [106, 107]. Die Gründe für die Selektivität dieser Liganden bezüglich der Extraktion von dreiwertigen Actiniden sind noch nicht vollständig verstanden.

Auch wurde in Extraktionsexperimenten festgestellt, dass die Verteilungsverhältnisse für die Extraktion in die organische Phase mit BTP-Liganden für die verschiedenen Lanthaniden unterschiedlich sind. Diese sind für alle Lanthaniden außer Pm, und für

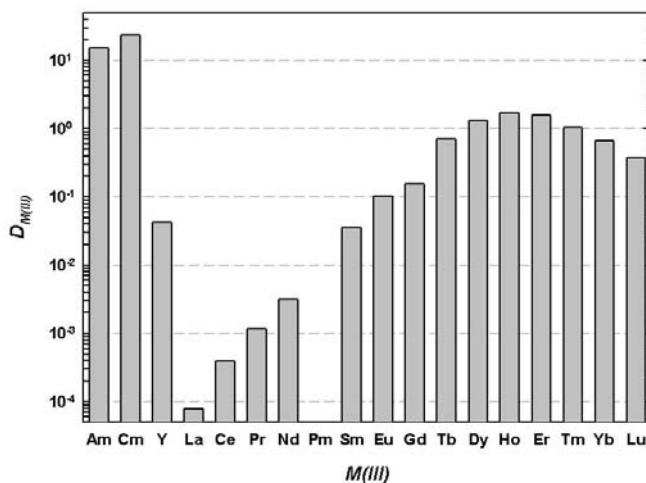


Abbildung 2.16: Verteilungsverhältnisse für die Extraktion mit BTP

die dreiwertigen Actiniden Am und Cm in Abb 2.16 aufgeführt. Bisherige Arbeiten zum Komplexierungsverhalten von BTP mit An(III) und Ln(III) werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

2.5.2 Untersuchungen zur Selektivität der Extraktion von Am(III) und Cm(III) mit BTP-Liganden

Um die Selektivität der BTP-Liganden zu verstehen, wurden verschiedene Analysemethoden eingesetzt. Über Steigungsanalysen von Extraktionsexperimenten wurde bestimmt, dass die dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden bei relativ hohen Ligandkonzentrationen von drei BTP-Liganden komplexiert werden [112]. Dabei wirken die BTP-Moleküle als tridentate Liganden, die zum einen über das Pyridin-Stickstoffatom und zum anderen über die Triazinyl-Stickstoffatome koordinieren [115, 116]. Die Struktur eines Cm/Eu(BTP)₃-Komplexes ist in Abbildung 2.17 gezeigt. Er hat dreifach überkappte trigonal-prismatische Struktur, die BTP-Liganden sind nahezu planar [117].

Es wurde vermutet, dass die Selektivität auf Strukturunterschieden in den entstehenden An- und Ln-(BTP)₃-Komplexen basiert. XAFS-Untersuchungen von Cm(III) und Eu(III) mit n-Propyl-BTP in Octanol konnten jedoch belegen, dass die Bindungslängen der gefundenen Komplexe bei Cm und Eu gleich sind. Dies wurde auch durch quantenchemische Rechnungen gestützt [117]. Des Weiteren wurden Untersuchungen mit zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) durchgeführt. Mit diesen konnte belegt werden, dass sich der Cm(BTP)₃-Komplex schon bei wesentlich niedrigeren Ligand-zu-Metall-Verhältnissen bildet als der entsprechende Europiumkomplex, was auf unterschiedliche thermodynamische Stabilitäten der Komplexe hindeutet [117]. Die größere Affinität von Curium, 1:3-Komplexe zu bilden deckt sich mit der besseren Extrahierbarkeit. Durch die Bildung von 1:3-Komplexen wird das Metallion durch die n-Propylreste der sterisch anspruchsvollen Liganden gut abgeschirmt und ist somit gut in eine organische Phase extrahierbar.

Ähnliche Ergebnisse zu den TRLFS-Messungen wurden von Iveson et al. mit ¹H-NMR und Röntgenkristallographie erhalten [118]. Es wurden U(III) und Ce(III) mit

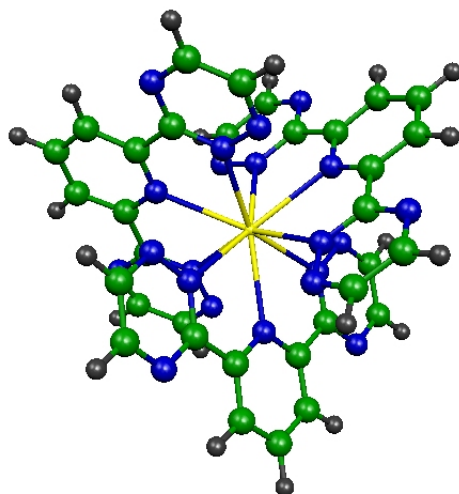


Abbildung 2.17: Struktur von Cm/Eu(BTP)₃-Komplexen

Methyl-BTP untersucht. In NMR-Titrationsversuchen konnte gezeigt werden, dass sich die U(Methyl-BTP)₃-Komplexe schon bei Ligandenunterschuss bildeten. Cer bildet im BTP-Unterschuss jedoch Ce(Methyl-BTP)₂-Komplexe. Die Röntgenstrukturanalyse ergab signifikante Unterschiede in den U-N- und Ce-N-Bindungslängen, was die Autoren auf einen größeren kovalenten Anteil der U-N-Bindung zurückführen. Die Untersuchungen wurden auf weitere Lanthaniden ausgeweitet und das Komplexierungsverhalten von BTP-Liganden mit dem von terpy-Liganden (2,2':6',2''-terpyridin) verglichen [116]. Dabei fiel auf, dass der Bindungslängenunterschied für BTP-Komplexe grösser war, als für entsprechende terpy-Komplexe. Dies deckt sich mit der grösseren Selektivität von BTP im Vergleich zu terpy bezüglich der dreiwertigen Actiniden.

Kürzere Bindungslängen für U-N-Bindungen in U(BTP)₃-Komplexen im Vergleich zu Lanthaniden wurden in [119] bestätigt. Jedoch wurde in diesen Untersuchungen auch festgestellt, dass diese Bindungslängenverkürzung für analoge Am(III)- und Cm(III)-BTP-Komplexe nicht zutrifft.

Aus quantenchemischen Berechnungen schließen Ionova et al., dass die Kavität, die die Stickstoffatome im BTP bilden, nicht genügend Raum für die dreiwertigen Lanthaniden bietet. Außerdem soll der zentrale Pyridinring partielle positive Ladung haben und das Kation leicht abstoßen [120]. Somit lässt sich zwar erklären, warum Lanthaniden nicht so selektiv extrahiert werden können, jedoch die Affinität der BTP-Liganden zu dreiwertigen Actiniden bleibt ungeklärt.

Elektrospray-Ionisations massenspektrometrische Untersuchungen zur Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden mit BTP wurden von Colette et al. im Wasser-/Methanol-System durchgeführt [121, 122]. Die Messungen in salpetersaurer Lösung zeigten für alle Lanthaniden im untersuchten Konzentrationsbereich die ausschließliche Bildung von $[\text{Ln}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)_n]^{(3-n)+}$ -Komplexen ($n = 0-1$). Die berechneten Komplexstabilitäten für die 1:3-Komplexe steigen von La zu Lu um ca. vier Größenordnungen an. Die Untersuchungen wurden am Beispiel des Europium durch TRLFS erweitert [123].

Da die Messungen mit der sanften Elektrospray-Ionisationsmethode die Verteilung der in Lösung befindlichen geladenen Spezies recht gut widerspiegeln sollte, erlauben diese Messungen andere Einblicke in das Prozessverständnis bei der Extraktion als röntgenkristallographische Untersuchungen an den jeweiligen Einkristallen. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Komplexierungsverhalten von BTP-Liganden mit unterschiedlichen Lanthaniden mittels nano-ESI TOF MS direkt in Octanol untersucht (siehe Abschnitt 4.1).

2.5.3 Untersuchungen zur Selektivität der Extraktion von Am(III) und Cm(III) mit BTBP-Liganden

Die bereits weiter oben erwähnten 6,6'-Bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBP) können ebenfalls selektiv Am(III) und Cm(III) aus salpetersaurer Lösung extrahieren [114, 124–128]. 6,6'-Bis-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (CyMe₄-BTBP) ist das momentane europäische Referenzmolekül für die An(III)/Ln(III) Separation [114, 128–132]. Diverse Studien bezüglich des Komplexierungsverhaltens wurden durchgeführt, um zu einem besseren Verständnis der Selektivität der BTBP-Liganden zu gelangen.

Über Kristallstrukturanalysen von Ln(III)-BTBP 1:1-Komplexen konnte gezeigt werden, dass der BTBP-Ligand tetradentat mit den beiden Pyridinstickstoffen und den N2 Triazin-Stickstoffatomen an das Lanthanid-Ion bindet. Zwei strukturell unterschiedliche [Ln(C2-BTBP)(NO₃)₃] Komplexe wurden für die Lanthaniden Yb-Lu erhalten [133]. Untersuchungen in Lösung haben gezeigt, dass BTBP An(III) und Ln(III) als 1:2-Komplexe extrahiert [114]. So wurden zum Beispiel für Gd(III) 1:2-Komplexe mit CyMe₄-BTBP und C1-BTBP in NMR Relaxivitäts-Titrationsen in Acetonitril eindeutig nachgewiesen [134].

Auch in wässriger Lösung sind 1:2-Komplexe die dominierende Spezies, wie mittels TRLFS für [M(*t*-Bu-C2-BTBP)₂(H₂O)]³⁺ (M = Cm, Eu) detektiert und kürzlich veröffentlicht wurde [135]. In mit Wasser gesättigtem Octanol wurden Europiumkomplexe mit gleicher Zusammensetzung identifiziert [136]. Andererseits wurde in trockenem 1-Octanol ein achtfach koordinierter [Eu(BTBP)₂]³⁺ Komplex als dominierende Spezies postuliert, während in einer ESI-MS Untersuchung an Am(III)- und Eu(III)-Komplexen, welche durch Extraktion in 1-Octanol hergestellt wurden (welches somit mit Wasser gesättigt war), die ausschließliche Bildung von [M(BTBP)₂(NO₃)_x]^{(3-x)+} (x = 0, 1) Spezies gefunden wurde. Aus diesen Messungen wurde geschlossen, dass ein Nitrat in der ersten Koordinationssphäre gebunden ist [129].

Zieht man die große Menge an Daten in Betracht, die zeigen, dass der 1:2-Komplex in Lösung die dominierende Spezies ist, ist es verwunderlich, dass bisher keine Kristallstrukturen von 1:2-Komplexen veröffentlicht wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Komplexierungsverhalten zwischen Eu(III) und CyMe₄-BTBP, C5-BTBP, und *t*-Bu-C2-BTBP in 1-Octanol mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), vibronischer Seitenbanden Spektroskopie (VSBS) und nano-Elektrospray Ionisations-Massenspektrometrie untersucht. Dabei war die Rolle der Anionen Nitrat und Perchlorat und deren Position in den 1:2-Komplexen und der Einfluss der unterschiedlichen Liganden-Alkylreste von besonderem Interesse. Da die Extraktion im SANEX-Prozess aus salpetersaurer Lösung

geschieht, ist die Aufklärung der Rolle der Nitratliganden entscheidend für die Entwicklung neuer Extraktionsliganden. Das Perchloration wurde zu Vergleichszwecken herangezogen, da es schwächer an die Metallionen koordiniert. Des weiteren wurden die Ergebnisse mit denen von röntgenkristallographischen Untersuchungen an 1:1- und 1:2-Komplexen verglichen (siehe Abschnitt 4.2).

3. Experimenteller Teil

Im folgenden wird auf die genutzten experimentellen Methoden eingegangen. Die Präparation der jeweiligen Proben wird aus Gründen der Übersichtlichkeit in den entsprechenden Unterkapiteln behandelt.

3.1 UV-Vis

Absorptionsspektroskopie wurde mittels eines ZEISS-Spektrometers durchgeführt. Dabei wurden die charakteristischen Absorptionsbanden von Pu in den verschiedenen Oxidationsstufen zu Nutze gemacht, um die Zusammensetzung der Oxidationsstufen von Plutonium in den jeweiligen Lösungen zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.3.2 und Abbildung 2.7). Dafür wurde eine Entfaltung der Spektren mit Hilfe von Referenzspektren über einen großen spektralen Bereich angewendet. Die Fitprozedur wird in [137] beschrieben. Zur Messung wurden etwa 2 mL der entsprechenden Pu-Lösungen in Quarzküvetten der Länge 1 cm überführt. Jede mit anderen Methoden untersuchte Pu-Probe wurde dabei mit dieser Methode auf die Zusammensetzung ihrer Oxidationsstufen hin überprüft.

3.2 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) ist eine gängige Methode zur Speziationsbestimmung im Spurenbereich und in mehreren Lehrbüchern und Übersichtsartikeln beschrieben [138–140].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein gepulstes (20ns) XeCl-Excimer Laser (Lambda Physics, EMG, 308 nm) Farbstoff Laser System (Lambda Scanmate) benutzt. Fluoreszenz Emissionsspektren wurden mit Hilfe eines Spektrometers bestehend aus einem Polychromator (400, 1200 und 2400 Linien/mm Gitter) und einem ANDOR iStar Kamerasystem aufgenommen. Die Messung erfolgte nach einem Delay von mindestens 10 μ s, um Untergrund durch Fluoreszenz der organischen Bestandteile der Messlösung und des Anregungslaserlichts zu unterdrücken.

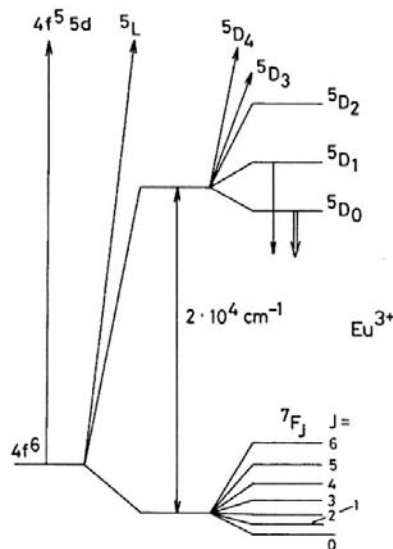


Abbildung 3.1: Energiediagramm für die Fluoreszenz von Eu(III) [141]

Um die Fluoreszenzlebensdauer zu bestimmen, wurde der Intensifier in 10 bis 100 μs -Schritten zwischen der Laseranregung und der Detektion für 10 ms geöffnet. Die Lebensdauer wurde durch Fitten der integralen Intensität (I) bei der Zeit t nach dem Laserpuls mit der Gleichung $I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{(-t/\tau)}$ bestimmt (I_0 : Intensität bei $t = 0$).

Die Lösungen wurden in Quarz-Küvetten, die festen Proben auf einem Kupfer-Probenhalter, welcher auf einem Kryostaten (Cryodyne Cryocooler model 22°C, compressor 8200, CTI-Cryogenics, USA) angebracht wurde, gemessen.

Von den Lanthaniden wurde Eu^{3+} aufgrund seiner ausgezeichneten spektroskopischen Eigenschaften gewählt (Energiediagramm siehe Abb. 3.1). Die Photoexcitation des Ions ist sowohl über Spezies-selektive direkte Anregung ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ möglich, als auch, mit höherer Effizienz aber ohne Selektivität, über den ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ Übergang. Detektiert wird in allen Fällen die Emission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_i$ ($i=0..4$). Hierbei ist der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ elektrisch und magnetisch dipolverboten und nur bei Verzerrung des Ligandenfeldes durch Beimischung anderer Zustände erlaubt. Im Gegensatz zu allen anderen Übergängen zeigt der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ Übergang eine komplexabhängige Verschiebung. Der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ist hypersensitiv, d.h. dessen Stärke nimmt mit wachsender Komplexbildungsstärke zu, die Position der Bande bleibt aber weitgehend unbeeinflusst.

Die Fluoreszenzlebensdauer gibt Aufschluss über die Anzahl koordinierender Solvensmoleküle. Durch einen strahlungslosen Energietransfer von den Eu-Ionen zu den Wasser- oder Alkohalmolekülen werden bei diesen OH-Schwingungen induziert. Dadurch verringert sich die Lebensdauer der Fluoreszenz mit jedem koordinierten Solvensmolekül. Mit der Gleichung

$$q = 1.11(\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} - \tau_{\text{D}_2\text{O}}^{-1} - 0,31 - 0,45 \cdot n_{\text{OH}}) \quad (3.1)$$

lässt sich die Anzahl der Wasser- und, im Fall dieser Studien, Octanolmoleküle in der ersten Koordinationssphäre bestimmen, und somit Aussagen über die Stöchiometrie der Komplexe treffen [136, 142–144].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die TRLFS zur Untersuchung des Komplexierungsverhaltens der BTBP-Extraktionsliganden eingesetzt. Dabei kann die Methode die Anzahl der in Lösung befindlichen Spezies ermitteln und Rückschlüsse auf die Anzahl der koordinierenden Solvensmoleküle zulassen. Kristalle der Eu-BTBP-Komplexe wurden bei tiefen Temperaturen mittels direkter Anregung untersucht. Darüber hinaus wurde die Methode um die vibronischer Seitenbanden Spektroskopie erweitert, um weitere Rückschlüsse auf die erste Koordinationssphäre zu erlangen.

3.3 Vibronische Seitenbanden Spektroskopie

Für die vibronische Seitenbanden Spektroskopie (VSBS) wurde der selbe Aufbau benutzt, wie im TRLFS-Kapitel beschrieben. Durch die vibronische Kopplung kommt es zu einer strahlungslosen Energieübertragung des angeregten Eu^{3+} -Ions auf die koordinierten Liganden. Dabei werden Schwingungen in den Liganden induziert, welche den für den Liganden charakteristischen Infrarot- und RAMAN-Übergängen entsprechen. Abbildung 3.2 verdeutlicht diesen Prozess. Die dabei entstehenden Seitenbanden in den Fluoreszenzspektren zeigen einen STOKES-shift um den Wellenzahlenwert des entsprechenden RAMAN-Übergangs von dem zugehörigen elektronischen Übergang (der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Bande; "zero phonon line" ZPL) [145]. Im Fokus der Un-

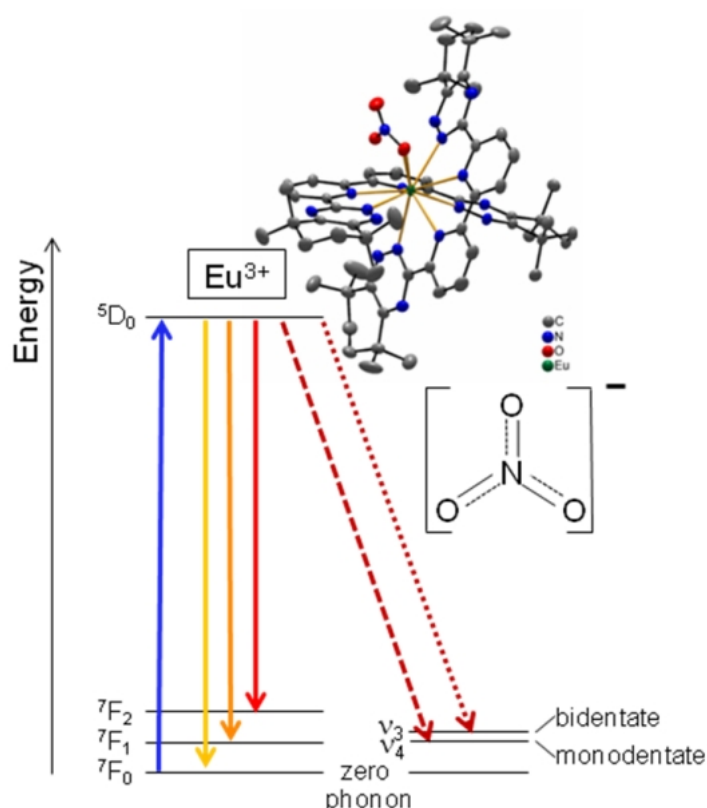


Abbildung 3.2: Teilweise strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustands von Eu(III) durch vibronische Kopplung mit den koordinierten Liganden. Dabei werden Schwingungsübergänge der Nitrat-Liganden angeregt, welche zu den charakteristischen Seitenbanden führen.

tersuchungen steht der Nitrat-Ligand. Freies NO_3^- (trigonal planar) hat eine D_{3h} Symmetrie. Ist das Nitrat bidentat koordiniert, so wird die lokale Symmetrie verringert (C_{2v} und niedriger), was zu einer Aufspaltung der ν_4 (E') Vibrationsbande (725

cm^{-1}) zu ν_5 - (A) und ν_3 -Banden (A) mit 710 cm^{-1} und 740 cm^{-1} für C_1 Symmetrie führt [146]. Die Werte können abhängig vom Ligandenfeld variieren [145–147]. Die charakteristischen ν_4 -, ν_5 - und ν_3 -Übergänge des Nitrats bieten sich dabei an, da sie nicht, oder nur wenig mit den elektronischen Übergängen in den Fluoreszenzspektren überlappen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird mittels VSBS der Frage nachgegangen, ob in Eu-BTBP 1:2-Komplexen unterschiedlich alkylierter BTBP-Liganden ein Nitrat direkt am Europium koordiniert ist.

3.4 nano-Electrospray Flugzeit Massenspektrometrie

Der Aufbau des ALBATROS ESI-TOF-Gerätes ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Es wurde von T. Bergmann entwickelt [148–151]. Die Nanospray-Ionenquelle (ebenfalls Eigenbau) wird mit Spray-Kapillaren von Proxeon (Odense, Dänemark; Borsilikat, Metallbeschichtung, Innendurchmesser $2 \mu\text{m}$) betrieben, an welche eine Spannung von typischerweise 2100 V angelegt wird, um das Electrospray zu erzeugen. Die Nadeln werden mit $10 \mu\text{l}$ Messlösung befüllt. An das hintere Ende der Nadel wird ein Stickstoffdruck von $< 0,5 \text{ bar}$ angelegt, um einen stabilen Fluss der Messlösung zu unterstützen. Die Flussrate beträgt ca. $15 \text{ nl} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die geladenen Tröpfchen gelangen über das Orifice in das Massenspektrometer. Für den Gegenstrom wird Stickstoff bei Raumtemperatur mit Flussraten von ca. $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ benutzt. Die milden Bedingungen bei der Messung mit diesem Gerät konnten unter anderem in Untersuchungen zur Polymerisation von Zirconhydroxid-Spezies gezeigt werden [87].

Zwischen Orifice und Skimmer ist eine Spannung von 42 V angelegt. Über drei unterschiedliche Druckbereiche (ca. 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} mbar) gelangen die Ionen über orthogonale Injektion in den TOF-Analysator (10^{-9} mbar). Dort werden die Ionen über ihre Flugzeit analysiert.

In den Massenspektren ist das Masse-zu-Ladungs Verhältnis gegen die Intensität aufgetragen. Die Auftragung erfolgt logarithmisch, um minore Spezies und Isotopenmuster besser ausmachen zu können.

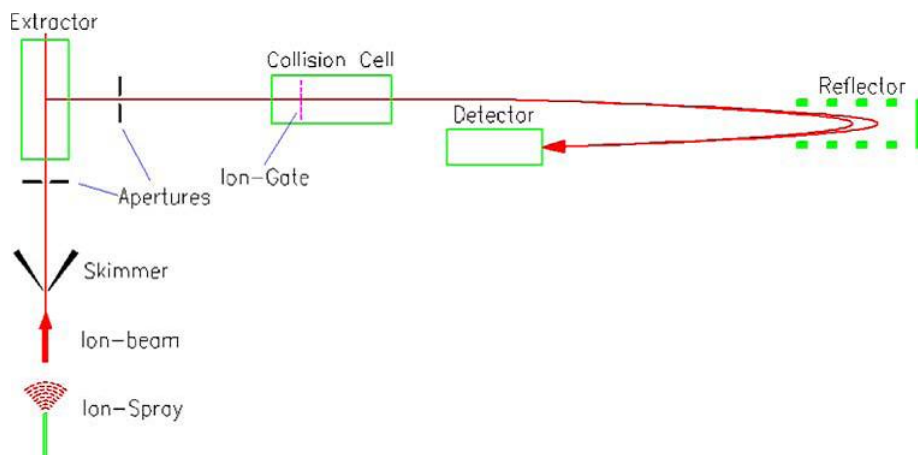


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der ALBATROS ESI-TOF

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wechselwirkung von Extraktionsliganden mit Lanthaniden direkt im extraktionsrelevanten Lösungsmittel 1-Octanol mittels nano-ESI TOF MS untersucht. Es wurde auf die Zugabe von Standard-ESI-Solventien verzichtet, um die Bildung der Komplexe durch die Verdünnung nicht zu beeinflussen und das Verhalten in der octanolischen Lösung zu verstehen.

Auf die Zugabe von den oben genannten Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methanol oder Acetonitril wurde bei den Untersuchungen der Hydrolyseprozesse von Zr(IV), U(VI) und Pu(VI) ebenfalls verzichtet, um die in wässriger Lösung vorkommenden Ionen direkt im Massenspektrum abzubilden.

3.5 Laser induced breakdown detection

Mittels Laser-induzierter breakdown Detektion (*“Laser induced breakdown detection”*, LIBD) lässt sich die Bildung von Kolloiden beobachten. Diese Technik kann die Größenverteilung und Konzentration von Kolloiden in aquatischer Lösung messen [152]. Dazu wird ein gepulster Laser in eine Probe fokussiert. Diffundiert ein Kolloid in den Fokus, wird dieses zerstört und ein Plasma bildet sich. Dies ist der sogenannte *“breakdown”*. Durch die Bildung des Plasmas kommt es zu einer schnellen Temperaturerhöhung und damit einhergehend einer schnellen Ausdehnung, welche zu einer akustischen Druckwelle führt, welche detektiert wird [153, 154].

Das Induzieren des Plasmas benötigt für Feststoffe geringere Energiedichten als für Flüssigkeiten. Nur die Kolloide, nicht aber das eingesetzte ultrapure Wasser sorgen bei geeigneten Laser-Energien für breakdown-Ereignisse. Die Einsatzschwelle zur breakdown-Erzeugung ist von der Partikelgröße abhängig [152]. Mit zunehmender Größe sinkt die Einsatzschwelle. Zusätzlich lässt sich über die breakdown-Wahrscheinlichkeit eine Aussage über die Partikelkonzentration treffen. Je größer die Konzentration, desto stärker steigt die breakdown-Wahrscheinlichkeit an. Die Messkurven, welche die breakdown-Wahrscheinlichkeit gegen die Laserenergie auftragen, nennt man s-Kurven [153].

3.6 XAFS

Pu L_{III} - und U L_{III} -Kanten XAFS Spektren wurden am ANKA Synchrotron am KIT Campus Nord an der INE-Beamline [155] aufgenommen. Die Monochromatisierung der Synchrotronstrahlung erfolgt mit zwei Ge(422)-Kristallen ($2d = 2,31 \text{ \AA}$). Höhere harmonische Anteile des Röntgenstrahls werden herausgefiltert, indem die Monochromatorkristalle aus der parallelen Anordnung heraus verstellt werden, bis hinter dem Monochromator eine Intensität von 70% der ursprünglichen Intensität erreicht ist. Dabei wird die Intensität des einfallenden Strahls mit einer mit Argon gefüllten Ionisationskammer gemessen und mit Hilfe einer MOSTAB-Regeleinheit (SIS2900 D-Mostab, SIS, Hamburg) konstant gehalten.

Die Energie der Spektren wird im Fall von Pu gegen ein XANES-Spektrum einer Zr-Folie (Energie des ersten Wendepunktes auf $E(\text{Zr}1s) = 17998\text{eV}$ gesetzt) und im Fall von U gegen eine Schöpit-Referenz kalibriert. Die Messungen der Lösungen wurden im Fluoreszenz-Detektionsmodus durchgeführt. Es wurden bis zu neun Scans pro Probe gemittelt.

Für die XANES Spektren wurde ein linearer Untergrund im Vorkanten-Bereich abgezogen und der Kantensprung auf eins normiert. Um die Intensität der WHITE LINE zu bestimmen, werden die experimentellen Daten mit pseudo-VOIGT- (WHITE LINE-Bereich), GAUSS- (Bereich bei 18105 eV) und arctan-Funktionen (Kanten-Anstieg) gefittet. Dabei wird die arctan-Breite auf die natürliche Pu L_{III}-Breite festgesetzt [60].

Die EXAFS-Datenanalyse basiert auf einem Multiparameter-Fit ("Methode der kleinsten Quadrate"), welcher mit Hilfe der ATHENA- [156] und UWXAFS-Programmpakete [157] durchgeführt wurde. Der Wert für E_0 wurde anhand der WHITE LINE-Peaks in den XAFS-Spektren festgesetzt. Die metrischen Parameter (Abstände der Nachbaratome R_i , EXAFS DEBYE-WALLER-Faktoren σ_i^2 und Koordinationszahlen N_i) wurden unter Einsatz des *feffit*-codes (v2.98) bestimmt. Der Amplituden-Reduktionsfaktor S_0^2 wurde auf den Wert 1,0 fixiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden XAFS-Messungen in Pu(V)-Lösungen durchgeführt, um über das Auffinden von Pu-Pu-Rückstreusignalen die Entstehung von polymeren und kolloidalen Pu(IV)-Spezies zu detektieren (Abschnitt 6).

3.7 pH-Messung

pH-Messungen wurden mit einem konventionellen Glas-Kombinationselektroden pH-Meter (von Ross, Orion, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) durchgeführt. Kalibriert wurde dieses mit entsprechenden Pufferlösungen über pH 1-11.

4. Untersuchungen von Komplexen von Lanthaniden mit den BTP und BTBP Extraktionsliganden

4.1 Einfluss des Lösungsmittels auf die Spezies- verteilung von Ln-BTP-Komplexen: ESI-MS Messungen direkt in Octanol.

Zusammenfassung von [158]

Die Selektivität der zur Abtrennung dreiwertiger Actiniden von den Lanthaniden eingesetzten BTP-Liganden ist nach wie vor nicht vollständig verstanden. Auch wenn BTP-Liganden gegenüber den BTBP-Liganden Nachteile bezüglich ihrer Stabilität aufweisen, sind es gut geeignete Molkeütle, um der Selektivität von Liganden mit unterschiedlichen Methoden nachzugehen, um Rückschlüsse für die Synthese neuer selektiver Liganden ziehen zu können.

In Extraktionsexperimenten wurde festgestellt, dass Ln(III) und An(III) von BTP als $[M(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)_3]$ -Komplexe extrahiert werden. Die Verteilungskoeffizienten für die Extraktion in die organische Phase unterscheiden sich nicht nur für An(III) und Ln(III), sondern auch unter den verschiedenen Lanthaniden. Werden die leichten Lanthaniden relativ schlecht in die organische Phase überführt, so, zeigt der *D*-Wert ein Maximum für die Extraktion von Ho. In den in der Literatur gefundenen ESI-MS Untersuchungen [121–123], welche im Wasser/Methanol-System durchgeführt wurden, schlugen sich diese Unterschiede jedoch nicht in der Speziesverteilung der detektierten Komplexe nieder.

Es wurden ausschließlich Ln-BTP 1:3-Komplexe detektiert, selbst wenn nur zwei Äquivalente BTP zugegen waren. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Komplexstabi-

täten der $[\text{Ln}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)_n]^{(3-n)+}$ -Komplexe von La zu Lu um vier Größenordnungen zunahm. In der vorliegenden Veröffentlichung konnte nachgewiesen werden, dass die Auswahl des Lösungsmittels für die ESI-MS Experimente drastische Unterschiede in den relativen Anteilen der Komplexe mit unterschiedlicher Ligandenanzahl mit sich brachte.

Die Kettenlänge der eingesetzten Alkohole wurde systematisch verlängert, um sich dem zur Extraktion eingesetzten Lösungsmittel Octanol anzunähern. Wurden bei Messungen im Wasser/Methanol-System noch ausschließlich $\text{Eu}(\text{BTP})_3$ -Komplexe gebildet, traten bei zunehmender Alkylkettenlänge der Alkohole zunächst anteilig und im Falle von Hexanol und Octanol dominierend $\text{Eu}(\text{BTP})_2$ -Komplexe detektiert. Nachdem der drastische Effekt des Lösungsmittels auf die Speziesverteilung festgestellt wurde, wurden die Untersuchungen in Octanol auf verschiedene Lanthaniden ausgeweitet, um diese auf etwaiges unterschiedliches Verhalten hin zu untersuchen.

Dabei wurde festgestellt, dass der Anteil der Ln-BTP 1:3-Komplexe in Lösung von leichten zu schweren Lanthaniden hin zunimmt. Dieser Trend deckt sich mit den Trends bei den D -Werten der Extraktion: Je größer der Anteil der 1:3-Komplexe in Lösung ist, desto besser wird das entsprechende Lanthanid in die organische Phase überführt.

Des Weiteren gaben die ESI-Spektren einen Hinweis auf den erhöhten hydrophoben Charakter der 1:3-Komplexe. Das eingesetzte Octanol hat Wasser in einer Konzentration von etwa 20 mmol/L enthalten und darüber hinaus lagern sich beim ESI-Prozess auf dem Weg ins Massenspektrometer Wassermoleküle aus der Raumluft an die geladenen Tröpfchen an. Durch den Erhalt einer kleinen Solvenshülle zeigen sich in den ESI-Spektren für jede Spezies Peak-Cluster, mit einer Verteilung über die in der Solvenshülle vorhandenen Wassermoleküle $[\text{Ln}(\text{BTP})_m(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_p]^{(3-n)+}$ (mit $p = 0 - 10$).

Alle in den Spektren detektierten Spezies weisen, mit Ausnahme der 1:3-Komplexe $[\text{Ln}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ eine Wasseranlagerung auf. Die erwähnten 1:3-Komplexe scheinen einen größeren hydrophoben Charakter zu haben. Dieser größere hydrophobe Charakter ist offenbar verantwortlich für die begünstigte Extraktion der 1:3-Komplexe in die organische Phase.

Mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ESI-MS Untersuchungen des Komplexierungsverhaltens von Extraktionsliganden in dem jeweiligen organischen Medium ohne weitere, die Speziesverteilung verändernde, Verdünnung in anderen Solventien durchgeführt werden sollten.

Direct nano ESI time-of-flight mass spectrometric investigations on lanthanide BTP complexes in the extraction-relevant diluent 1-octanol

Michael Steppert,^{*a} Clemens Walther,^a Andreas Geist^a and Thomas Fanghänel^b

Received (in Montpellier, France) 28th July 2009, Accepted 31st August 2009

First published as an Advance Article on the web 25th September 2009

DOI: 10.1039/b9nj00371a

The present work focuses on investigations of a highly selective ligand for Am(III)/Ln(III) separation: bis triazinyl pyridine (BTP). By means of nano electrospray mass spectrometry, complex formation of BTP with selected elements of the lanthanide series is investigated. We show that the diluent drastically influences complex speciation. Measurements obtained in the extraction relevant diluent 1 octanol show the occurrence of Ln(BTP)_i (i = 1–3) species in different relative abundances, depending on the lanthanide used. Here, the relative abundances of the Ln(BTP)₃ complexes correlate with the distribution ratios for extraction to the organic phase of the respective lanthanide.

1. Introduction

The concept of partitioning and transmutation (P&T) aims at reducing the long term radiotoxicity of spent nuclear fuels via the separation of the long lived actinides, converting them into short lived or stable nuclides with the help of fission reactions. One of the key steps in this P&T strategy is the separation of the trivalent actinides Am(III) and Cm(III), which have similar chemical properties, from the lanthanides. Some lanthanide nuclides have large neutron capture cross sections and could lower the transmutation efficiency drastically.¹ Alkylated bis triazinyl pyridines (BTPs, e.g. see Fig. 1) have been developed for this important separation step.^{2,3} These molecules are able to extract the trivalent actinides Am(III) and Cm(III) selectively over fission lanthanides from 1 M nitric acid into an organic phase containing 1 octanol and 40 mM *n* Pr BTP in kerosene/1 octanol.^{4–6} Fig. 2 shows the different distribution ratios of the trivalent actinides Am(III) and Cm(III), and the lanthanides for extraction. Besides good extracting properties, BTPs have the advantage of only consisting of carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen atoms (“CHON” principle), making them combustible into gaseous products.⁷ The high selectivity of tridentate BTP ligands towards the extraction of the trivalent actinides is not yet understood completely. Meanwhile, a different ligand, BTBP (alkylated bis triazinyl bipyridine), is considered the reference molecule for Ln/An separation.^{8–10} Nevertheless, BTPs are still useful for gaining a fundamental understanding of extraction selectivity. The developing of distribution ratio values through the lanthanide series (Fig. 2) is comparable to those of the newer BTBP ligands.¹¹ The pyridine and triazinyl nitrogen atoms in the 2 position act as donor atoms.¹² Slope analysis of the extraction experiments showed that at high BTP concentrations, trivalent actinides and lanthanides are complexed by three

BTPs.³ The complexation of Cm(III) and Eu(III) by *n* propyl BTP was compared by EXAFS, time resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and quantum chemical methods.¹³ The EXAFS results indicated similar Cm N and Eu N bond lengths in these complexes. Quantum chemical calculations on this system agreed with this finding. The Cm/Eu(BTP)₃ complexes have a tri capped trigonal prismatic structure with planar BTP ligands. These results show that the origin of the selective extraction of trivalent actinides Am(III) and Cm(III) over Ln(III) does not lie in differences in coordination number or bond length. The TRLFS investigations showed that the formation of the Cm(BTP)₃ complex begins at a lower BTP concentration than for the respective Eu complex. This points to the different thermodynamic stabilities of these complexes. Iveson *et al.* obtained similar results for the complexation of U(III) and Ce(III) with methyl BTP in ref. 14. NMR titrations showed that U(BTP)₃ complexes formed even with sub stoichiometric amounts of BTP; in contrast, Ce formed Ce(BTP)₂ complexes under these conditions. X Ray crystallography results^{14,15} revealed similar structures for the U and Ce BTP complexes, but with shorter U N than Ce N bond lengths. The shorter U N bond length was discussed in terms of the higher degree of covalency of the U N bond and the π donor ability of U(III).^{16,17}

The interaction of different BTP ligands with trivalent lanthanides has been studied before by ESI mass spectrometry, but in contrast to the present work, a nitric acid/methanol mixture was used as the solvent.^{18,19} The exclusive formation of 3 : 1 complexes ((Ln(BTP)₃(NO₃)_n)^{(3–n)+} (n = 0, 1)) was detected. The occurrence of Ln(BTP)₂ complexes in these spectra was traced back to fragmentation reactions within the ESI process. The calculated stability constants for the 3 : 1 complexes of La and the lanthanides increased by about

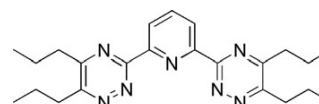


Fig. 1 2,6-Di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (*n*-propyl-BTP).

^a Institute for Nuclear Waste Disposal, Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany.
E-mail: michael.steppert@ine.fzk.de

^b Institute for Transuranium Elements, European Commission, Joint Research Center, 76125 Karlsruhe, Germany

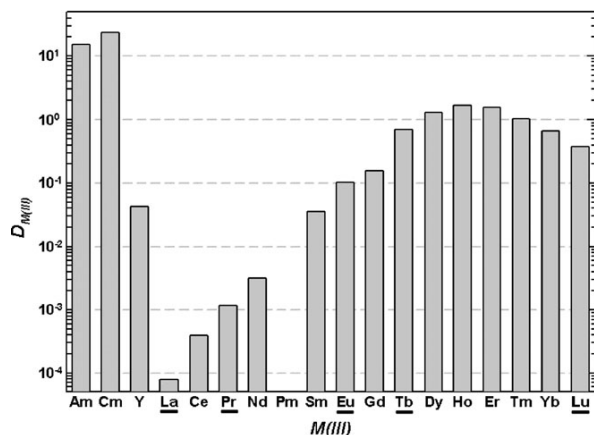


Fig. 2 Distribution ratios for lanthanide extraction to the organic phase with a BTP ligand (aqueous phase: 1 M HNO₃, organic phase: 40 mM *n*-Pr-BTP in kerosene/1-octanol). The highlighted lanthanides are the subject of the presented investigations.

four orders of magnitude from La to Lu. The investigations were corroborated by TRLFS measurements to confirm the stability constant of the Eu(*i* Pr BTP)₃ complex.²⁰

In extraction experiments, different diluents showed an effect on complex speciation.^{10,21,22} While Colette *et al.*^{18,19} restricted their investigations to the solvent nitric acid/methanol, the present work aims at determining whether the interaction of BTPs with lanthanides could be studied directly in organic solution (*i.e.* in the extraction relevant diluent 1 octanol) by means of nano electrospray mass spectrometry. Furthermore, these measurements should provide a better understanding of the different extraction behaviour of the lanthanides depicted in Fig. 2. We have found that it is not only possible to perform ESI measurements in 1 octanol, but that, as expected, the diluent strongly influences the complexes detected by ESI MS.

2. Experimental

2.1 Sample preparation

n Propyl BTP was synthesised as described in ref. 2. All BTP solutions were freshly prepared before measurements since BTP is stable in solution for only a few days.

2.1.1 Investigations on the influence of the solvent on complex speciation. For the nitric acid/methanol and nitric acid/propanol measurements, Eu(NO₃)₃·6H₂O (Sigma Aldrich) stock solutions with [Eu] = 10⁻⁴ M were prepared in nitric acid at pH 4.3. *n* Propyl BTP stock solutions (2 × 10⁻⁴ M) were prepared by dissolution of appropriate amounts of the ligand in methanol (Sigma Aldrich) and 1 propanol (Sigma Aldrich), respectively. For the nano ESI measurements 1 : 1 v/v stock solutions were prepared, resulting in [Eu] = 5 × 10⁻⁵ M and [BTP] = 10⁻⁴ M. The investigations in the 1 hexanol and 1 octanol systems were carried out using the same concentrations as for Eu and the extraction ligand by following the aforementioned procedure, except for diluting the Eu(NO₃)₃·6H₂O directly in the respective alcohol.

2.1.2 Investigations on the complex speciation of selected lanthanides. BTP stock solutions (10⁻³ M) were prepared by dissolving appropriate amounts of *n* propyl BTP in 1 octanol (Sigma Aldrich, ≥ 99,5%). Ln(III) (Ln = La, Pr, Eu, Tb and Lu) stock solutions (10⁻⁴ M) were produced by dissolving a weighed amount of Ln(NO₃)₃·*n*H₂O (*n* = 5 or 6) in 1 octanol (Sigma Aldrich).

Solutions for the nano ESI TOF MS measurements (0.25 ml) were prepared by mixing appropriate volumes of the stock solutions and 1 octanol, resulting in [Ln] = 5 × 10⁻⁵ M. Measurements were performed on samples of two different ligand to metal ratios. A ligand to metal ratio of 2 : 1 was applied to check if the exclusive formation of 3 : 1 complexes, found in the water/methanol system (even with sub stoichiometric BTP concentrations),¹⁸ also occurs in 1 octanol. A higher BTP concentration (ligand to metal ratio 10 : 1) was used to approach the conditions of the extraction process.

2.2 Electrospray mass spectrometer

The electrospray ionisation method was developed by Dole *et al.*²³ and is coupled to mass spectrometry, which is broadly applied to investigate macromolecules.^{24–26} Being a very soft ionisation method, it is also used to analyse the hydrolysis products of metal salts, for instance of Fe³⁺ and Al³⁺ ions,^{27–30} and of Zr(IV),³¹ Th(IV)³² and Pu(IV).³³

The ALBATROS ESI TOF mass spectrometer was built by Bergmann *et al.*^{34–37} The home made nanospray ion source was equipped with spray capillaries with an inner tip diameter of 1 μm from Proxeon (Odense, Denmark). These were filled with a 10 μl sample solution. A voltage of 2100 V was connected to the spray capillaries to generate the electrospray, and a static nitrogen pressure of <0.5 bar was applied to the end of the capillary. The sample flow rate was approximately 15 nl min⁻¹. The voltage between the orifice and skimmer was kept at 42 V. Nitrogen at flow rates of *ca.* 0.5 l min⁻¹ was used as the gas curtain. The charged droplets were injected orthogonally into the TOF mass spectrometer after they had passed through differential pumping stages. The device was operated in positive ion mode.

Mass resolutions of up to $m/\Delta m = 26\,000$ are possible. In the present studies, the typical settings allowed $m/\Delta m = 12\,000$.

3. Results

TOF spectra are plotted on a logarithmic scale to facilitate the visualisation of minor species and of the isotopic patterns. Due to the natural isotope distributions of Eu (¹⁵¹Eu, 47.82%, ¹⁵³Eu, 52.18%), C (¹²C, 98.89%, ¹³C, 1.11%), N (¹⁴N, 99.63%, ¹⁵N, 0.37%) and O (¹⁶O, 99.76%, ¹⁸O, 0.20%), the peaks of the respective complexes are split into so called isotopic patterns. These patterns act as a fingerprint for the particular detected species. The natural abundances of some of the mentioned isotopes are relatively small, but nevertheless the abundance of ¹³C (1.11%) gives rise to a significant pattern, since one BTP molecule consists of 27 carbon atoms, which increases the probability of finding one ¹³C to about 30%.

In order to prove the low invasiveness of the nano ESI approach, the previous measurements in the water/methanol

Table 1 Nano-ESI TOF MS measurements of $[\text{Eu}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ with the ligand-to-metal ratios of 2 : 1 in nitric acid/methanol, nitric acid/propanol (both pH 4.6), 1-hexanol and 1-octanol. The detected complexes and their relative abundances are normalised to 100%

	$\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (%)	$\text{HNO}_3/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (%)	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ (%)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ (%)
$[\text{Eu}(\text{BTP})(\text{NO}_3)_2]^+$		40.0	2.2	3.1
$[\text{Eu}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$			94.2	5.8
$[\text{Eu}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)_2]^+$				88.4
$[\text{Eu}(\text{BTP})_3]^{3+}$	16.8	17.0		
$[\text{Eu}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$	83.2	43.0	3.6	2.7

system were repeated. In agreement,¹⁹ the exclusive formation of $[\text{Ln}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ and $[\text{Ln}(\text{BTP})_3]^{3+}$ complexes, even at sub stoichiometric BTP concentrations, was confirmed. Although the mass spectrometer allows the detection of minor species suppressed by a factor of approximately 200, no fragmentation products, such as 2 : 1 complexes, were found, delivering the required proof of low invasiveness. We systematically extended the chain length of the alcohols from methanol, through 2 propanol and 1 hexanol, to 1 octanol. Table 1 shows the relative abundances of the detected Eu BTP complexes in the different solution systems ($[\text{Eu}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, ligand to metal ratio 2 : 1; if nitric acid was used, the pH of the $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stock solutions was adjusted to 4.3). This approach shows a strong influence of the diluent on complex speciation.

The measurements in HNO_3 /propanol show the following: besides the $[\text{Eu}(\text{BTP})_3]^{3+}$ ($m/z = 455.5 \text{ u/e}$, 17.0%) and $[\text{Eu}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ complexes ($m/z = 714.3 \text{ u/e}$, 43.0%), a considerable amount of $[\text{Eu}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})]^{2+}$ ($m/z = 542.2 \text{ u/e}$, 40.0%) complex was found. Due to the soft ionisation method and the high relative abundance of the 2 : 1 complexes, it is unlikely that these are fragmentation products.

Besides the complexes listed in Table 1, two fold charged dimeric species of the $[\text{Ln}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ and $[\text{Ln}(\text{BTP})(\text{NO}_3)_2]^+$ complexes (*i.e.* $[\text{Ln}_2(\text{BTP})_4(\text{NO}_3)_4]^{2+}$ and $[\text{Ln}_2(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)_4]^{2+}$) were observed in the measurements in 1 hexanol and 1 octanol. The abundances of these dimers are weighted to the number of lanthanide atoms and are listed separately in Table 2.

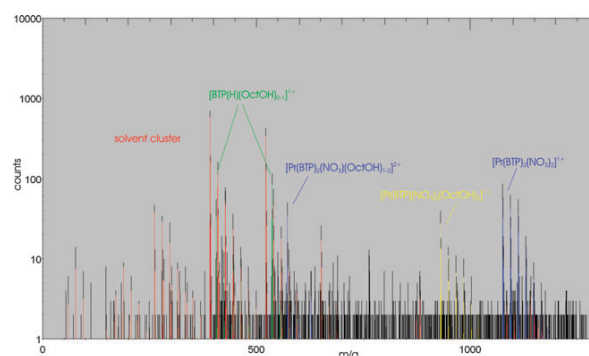
Fig. 3 shows the spectrum of a solution with $[\text{Pr}] = 10^{-5} \text{ M}$ and $[\text{BTP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ in 1 octanol. The measured data are plotted in black, while the calculated fits are plotted in colour. The dominating species is the $[\text{Pr}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ complex ($m/q = 1075.4 \text{ u/e}$, 44.2%; blue), overlapped by dimeric complex $[\text{Pr}_2(\text{BTP})_4(\text{NO}_3)_4]^{2+}$ ($m/q = 1075.4 \text{ u/e}$, 22.5%; red). Two fold charged species (dimers) are identified from the reduced distance between the isotope peaks. From the abundances of the two fold charged dimers with an odd number of water molecules, which do not interfere with the singly charged monomers, the contribution of the overlapping dimers to the peaks of the monomer can be estimated by optimising all the ratios simultaneously (see Fig. 4 for the measurement of $[\text{Pr}] = 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{BTP}] = 10^{-4} \text{ M}$).³² Besides the 2 : 1 complex, even a 1 : 1 complex can be identified, namely $[\text{Pr}(\text{BTP})(\text{NO}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})_2]^+$ ($m/q = 930.4 \text{ u/e}$, 13.1%; yellow); $[\text{Pr}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ ($m/q = 710.3 \text{ u/e}$) was not detected. Free ligand species $[\text{BTP}(\text{H})]^+$ ($m/q = 406.3 \text{ u/e}$; green) and $[\text{BTP}(\text{Na})]^+$ ($m/q = 428.2 \text{ u/e}$; green) with both water and 1 octanol adducts were detected.

The spectrum of the analogous Tb measurement is plotted in Fig. 5. In contrast to the case of Pr, the 3 : 1 complex ($[\text{Tb}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$, $m/q = 718.3 \text{ u/e}$, 17.8%; magenta) was found in significant quantities. Therefore, the formation of the 2 : 1 complex ($[\text{Tb}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)_2]^+$, $m/q = 1093.4 \text{ u/e}$, 39.7%; blue) still seems to be favoured. The overlapping dimeric complex plays only a subordinate role ($m/q = 1093.4 \text{ u/e}$, 2.9%; red).

All of the detected Ln BTP complexes from the ESI MS measurements of solutions containing $[\text{Ln}] = 10^{-5} \text{ M}$ and $[\text{BTP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ are summarised in Table 2(a). The relative abundances are normalised to 100% with respect to the total amount of detected Ln BTP complexes. The difference in behaviour of the respective lanthanides is obvious. The fraction of 3 : 1 complexes continuously increases from La (0%) to Lu (24.2%) (Fig. 6). Most detected species remain in a solvation shell, consisting of some water and/or 1 octanol molecules. The occurrence of the water molecules might be due to the relatively high solubility of water in 1 octanol and the additional uptake of water from the air during the ESI process under ambient conditions. However, the presence of such a solvation shell shows the soft (*i.e.* low declustering) conditions of the measurement process.

Measurements were also performed with an excess of BTP (for the detected complexes see Table 2(b)). The excess BTP causes a general increase in the fraction of 3 : 1 complexes, whereas 1 : 1 complexes are almost completely absent. The general trend, however, of the increasing abundance of 3 : 1 complexes observed from La through to Lu is unaffected and remains clearly visible.

The high abundance of protonated BTP in the spectra does not reflect the fraction of protonated BTP in the octanolic

**Fig. 3** The mass spectrum of an octanolic solution of $[\text{Pr}] = 10^{-5} \text{ M}$ and $[\text{BTP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$.

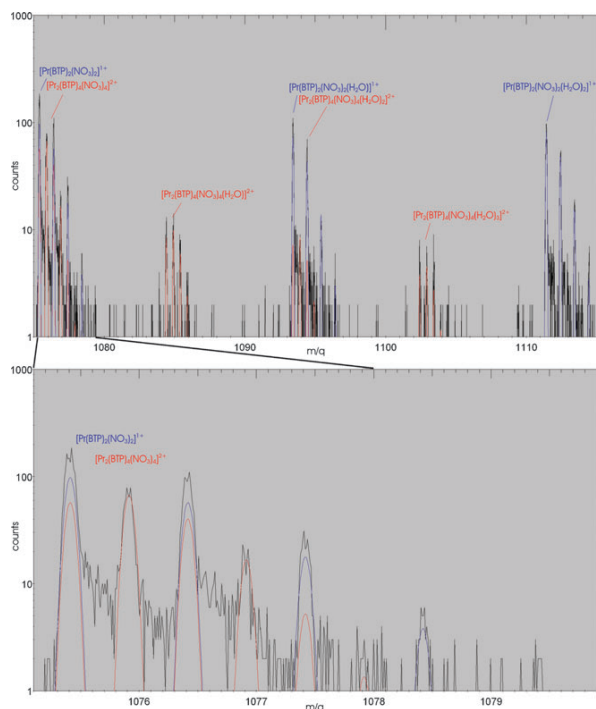


Fig. 4 A portion of the mass spectrum of an octanolic solution of $[\text{Pr}]$ 10^{-5} M and $[\text{BTP}]$ 10^{-4} M. Top: The region of m/q 1075–1118 u/e shows that dimeric molecules with odd numbers of waters do not interfere with the singly-charged monomers. Bottom: The isotopic distribution of $[\text{Pr}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ (blue) and $[\text{Pr}_2(\text{BTP})_4(\text{NO}_3)_4]^{2+}$ (red); these can be clearly separated due to their different charges. The isotopic pattern (resulting from the carbon, nitrogen and oxygen isotopes) act as a fingerprint of the respective species. Their theoretical distributions (blue and red) agree with the measured spectrum. Note that the overlapping theoretical fits have to be added to describe the peak.

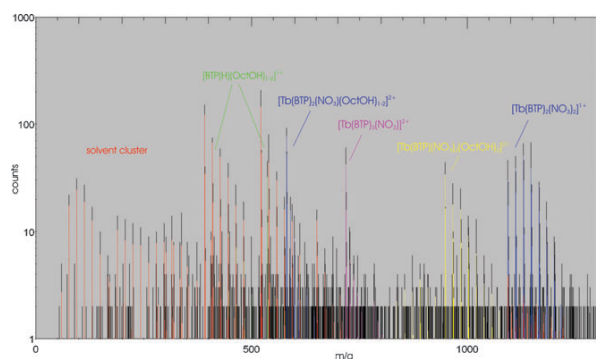


Fig. 5 The mass spectrum of an octanolic solution of $[\text{Tb}]$ 10^{-5} M and $[\text{BTP}]$ 2×10^{-5} M.

solution. As we conducted our measurements in positive ion mode, there is proton input to the solutions during measurements. The low concentration of protons in 1 octanol should not be able to produce as high a $\text{BTP}(\text{H})^+$ signal as we found in our measurements.

4. Discussion

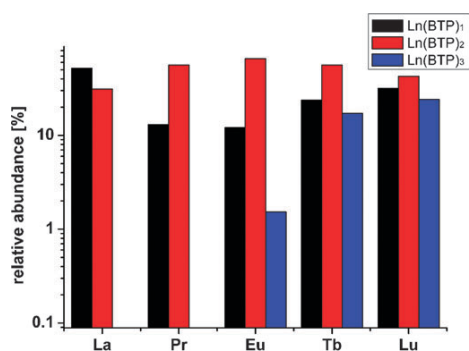
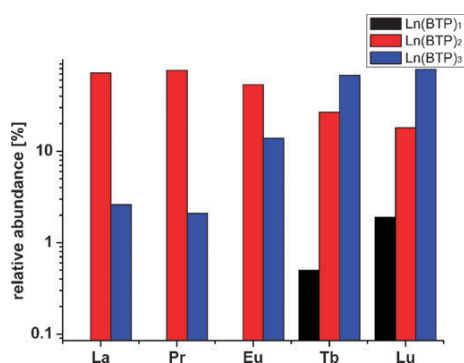
The influence of the diluent on the formation of the complexes is striking. Diluent effects on the distribution ratios for the extraction of lanthanides and actinides have been reported before.^{10,21,22} The exclusive formation of 3 : 1 complexes obtained in the nitric acid/methanol system could not be observed when alcohols with longer chain lengths were applied. This finding confirmed our assumption that measurements must be performed directly in the extraction relevant diluent 1 octanol, avoiding the dilution of the octanolic solutions in standard solvents for ESI investigations. In those measurements, 2 : 1, and even 1 : 1, complexes were detected. Three fold positive charged 3 : 1 complexes ($[\text{Ln}(\text{BTP})_3]^{3+}$) were not detected. The relative abundances of the $\text{Ln}(\text{BTP})_3$ complexes (dimers excluded) shown in Fig. 6 correlate with the distribution ratios for extraction to the organic phase depicted in Fig. 2. The more a 3 : 1 complex is formed, the better the metal ion can be shielded by the hydrophobic moieties of the ligands. This results in better extraction to the organic phase. Comparative TRLFS studies of Eu and Cm with BTP showed that the exclusive formation of $\text{Cm}(\text{BTP})_3$ can be observed at a much lower excess of BTP ligand than that of $\text{Eu}(\text{BTP})_3$.^{13,15} Similar results were obtained by X ray diffraction studies of the BTP ligand with the whole lanthanide series, where 3 : 1 complexes were only observed for the relatively small lanthanides.^{38,39} The authors deduce that the extraction properties of the BTP ligands are connected with the ability to form 3 : 1 complexes with the respective metal ion. We find that, compared to $[\text{Ln}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ complexes, lanthanide BTP complexes with lower BTP ratios have a bigger water shell. This reflects their poorer extraction ability due to the reduced hydrophobic character of those complexes.

In the second measurement series concerning the selected five lanthanides, the concentration of the BTP ligand was increased to 10 equivalents. This is an additional step towards extraction relevant conditions, where ligand concentrations of several 10 mM are used. Obeying the law of mass action, the abundances of the 3 : 1 complexes increase in general. Only Tb and Lu form 1 : 1 complexes in detectable quantities. The higher abundance of the 1 : 1 complex for Lu compared to Tb might explain the lower distribution ratio for extraction to the organic phase (compare in Fig. 2). Fig. 7 displays the relative abundances of the Ln BTP complexes (summarised in Table 2), disregarding the dimers. The trend in the relative abundances of the 3 : 1 complexes agrees with the results obtained for the first measurement series. Even with an excess of ligand, the formation of the 3 : 1 complex is not favoured for La, Pr and Eu.

For both measurement series, the abundance of the dimers decreases with decreasing ionic radius; lighter lanthanides are known to form dimeric complexes.⁴⁰ For lanthanum and the lanthanides Pr through to Tb, the decreasing ionic radius causes an increasing binding attraction due to steric factors and a stabilisation of the 3 : 1 complex. Further contraction of the ions from Tb through to Lu leads to a steric misfit of the small cations. The steric factors become clear in a comparison

Table 2 Nano-ESI TOF MS measurements of [Eu] 10^{-5} M with ligand-to-metal ratios of (a) 2 : 1 and (b) 10 : 1 in 1-octanol. The detected complexes and their relative abundances are normalised to 100% and weighted to the number of Ln atoms per complex

(a) Ligand-to-metal ratio 2 : 1												
	$[\text{Ln}(\text{BTP})(\text{NO}_3)_2]^+$		$[\text{Ln}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$		$[\text{Ln}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)_2]^+$		$[\text{Ln}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$		$[\text{Ln}_2(\text{BTP})_4(\text{NO}_3)_4]^{2+}$		$[\text{Ln}_2(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)_4]^{2+}$	
	<i>m/q</i>	%	<i>m/q</i>	%	<i>m/q</i>	%	<i>m/q</i>	%	<i>m/q</i>	%	<i>m/q</i>	%
La	928.4	51.9	570.7	9.9	1073.4	21.1	708.3		1073.4	17.1		
Pr	930.4	13.1	571.8	12.0	1075.4	44.2	709.3		1075.4	22.5	872.8	8.2
Eu	941.4	12.2	576.8	15.1	1085.4	50.7	715.3	1.5	1085.4	17.7	882.8	2.8
Tb	948.4	23.7	580.8	18.8	1093.4	38.2	718.3	17.8	1093.4	2.9		
Lu	964.5	31.8	588.8	34.4	1109.4	8.9	726.3	24.2	1109.4	1.2		
(b) Ligand-to-metal ratio 10 : 1												
	$[\text{Ln}(\text{BTP})(\text{NO}_3)_2]^+$		$[\text{Ln}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$		$[\text{Ln}(\text{BTP})_2(\text{NO}_3)_2]^+$		$[\text{Ln}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$		$[\text{Ln}_2(\text{BTP})_4(\text{NO}_3)_2]^{2+}$			
	<i>m/q</i>	%	<i>m/q</i>	%	<i>m/q</i>	%	<i>m/q</i>	%	<i>m/q</i>	%		
La	928.4		570.7	16.8	1073.4	55.0	708.3	2.6	1073.4	25.6		
Pr	930.4		571.8	1.5	1075.4	75.2	709.3	2.1	1075.4	21.2		
Eu	941.4		576.8	3.9	1085.4	49.6	714.3	13.9	1085.4	32.6		
Tb	948.4	0.6	580.8	3.9	1093.4	26.5	718.3	63.8	1093.4	5.2		
Lu	964.5	1.9	588.8	11.8	1109.4	6.3	726.3	78.6	1109.4	1.4		

**Fig. 6** The relative abundances of the Ln(BTP)₁₋₃ complexes detected in lanthanide nitrate/BTP solutions in 1-octanol (ligand-to-metal ratio 2 : 1) normalised to 100%.**Fig. 7** The relative abundances of the Ln(BTP)₁₋₃ complexes detected in lanthanide nitrate/BTP solutions in 1-octanol (ligand-to-metal ratio 10 : 1) normalised to 100%.

between BTP and BPP ligands (BPP = 2,6 bis(5 alkyl 4*H* pyrazol 3 yl)pyridine). Due to the wider nitrogen cavity of BPP ligands, the maximum value for $D_{M(III)}$ is found for Nd (Ho for BTP; see Fig. 2).⁴¹

5. Conclusions

We have shown that nano ESI MS investigations on the complexation behaviour of lanthanides with BTP is possible directly in extraction relevant diluents. These measurements show that the diluent influences the formation of the complexes drastically; this means that the measurements must be performed in the diluent to be studied without further dilution. The results of our measurements reflect the extraction behaviour of the lanthanides: the high abundance of the 2 : 1 complexes and the appearance of 1 : 1 complexes for all lanthanides points to the selectivity of extraction of Am(III) and Cm(III) over the lanthanides with BTP ligands. The ability to form 3 : 1 complexes correlates with their stability in the organic phase due to hydrophobic shielding of the metal ions by the ligand; these complexes are extraction relevant.^{13,15,39} The 2 : 1 and 1 : 1 complexes attach more water molecules in the ESI process, which is evidence for the lower hydrophobic character of these complexes. Their appearance result in lower distribution ratios for extractions.

References

- Actinide and fission product partitioning and transmutation, status and assessment report, OECD Nuclear Energy Agency technical report, 1999.
- Z. Kolarik, U. Müllich and F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1999, **17**, 23–32.
- Z. Kolarik, U. Müllich and F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1999, **17**, 1155–1170.
- R. Malmbeck, O. Courson, G. Pagliosa, K. Römer, B. Sätmark, J.-P. Glatz and P. Baron, *Radiochim. Acta*, 2000, **88**, 865.
- C. Madic, M. J. Hudson, J. O. Liljezin, J. P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik and R. Odoj, *New Partitioning Techniques for Minor Actinides*, European Commission, Technical Report EUR 19149, 2000.
- C. Madic, R. Testard, M. J. Hudson, J. O. Liljezin, B. Christiansen, M. Ferrando, A. Facchini, A. Geist, G. Modolo, A. G. Espartero and J. De Mendoza, *PARTNEW: New Solvent Extraction Processes for Minor Actinides*, Commissariat à l'Énergie Atomique, Technical Report CEA-R-6066, 2004.

- 7 C. Madic and M. J. Hudson, *High-Level Liquid Waste Partitioning by Means of Completely Incinerable Extractants*, European Commission, Technical Report EUR 18038, 1998.
- 8 J. S. M. R. Foreman, M. J. Hudson, A. Geist, C. Madic and M. Weigl, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2005, **23**, 645–662.
- 9 T. Retegan, C. Ekberg, I. Dubois, A. Fermvik, G. Skarnemark and T. J. Wass, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2007, **25**, 417–431.
- 10 M. Nilsson, S. Andersson, F. Drouet, C. Ekberg, M. Foreman, M. Hudson, J.-O. Liljenzin, D. Magnusson and G. Skarnemark, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2006, **24**, 299–318.
- 11 A. Geist, C. Hill, G. Modolo, M. R. St. J. Foreman, M. Weigl, K. Gompper, M. J. Hudson and C. Madic, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2006, **24**, 463–483.
- 12 J. C. Berthet, Y. Miquel, P. B. Iveson, M. Nierlich, P. Thuery, C. Madic and M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3265–3272.
- 13 M. A. Denecke, A. Rossberg, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig and A. Geist, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8418–8425.
- 14 P. B. Iveson, M. Rivière, M. Nierlich, P. Thuéry, M. Ephritikhine, D. Guillauneux and C. Madic, *Chem. Commun.*, 2001, 1512–1513.
- 15 M. A. Denecke, P. J. Panak, F. Burdet, M. Weigl, A. Geist, R. Klenze, M. Mazzanti and K. Gompper, *C. R. Chim.*, 2007, **10**, 872–882.
- 16 N. Kaltsoyannis and P. Scott, *Chem. Commun.*, 1998, 1665–1666.
- 17 M. del Mar Conejo, J. S. Parry, E. Carmona, M. Schultz, J. G. Brennann, S. M. Beshouri, R. A. Andersen, R. D. Rogers, S. Coles and M. B. Hursthouse, *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**, 3000–3009.
- 18 S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote and C. Moulin, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 7031–7041.
- 19 S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote and C. Moulin, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2215–2226.
- 20 S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote and C. Moulin, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6745–6751.
- 21 G. W. Mason, A. F. Bollmeier and D. F. Peppard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, **29**, 1103–1112.
- 22 T. Retegan, C. Ekberg, A. Fermvik and G. Skarnemark, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2007, 0985-NN14-05.
- 23 M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson and M. A. Alice, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 2240–2249.
- 24 R. B. Cole, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 1st edn, 1997.
- 25 C. A. Schalley, *Top. Curr. Chem.*, 2003, **225**, 266.
- 26 *Applied Electrospray Mass Spectrometry*, ed. B. N. Pramanik and A. K. Ganguly and M. L. Gross, Marcel Dekker, New York, 2002.
- 27 A. Sarpola, V. Hietapelto, J. Jalonen, J. Jokela, R. S. Laitinen and J. Ramo, *J. Mass Spectrom.*, 2004, **39**, 1209–1218.
- 28 A. Sarpola, V. Hietapelto, J. Jalonen, J. Jokela and R. S. Laitinen, *J. Mass Spectrom.*, 2004, **39**, 423–430.
- 29 A. T. Sarpola, V. K. Hietapelto, J. E. Jalonen, J. Jokela and J. H. Ramo, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2006, **86**, 1007–1018.
- 30 A. T. Sarpola, J. J. Saukkoriipi, V. K. Hietapelto, J. E. Jalonen, J. T. Jokela, P. H. Joensuu, K. E. Laasonen and J. H. Rämö, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 377–388.
- 31 C. Walther, J. Rothe, M. Fuss, S. Büchner, S. Koltsov and T. Bergmann, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **388**, 409–431.
- 32 C. Walther, M. Fuss and S. Büchner, *Radiochim. Acta*, 2008, **96**, 411–425.
- 33 C. Walther, J. Rothe, B. Brendebach, M. Fuss, M. Altmaier, C. Marquardt, S. Büchner, H.-R. Cho and J.-I. Yun, *Radiochim. Acta*, 2009, **97**, 199–207.
- 34 T. Bergmann, T. P. Martin and H. Schaber, *Rev. Sci. Instrum.*, 1989, **60**, 792–793.
- 35 T. Bergmann, T. P. Martin and H. Schaber, *Rev. Sci. Instrum.*, 1989, **60**, 347–349.
- 36 T. Bergmann, H. Goehlich, T. P. Martin, H. Schaber and G. Malegiannakis, *Rev. Sci. Instrum.*, 1990, **61**, 2585–2591.
- 37 T. Bergmann, T. P. Martin and H. Schaber, *Rev. Sci. Instrum.*, 1990, **61**, 2592–2600.
- 38 M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic and M. L. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2711–2720.
- 39 M. G. B. Drew, D. Guillauneux, M. J. Hudson, P. B. Iveson, M. L. Russell and C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.*, 2001, **4**, 12–15.
- 40 M. G. B. Drew, D. Guillauneux, M. J. Hudson, P. B. Iveson and C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.*, 2001, **4**, 462–466.
- 41 A. Geist, unpublished results, 2009.

4.2 Koordinieren Nitratliganden in der ersten Koordinationssphäre von Eu-BTBP 1:2-Komplexen?

Zusammenfassung von [159]

CyMe₄-BTBP ist der aktuelle europäische Referenzligand zur selektiven Extraktion von An(III). Es gibt jedoch noch weitere BTBP-Liganden mit unterschiedlicher Seitenketten-Alkylierung. Alle BTBP-Liganden bilden in geeignetem Überschuss mit An(III) und Ln(III) 1:2-Komplexe. Da die Extraktion der dreiwertigen Actiniden aus stark salpetersaurer wäßriger Phase geschieht, ist es sehr wichtig den Einfluß der Nitratanionen auf die Komplexbildung zu beleuchten.

Im Rahmen der vorliegenden Veröffentlichung wurde der Frage nachgegangen, ob es in octanolischer Lösung in Eu-BTBP 1:2-Komplexen zu einer Koordination von Nitratliganden in der ersten Koordinationssphäre kommt. Dazu wurden die verschieden alkylierten *t*-Bu-C2-, C5- und CyMe₄-BTBP auf ihre Komplexbildung hin untersucht.

ESI MS Messungen von octanolischen Lösungen, die Eu(NO₃)₃ und C5-BTBP enthielten, zeigten, dass sich sowohl 1:1- als auch 1:2-Komplexe bilden. Wie die 1:3-Komplexe [Ln(BTP)₃(NO₃)²⁺ in den Untersuchungen mit den BTP-Liganden in Abschnitt 4.1, zeigt auch die [Eu(C5-BTBP)₂(NO₃)²⁺ keinerlei Anlagerung von Wassermolekülen. Der Komplex ist hydrophob, das Nitratanion scheint durch die Extraktionsliganden mit abgeschirmt zu sein. Im Vergleich dazu zeigt die detektierte [Eu(C5-BTBP)₂(NO₃)](NO₃)⁺-Spezies eine Wasserhülle. Dies ist ein erster Hinweis auf eine Nitratkoordination im Falle der 1:2-Komplexe, die sich mit C5-BTBP bilden. Jedoch ist eine Aussage allein beruhend auf diesem Befund zu unsicher; die ESI Messungen können keinen direkten Aufschluss über eine Koordination in der ersten Sphäre geben. Daher wurden die Untersuchungen auf weitere Techniken ausgeweitet.

In Titrationsexperimenten wurde mittels TRLFS die Anzahl der gebildeten Spezies und deren zugehörigen Lebensdauern bestimmt. Wurde Perchlorat als Gegenion eingesetzt, welches zu den nicht-koordinierenden Anionen gezählt wird, werden bei hohem Ligandenüberschuss für alle BTBP-Liganden, wie erwartet 1:2-Komplexe gebildet. Überraschenderweise unterschieden sich diese 1:2-Komplexe jedoch in ihren Fluoreszenzlebensdauern, welche Rückschlüsse über die Anzahl an das Eu(III) koordinierter Lösungsmittelmoleküle gibt. *t*-Bu-C2-BTBP bildet 1:2-Komplexe in denen zusätzlich ein Octanolmolekül koordiniert ist, C5-BTBP koordiniert formal zwischen 0-1 Octanolmoleküle, CyMe₄-BTBP koordiniert kein Solvensmolekül. Sterische Effekte scheinen das Koordinationsverhalten zu beeinflussen.

Im Nitrat-System wiesen alle 1:2-Komplexe eine Lebensdauer auf, die auf die Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen hindeuteten. Mit den Standard-TRLFS-Methoden ließ sich eine etwaige Nitratkoordination in den 1:2-Komplexen jedoch nicht direkt nachweisen. Hierzu wurde die vibronische Seitenbanden-Spektroskopie hinzugezogen. Neben den rein elektronischen Übergängen in den Fluoreszenzspektren,

können auch kleine, von Vibrationsübergängen der koordinierten Liganden herrührender Seitenbanden detektiert werden. Über strahlungslose Desaktivierung werden, im hier beschriebenen Fall, Niveaus von RAMAN-Übergängen der Nitrat-Liganden populiert. Dadurch entstehen Seitenbanden, die um die den Übergängen entsprechenden Wellenzahlenwert von den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Banden verschoben sind.

Zunächst wurden die Nitrat-Seitenbanden der ν_3 - und ν_5 -RAMAN-Übergänge (740 und 710 cm^{-1}) in $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - und $[\text{Eu}(\text{C}2\text{-BTBP})(\text{NO}_3)_3]$ -Kristallen aufgenommen. Diese Banden entstehen, wenn das Nitrat bidentat koordiniert ist und überlagern sich nur wenig mit den rein elektronischen Übergängen des Fluoreszenzspektrums. Somit eignen sie sich sehr gut zur direkten Detektion von Nitrat-Koordination. Koordiniert das Nitrat nur monodentat, so ändert sich die lokale Symmetrie und die beiden Banden fallen zu einer einzigen ν_4 -Bande zusammen (725 cm^{-1}). Eine Zuordnung der entsprechenden Banden konnte mittels RAMAN-Spektroskopie der Kristalle durchgeführt werden.

Der Seitenbandenbereich wurde auch in den Titrationsexperimenten mit den unterschiedlichen BTBP-Liganden aufgenommen. Hierbei wurde festgestellt, dass es in Octanol, im Gegensatz zur wässrigen Lösung, auch bei niedrigen Nitratkonzentrationen zu einer Koordination von Nitratliganden an das Europium kommt. Daher können die Seitenbanden für die ν_3 - und ν_5 -RAMAN-Übergänge von bidentat koordiniertem Nitrat, wie schon in der festen Phase von $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ detektiert werden. In diesem Lösungsmittel konkurrieren die Nitratliganden mit den Solvensmolekülen um Koordinationsplätze.

Bei der Titration mit BTBP-Liganden zeigt sich auch bei diesen Messungen, dass die gebildeten Komplexe der unterschiedlich alkylierten Liganden sich voneinander unterscheiden: In den 1:2-Komplexen von *t*-Bu-C2- und C5-BTBP lässt sich eindeutig eine monodentate Koordination über den ν_4 -RAMAN-Übergang nachweisen, wohingegen das Europium unter Einsatz von CyMe₄-BTBP ausschließlich von den Extraktionsliganden koordiniert wird und somit achtfach koordiniert vorliegt.

Complexation of Europium(III) by Bis(dialkyltriazinyl)bipyridines in 1-Octanol

Michael Steppert,^{*,†} Ivana Císařová,[‡] Thomas Fanghänel,^{§,⊥} Andreas Geist,[†] Patric Lindqvist-Reis,[†] Petra Panak,^{†,⊥} Petr Štěpnička,[‡] Sascha Trumm,^{†,⊥} and Clemens Walther[†][†]Institute for Nuclear Waste Disposal, Karlsruhe Institute of Technology, P.O. Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany[‡]Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2, Czech Republic[§]Institute for Transuranium Elements, European Commission, Joint Research Centre, 76125 Karlsruhe, Germany[⊥]Physikalisch Chemisches Institut, Ruprecht Karls Universität Heidelberg, 69047 Heidelberg, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: The present work focuses on highly selective ligands for An^{III}/Ln^{III} separation: bis(triazinyl)bipyridines (BTBPs). By combining time resolved laser induced fluorescence spectroscopy, nano-electrospray ionization mass spectrometry, vibronic sideband spectroscopy, and X ray diffraction, we obtain a detailed picture of the structure and stoichiometry of the first coordination sphere of Eu^{III} BTBP complexes in an octanolic solution. The main focus is on the 1:2 complexes because extraction studies revealed that those are the species extracted into the organic phase. The investigations on europium(III) complexes of BTBP with different triazin alkylation revealed differences in the formed complexes due to the bulkiness of the ligands. Because of the vibronic sidebands in the fluorescence spectra, we were able to detect whether or not nitrate ligands are coordinated in the first coordination sphere of the Eu BTBP complexes. In solution, less sterically demanding BTBP offers enough space for additional coordination of anions and/or solvent molecules to form 9 coordinated Eu BTBP 1:2 complexes, while bulkier ligands tend to form 8 fold coordinated structures. We also report the first crystal structure of a Ln BTBP 1:2 complex and that of its 1:1 complex, both of which are 10 coordinated.

1. INTRODUCTION

Separating trivalent actinides (An^{III}) from lanthanides (Ln^{III}) is a key issue within the “partitioning and transmutation” (P&T) strategy.¹ The concept is to separate actinides from spent nuclear fuel and recycle them in nuclear reactors rather than dispose of them in a final repository. Possible advantages would be a significantly reduced long term radiotoxicity and heat load of the highly radioactive wastes to be disposed of in a deep geologic repository.

The actinide elements contained in spent nuclear fuel (U, Np, Pu, Am, and Cm) must be separated from approximately 40 other elements (fission products and activation products). Both hydrometallurgical and pyrometallurgical separation processes are considered and studied.

One of the more developed separation schemes is an extension to the industrially operated PUREX process:

The spent nuclear fuel is dissolved in nitric acid; U, Pu, and (with slight modifications to the process) Np are separated in the PUREX process, using tri *n* butyl phosphate (TBP) as the extracting agent. Next, Am, Cm, and Ln are extracted from the PUREX raffinate using alkylated malonamides or diglycolamides as extracting agents. Finally, Am and Cm are separated from Ln. The last step is the most challenging one: The chemistry of the trivalent cations Am and Cm is very similar to that of trivalent Ln ions. Thus, Am^{III} and Cm^{III} cannot be separated from Ln^{III} with common extracting agents coordinating via oxygen donor atoms. Soft donor atoms such as sulfur or nitrogen are required to achieve sufficient selectivity.

6,6′ Bis(5,6 dialkyl 1,2,4 triazin 3 yl) 2,2′ bipyridines (BTBPs) selectively extract Am^{III} and Cm^{III} from nitric acidic solutions with good selectivity over Ln^{III}.^{2–10} 6,6′ Bis(5,5,8,8 tetramethyl 5,6,7,8 tetrahydrobenzo 1,2,4 triazin 3 yl) 2,2′ bipyridine (CyMe₄ BTBP; Figure 1, top) is the current European

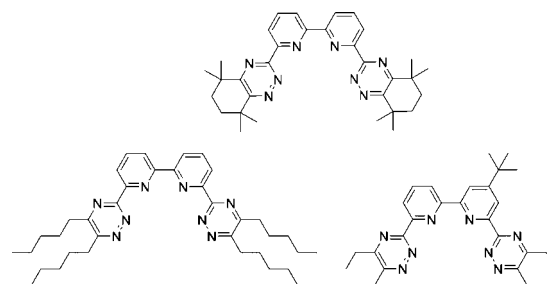


Figure 1. BTBP ligands used in this study: CyMe₄, C5-, and *t*-Bu-C2-BTBP.

reference molecule for An^{III}/Ln^{III} separation process development.^{8,11–15}

Several previous studies have investigated the complexation behavior of BTBP toward An^{III} and Ln^{III}. In extraction studies, it was shown that the M(BTBP)₂(NO₃)₃ species is extracted

Received: September 30, 2011

into the organic phase.^{6,12,15} Single crystal X ray diffraction studies on different Ln^{III} BTBP 1:1 complexes have shown that BTBP acts as a tetradentate chelating ligand coordinating via the two pyridine and two N² triazin nitrogen atoms. Two structurally different 10 coordinate [Ln(C2 BTBP)(NO₃)₃] complexes were found for La–Er, while only 9 coordinate [Ln(C2 BTBP)(NO₃)₂(H₂O)](NO₃) complexes were obtained for Yb–Lu.¹⁶ However, by numerous solution studies, BTBP is known to extract An^{III} and Ln^{III} as 1:2 complexes,¹⁵ e.g., for Gd^{III} 1:2 complexes, CyMe₄ BTBP and C1 BTBP (R = CH₃) were clearly identified by relaxivity titrations in acetonitrile.¹⁷ Also in aqueous solution 1:2 complexes appear to be the dominating species, e.g., [M(*t* Bu C2 BTBP)₂(H₂O)]³⁺ (M = Cm, Eu), as was recently identified by TRLFS.¹⁸ A Eu^{III} complex of the same composition was also found in water saturated 1 octanol.¹⁹ On the other hand, an 8 coordinate [Eu(BTBP)₂]³⁺ complex was postulated to be the dominating species in 1 octanol not previously saturated with water. In contrast, an electrospray ionization mass spectrometry (ESI MS) study on Am^{III} and Eu^{III} BTBP complexes prepared by extraction into an organic phase consisting of BTBP in different diluents, among them 1 octanol (which thus is water saturated), reported the exclusive formation of [M(BTBP)₂(NO₃)_x]^{(3-x)+} (x = 0, 1) species. From those experiments, it was concluded that one nitrate ion (x = 1) was bonded to the metal ion.¹² Considering this relatively large body of data showing that the 1:2 complex is dominating in solution, it is somewhat surprising that no crystal structure of a 1:2 complex with BTBP has been reported up to now. In this study, we were able to obtain single crystals of the double salt [Eu(CyMe₄ BTBP)₂(NO₃)₅][Eu(NO₃)₅] (1). However, recrystallization of 1 in dichloromethane/acetonitrile transformed it into the 1:1 complex [Eu(CyMe₄ BTBP)(NO₃)₃] (2).

The present paper focuses on complexation between Eu^{III} and CyMe₄ BTBP, C5 BTBP, and *t* Bu C2 BTBP (Figure 1) in an octanol solution not saturated with water, and the main aim is to identify and characterize these complexes. Note that the *t* Bu C2 BTBP ligand sometimes is called MF1 BTBP in the literature. Of special interest is the location of the anion(s) perchlorate and nitrate in the complexes and to which extent different alkyl moieties on the BTBP ligands have an influence on this. Because extraction of the An^{III} ions takes place between the organic (1 octanol) phase and the nitric acid aqueous phase, which contains the An^{III}/Ln^{III} mixture, understanding the role of the nitrate ions is crucial for improving the ligand and the extraction process. Even if the perchlorate system is not process relevant, it is studied here for the sake of comparison because it provides simpler coordination chemistry than the nitrate system. The more complex coordination chemistry of the latter system is due to the fact that nitrate ions tend to form inner sphere complexes with lanthanide/actinide ions and thus compete with the BTBP ligands for coordination.

To characterize the different Eu^{III} BTBP complexes in solution, we used time resolved laser induced fluorescence spectroscopy (TRLFS), vibronic sideband spectroscopy (VSBS), and nano electrospray ionization time of flight mass spectrometry (nano ESI TOF MS). TRLFS is known for its ability to probe the chemical environment of fluorescent ions such as Eu^{III} and Cm^{III}^{19–23} and was recently used to study the complexation of Eu^{III} with BTP and BTBP.^{18,19,24–27} Information about the complexes' coordination stoichiometry was obtained by measuring the fluorescence lifetime, from which we calculated the number of quenching molecules

(octanol and water) in the first coordination sphere. By analysis of the splitting of the ⁵D₀ → ⁷F_{1,2} transitions, it was possible in some cases to obtain information about the local symmetry. In addition, the weak vibronic sidebands (VSBS) accompanying the electronic transitions provide information on whether or not the nitrate ions are coordinating to Eu^{III}. The electrospray ionization technique is a soft method to transfer ions from solutions to the gas phase.²⁸ It is broadly applied to investigate macromolecules^{29–31} but is also a powerful method to analyze hydrolysis reactions of metal cations like Zr^{IV},³² Th^{IV},³³ and Pu^{IV}³⁴ and was also applied to study extraction ligands.^{12,24,35–37}

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Sample Preparation. **2.1.1. Solutions.** Stock solutions (10⁻² mol/L) of C5-, *t*-Bu-C2, and CyMe₄-BTBP (ligands were received from the University of Reading, Reading, U.K.) were prepared by dissolving weighed amounts of the corresponding ligands in 1-octanol (Merck). The solutions were prepared freshly before use because the ligand is only stable for some days in solution. For the TRLFS measurements, titrations were performed by the addition of appropriate amounts of ligand stock solution to the 10⁻⁴ mol/L Eu(ClO₄)₃- and Eu(NO₃)₃/1-octanol solutions [obtained by dissolving Eu(ClO₄)₃·6H₂O and Eu(NO₃)₃·6H₂O (Alfa-Aesar) in 1-octanol]. With *t*-Bu-C2-BTBP and C5-BTBP, solutions were equilibrated for 20 min before the spectra were recorded, which was shown in preliminary studies to be sufficient to reach equilibration, while with CyMe₄-BTBP, 90 min was necessary to reach equilibrium. In one of the experiments, O-deuterated 1-octanol was used, obtained by H/D exchange by the addition of 99% D₂O to the solution, followed by evaporation of excess water by vigorous stirring in vacuo overnight, a procedure that was repeated twice. The two 1-octanol solutions used in the nano-ESI-TOF-MS studies both contain 1 × 10⁻⁴ mol/L Eu(NO₃)₃ but have different C5-BTBP concentrations, 2.5 × 10⁻⁵ and 1 × 10⁻⁴ mol/L, respectively. 1-Octanol was used as purchased from Merck. This means that it contains a significant fraction of water (about 20 mmol/L).

2.1.2. Solid Samples. A total of 26.5 mg (6.2 × 10⁻⁵ mol) of CyMe₄-BTBP was dissolved in dichloromethane (5 mL), and the solution was added to 21.5 mg of Eu(NO₃)₃·6H₂O (4.8 × 10⁻⁵ mol) dissolved in acetonitrile (5 mL). The resulting colorless solution was allowed to crystallize by slow evaporation at room temperature, yielding platelike colorless crystals having the composition [Eu(CyMe₄-BTBP)₂(NO₃)₅][Eu(NO₃)₅] (1). A small part of this material was removed from the solution for single-crystal X-ray measurements, while the rest was dissolved in the mother liquor, which was thereafter left at room temperature to crystallize. As the solution volume was reduced, well-developed prism-shaped single crystals of [Eu(CyMe₄-BTBP)(NO₃)₃] (2) were formed. Crystals of [Eu(C2(BTBP))(NO₃)₃] MeCN (3) were synthesized following the procedure described in ref 16. Single crystals having the composition [Eu(*t*-Bu-C2-BTBP)₂(CF₃SO₃)₂](CF₃SO₃)₂ (4) were obtained after slow evaporation at room temperature of an ethanol solution of stoichiometric amounts of Eu(CF₃SO₃)₃ (Sigma-Aldrich) and *t*-Bu-C2-BTBP.

2.2. Crystallography. Selected crystals of 1 and 2 were mounted in glass capillaries (to avoid decomposition) and transferred to a Nonius Kappa CCD image-plate diffractometer. The diffraction data were collected at 150(2) K using monochromatized Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å), and Gaussian absorption corrections based on the crystal shape were applied (μ = 1.68 mm⁻¹). The structure was solved by direct methods (SIR2002)³⁸ and refined by full-matrix least squares based on F² (SHELXH).³⁹ All non-hydrogen atoms but those involved in disordered moieties were refined anisotropically [Crystal data for 1: C₆₈H₈₂Eu₂N₂₄O₁₈, orthorhombic, *a* = 27.42330(10) Å, *b* = 20.2058(2) Å, *c* = 28.1096(2) Å; space group *Pbca* (No. 61), *Z* = 8, *V* = 15575.8(2) Å³, *T* = 150(2) K, 328 445 reflections measured, 13 334 reflections with *I* > 2 σ (*I*), 17 190 independent reflections (*R*_{int} = 0.11),

1005 parameters, 3 restraints, GOF = 1.07, final $R(F^2) = 0.044$ [for 17 190 data with $I > 2\sigma(I)$], $wR(F^2) = 0.106$ (all data), max/min residual electron density 2.56/ -2.16 e/Å³. Crystal data for **2**: C₃₃H₃₈EuN₁₁O₉, triclinic, $a = 11.23450(10)$ Å, $b = 11.69120(10)$ Å, $c = 16.1069(2)$ Å, $\alpha = 90.6795(5)^\circ$, $\beta = 101.1741(6)^\circ$, $\gamma = 115.3993(6)^\circ$, space group $P\bar{1}$ (No. 2), $V = 1864.04(3)$ Å³, $T = 150(2)$ K, 60 405 reflections measured, 8051 reflections with $I > 2\sigma(I)$, 8511 independent reflections ($R_{\text{int}} = 0.033$), 479 parameters, 9 restraints, GOF = 1.05, final $R(F^2) = 0.023$ [for 17 190 data with $I > 2\sigma(I)$], $wR(F^2) = 0.057$ (all data), max/min residual electron density 1.26/ -1.13 e/Å³, while hydrogen atoms bound to carbon atoms were added at idealized positions and refined using a riding model. Crystal data were also collected for **4** at 200 K on a Siemens SMART CCD 1000 diffractometer. However, although the crystal structure (solved in the monoclinic space group $P2_1/c$) unambiguously showed the compound to consist of $[\text{Eu}(\text{C}2\text{-BTBP})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^{2+}$ and CF_3SO_3^- entities, a satisfactory structure refinement failed because of severe disorder of the triflate anions, which probably is caused by a low crystal quality.

2.3. TRLFS. An XeCl excimer (Lambda Physics, EMG, 308 nm) pumped dye laser (Lambda Scanmate; pulse width 20 ns, spectral width 0.2 cm⁻¹) was used for excitation, with the excitation wavelength set to 394 nm using the laser dye QUI. For direct excitation to the Eu(⁵D₀) electronic level, Coumarin153 was used as the laser dye.²⁰ All emission spectra were recorded with an ANDOR iStar camera system, equipped with 400, 1200, and 2400 lines/mm gratings. To measure the decay time of the fluorescence emission, the intensifier was opened for 10 ms at variable delay periods after the laser excitation pulse in steps of 10–100 μs depending on the emission lifetime (τ), the latter of which was obtained by fitting the integrated intensity (I) at time t after the laser pulse to $I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-t/\tau)$, where I_0 is the intensity at $t = 0$.

The solutions were contained in quartz cuvettes, while the solid sample (**3**) was mounted on an in-house-constructed copper sample holder, attached to the cold head of the cryostat (Cryodyne Cryocooler model 22C, compressor 8200, CTI-Cryogenics, USA) and measured at 20 K. The holographic 2400 lines/mm grating was used for high-resolution ⁵D₀ → ⁷F₀ spectra. Because the ⁷F₀ and ⁵D₀ levels are nondegenerate, Eu^{III} species with different chemical/structural environments provide unique ⁵D₀ → ⁷F₀ transitions. The ⁷F₀ position reflects the coordination strength exerted by the ligands: stronger interactions generally give rise to a slight bathochromic shift; for example, upon complexation with BTBP, the shift is ~2 nm.^{40–42} In addition, the splitting and relative intensity of the ⁵D₀ → ⁷F₁ (magnetic dipole) and ⁵D₀ → ⁷F₂ (electric dipole; hypersensitive) transitions give information about the local symmetry,⁴³ which together with the information obtained from the emission lifetime (τ) allow an approximate determination of the stoichiometry of the studied complex. Using the refined and extended equation $q = 1.11(\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} - \tau_{\text{D}_2\text{O}}^{-1}) / 0.31 - 0.45n_{\text{OH}}$, we may calculate the number of quenchers q , water and octanol molecules, in the first coordination sphere of Eu^{III},⁴⁴ where the nonradiative energy transfer of an OH alcohol group is ~45% that of a water molecule.^{19,45,46} A systematic quantification of the numbers of water/alcohol quenchers to Eu^{III} as a function of the concentration of water in 1-octanol was recently performed.¹⁹ In cases when several chemically/structurally unique Eu^{III} ions are present simultaneously in solution their respective lifetimes and emission spectra can be obtained using selective, direct excitation.²⁰

2.4. VSBS. By VSBS, the types of coordinated ligands can be determined.^{47,48} Those sidebands have their origin in the coupling of electronic transitions and the vibrational modes of the ligands (called vibronic coupling), leading to Stokes-shifted side peaks of the corresponding electronic transition.⁴⁸ Free NO₃⁻ (trigonal planar) has D_{3h} symmetry. If the nitrate is coordinated in a bidentate fashion, the symmetry is lowered (C_{2v} and lower). This leads to a splitting of the $\nu_4(E')$ vibration band (725 cm⁻¹) to $\nu_5(A)$ and $\nu_3(A)$ with 710 and 740 cm⁻¹ for C₁ symmetry.⁴⁹ Those values may vary depending on the differences in the ligand field. The vibronic interactions in

compounds containing europium nitrate were studied in refs 48–50. We use the VSBS correlated to the ν_5 and ν_3 vibration transitions of coordinated nitrate because they do not overlap with the electronic transitions in the fluorescence spectra. For the measurement setup, see section 2.3.

2.5. Nano ESI TOF MS Setup. TOF-MS was performed by coupling a home-built ESI source to an ALBATROS ESI-TOF-MS spectrometer.^{51–54} Spray capillaries with an inner tip diameter of 2 μm from Proxeon (Odense, Denmark) were filled with 10 μL of the sample solution, and a voltage of 2100 V was applied to the capillaries to generate the electrospray. A static nitrogen pressure of <0.5 bar was applied to the end of the capillary to achieve a constant electrospray. Sample flow rates were approximately 15 nL/min. A nitrogen flow rate of approximately 0.5 L/min of ambient temperature was used for the gas curtain. The voltage between the orifice and skimmer was kept at 42 V. The ions present in the solution were detected by a TOF-MS spectrometer. Mass resolutions of up to $m/\Delta m = 26\,000$ are possible. In the present work, the spectrometer was operated at $m/\Delta = 14\,000$, still allowing for resolution of the isobaric species but providing higher sensitivity. Because of the soft conditions, the analyzed molecules remain in small solvent shells during the measurement, making it a method of low invasiveness.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Crystal Structures. The unit cell of **1** comprises eight 10 coordinate cation and anion entities ($Z = 8$), $[\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ and $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$, in which nitrate ions are bound to europium in a bidentate fashion (Figure 2).

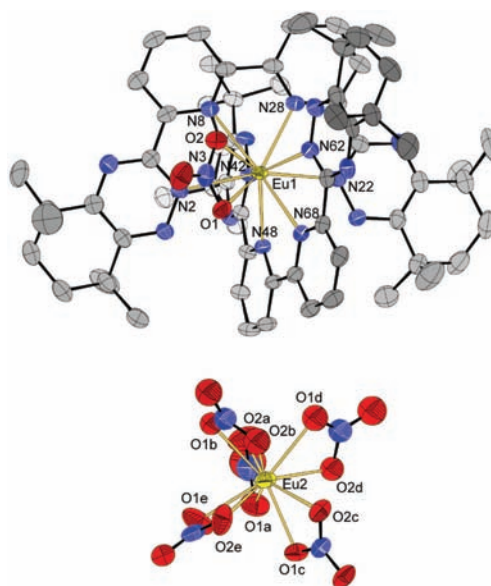


Figure 2. Crystal structures of the $[\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ (top) and $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ (bottom) entities in **1** at 150 K. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Two nitrate anions are disordered in the $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ anion; for clarity, only the positions with larger occupational factors are displayed. Selected bond distances (in Å): Eu1 N48, 2.539(3); Eu1 O2, 2.540(3); Eu1 N62, 2.552(3); Eu1 N42, 2.556(3); Eu1 O1, 2.579(3); Eu1 N28, 2.582(3); Eu1 N2, 2.589(3); Eu1 N22, 2.589(3); Eu1 N8, 2.590(3); Eu1 N68, 2.599(3); Eu2 O2d, 2.432(4); Eu2 O2a, 2.440(5); Eu2 O1c, 2.444(3); Eu2 O1d, 2.465(5); Eu2 O2e, 2.473(4); Eu2 O1e, 2.480(4); Eu2 O2c, 2.486(3); Eu2 O1a, 2.491(4); Eu2 O1b, 2.531(6); Eu2 O2b, 2.582(6).

The anion in **1** is also found in several other compounds, e.g., $[(C_6H_5)_4As][Eu(NO_3)_5]$,⁵⁵ while the cation is the first reported structure of a 1:2 Ln BTBP complex. Attempts to obtain the corresponding 8 coordinate 1:2 complex without the coordinating anion failed. With trifluoromethanesulfonate ($CF_3SO_3^-$), we obtained crystals comprising 9 coordinate cations in **4** (the two trifluoromethanesulfonate anions in the lattice are strongly disordered; the crystal data of this compound were therefore not included in this paper).

Complex **2** has near C_2 symmetry, with three nitrate ions bidentately bound to the 10 fold coordinated europium ion, which lies in the quasi plane of the tetradentate chelating $CyMe_4$ BTBP ligand (Figure 3). The ligand deviates slightly

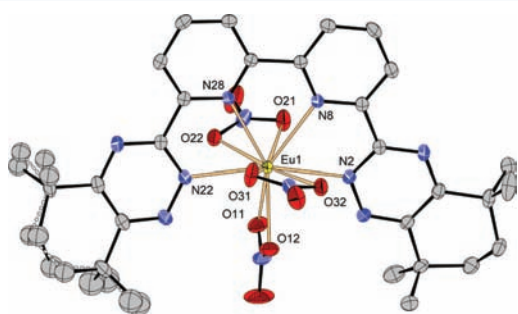


Figure 3. Crystal structure of **2** at 150 K. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The disordered atoms of the $CyMe_4$ group (left) are refined isotropically. Selected bond distances (in Å): Eu1 O12, 2.4597(17); Eu1 O11, 2.4642(17); Eu1 O31, 2.4752(18); Eu1 O21, 2.5071(17); Eu1 O22, 2.5282(16); Eu1 N28, 2.5333(18); Eu1 N8, 2.5340(17); Eu1 N2, 2.5401(18); Eu1 N22, 2.5442(18); Eu1 O32, 2.5998(17).

from planar geometry, probably as a result of steric and/or packing effects. The Eu–N bond distances are narrowly distributed between 2.53 and 2.54 Å, while the Eu–O distances show a wider range, 2.46–2.60 Å. It is interesting to compare the structure of **2** with that of $[Eu(C2\text{-BTBP})(NO_3)_3]$.¹⁶ In the latter compound, the symmetry around the metal center is higher (C_2), the Eu–N distances are longer (~ 2.60 Å), and the Eu–O distances are more narrowly distributed (2.49–2.54 Å) than those in **2**.

3.2. TRLFS. This section starts with the study of europium (III) perchlorate/1 octanol solutions at different concentrations of added $CyMe_4$ BTBP, C5 BTBP, and *t* Bu C2 BTBP, which is followed by the study of the corresponding europium(III) nitrate system. In contrast to the latter, the emission bands in the former system are sharp and their splitting (and thus the coordination symmetry) may be determined rather unambiguously.

3.2.1. Perchlorate System: The Octanol-Solvated Eu^{3+} Ion. The $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of the solvated Eu^{3+} ion in 1.0×10^{-4} mol/L $Eu(ClO_4)_3/1$ octanol solution appears as a fairly symmetric band at 579.0 nm (Figure 4). The emission decay is monoexponential with an emission lifetime of 180 μs , in good agreement with a recent TRLFS study of $Eu(ClO_4)_3$ in 1 octanol.¹⁹ By assuming that perchlorate ions do not form inner sphere complexes with Eu^{3+} , the obtained lifetime (180 μs) was found to be consistent with a mixed octanol/water complex with a stoichiometry of $[Eu(C_8H_{17}OH)_7(H_2O)]^{3+}$. Here the water fraction in 1 octanol was calculated

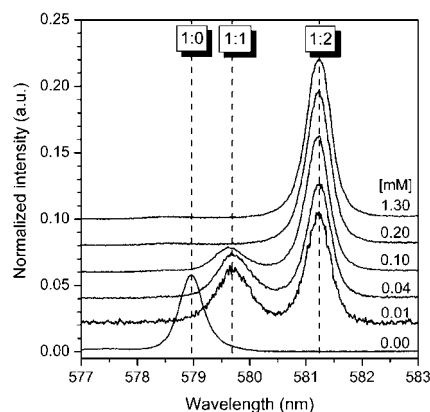


Figure 4. Emission spectra of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of a 1.0×10^{-4} mol/L $Eu(ClO_4)_3/1$ -octanol solution upon the addition of $CyMe_4$ -BTBP between 0.0 and 1.3×10^{-3} mol/L. The positions of the 1:0, 1:1, and 1:2 complexes are indicated.

as shown in the studies of Vu in ref 19. The notably longer lifetime of this complex compared to that of the Eu^{3+} aqua ion, $\sim 110 \mu s$, is due to the fact that the nonradiative energy transfer from the 5D_0 state to the OH vibrational overtones of octanol is less efficient than the energy transfer to the OH vibrational overtones of water.¹⁹

$CyMe_4$ -BTBP. The addition of the $CyMe_4$ BTBP ligand from substoichiometric levels to a large excess (1.0×10^{-5} – 1.3×10^{-3} mol/L) to the 1.0×10^{-4} mol/L $Eu(ClO_4)_3/1$ octanolic solution gives rise to two new bands with peak maxima at 579.6 and 581.2 nm, whose relative intensities depend on the ligand concentration (Figure 4). The low and high wavelength bands are assigned to the $[Eu(CyMe_4\text{-BTBP})]^{3+}$ and $[Eu(CyMe_4\text{-BTBP})_2]^{3+}$ complexes, respectively. From the marked difference of their intensities, it is obvious that most of the complexed Eu^{3+} ions are bound to two $CyMe_4$ BTBP molecules in a 1:2 complex, even at ligand concentrations of as low as 1.0×10^{-4} mol/L (1 equiv), while the 1:1 complex is strongly suppressed. However, because the fluorescence intensity factors, related to the quantum yield, of the complexed and noncomplexed ions are not known, it is uncertain to determine quantitatively the species distribution from the peak intensity, even though the fluorescence intensity factors most likely increase with increasing ligand complexation.

The determined emission lifetimes of the 1:1 and 1:2 complexes, 340 and 2000 μs , respectively, are used to determine the number of coordinating solvent molecules, octanol and water. According to a recent TRLFS study of $Eu(ClO_4)_3$ in octanol solution,¹⁹ a lifetime of 340 μs corresponds to a coordination of one to two octanol molecules and one water molecule and 2000 μs to zero octanol molecules, suggesting the stoichiometries of the 1:1 and 1:2 complexes to be $[Eu(CyMe_4\text{-BTBP})(C_8H_{15}OH)_{1-2}(H_2O)]^{3+}$ and $[Eu(CyMe_4\text{-BTBP})_2]^{3+}$, respectively. Considering the fairly short lifetime (340 μs) of the 1:1 complex and that perchlorate ions are known to be weakly coordinating, it seems unlikely that they compete with solvent molecules for coordination.

C5-BTBP and *t*-Bu-C2-BTBP. Titration with C5 BTBP and *t* Bu C2 BTBP gives rise to the same $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ spectra, with the same peak positions and peak shapes for the 1:1 and 1:2 complexes as those with $CyMe_4$ BTBP (see Figure S1 in the Supporting Information). This striking similarity is rational

because the difference between the ligands is small and refers only to the length and bulkiness of the alkyl side chain on the triazin part of the ligand, which have little influence on the electron density at the nitrogen donor atoms. On the other hand, the structure of the alkyl donor chain appears to be the main reason for the slower kinetics of the formation of the 1:2 complex with the bulkier CyMe₄ BTBP than with C5 BTBP and *t* Bu C2 BTBP (see section 2.1.1).

While the emission lifetimes of the 1:1 complexes of the three ligands are identical, 340 μs, the lifetimes of the respective 1:2 complexes are rather different, about 2000, 1400, and 1020 μs for CyMe₄ BTBP, C5 BTBP, and *t* Bu C2 BTBP, respectively. To check whether these differences are due to different nonradiative decay times of the ligands or different quenching contributions from nearby solvent molecules, we recorded time resolved fluorescence spectra of the 1:2 complex of *t* Bu C2 BTBP in O deuterated 1 octanol (saturated with D₂O) because OD vibrations do not quench the fluorescence.^{45,46} Upon deuteration, the lifetime increased from about 1020 to 2000 μs, suggesting that this was due to coordination of a solvent molecule with exchangeable protons/deuterons. A coordination of one octanol molecule is in accordance with the number calculated using the equation by Supkowski et al., $n_{\text{OH}} \approx 1.2$ (1020 μs), while the corresponding numbers for CyMe₄ BTBP and C5 BTBP are $n_{\text{OH}} \approx 0.0$ (2000 μs) and 0.5 (1400 μs), respectively (see Table 1).

Table 1. Fluorescence Emission Lifetimes (in μs) and the Positions of the ⁵D₀ → ⁷F₀ Transitions (within Parentheses in nm) of Identified Eu^{III} Complexes in a 1.0 × 10⁻⁴ mol/L Eu(ClO₄)₃/1-Octanol Solution upon Titration with Different BTBP Ligands (L)^a

ligand (L)	1:0 complex	1:1 complex	1:2 complex
CyMe ₄ -BTBP	180 (579.0)	340 (579.6)	2000 (581.2)
C5-BTBP	180 (579.0)	340 (579.6)	1400 (581.2)
<i>t</i> -Bu-C2-BTBP	180 (579.0)		1020 (581.2)

^aThe stoichiometries of the 1:0, 1:1, and 1:2 complexes are [Eu(C₈H₁₇OH)₇(H₂O)]³⁺, [Eu(L)(C₈H₁₇OH)₁₋₂(H₂O)]³⁺, and [Eu(L)₂(C₈H₁₇OH)₀₋₁]³⁺, respectively; see the text.

The different lifetimes of the respective 1:2 complexes are most likely due to steric effects because the electronic structures of the different ligands should not differ significantly from each other. The bulkier CyMe₄ BTBP ligand does not allow octanol molecules to come close enough to Eu^{III} to affect its emission lifetime, whereas with the sterically less demanding C5 BTBP and *t* Bu C2 BTBP ligands, the lifetimes are shorter as the probability for solvent molecules to approach the metal center is larger. This view is in agreement with the results from NMR relaxivity studies of Gd(ClO₄)₃ in acetonitrile with different BTBP ligands.¹⁷ An alternative view would be an equilibrium between 8 and 9 coordinate complexes, for example, [Eu(*t* Bu C2 BTBP)₂(C₈H₁₇OH)]³⁺ ⇌ [Eu(*t* Bu C2 BTBP)₂]³⁺ + C₈H₁₇OH, which through fast solvent exchange would give an apparent coordination of less than one octanol molecule. In this model, the 1:2 complexes of the different BTBP ligands are expected to have slightly different spectra because the local symmetry is different for the 8 and 9 coordinated complexes. However, these 1:2 complexes have almost identical ⁵D₀ → ⁷F₀ spectra (see Figure 5). The corresponding ⁵D₀ → ⁷F₁₋₂ spectra are similar, but not identical,

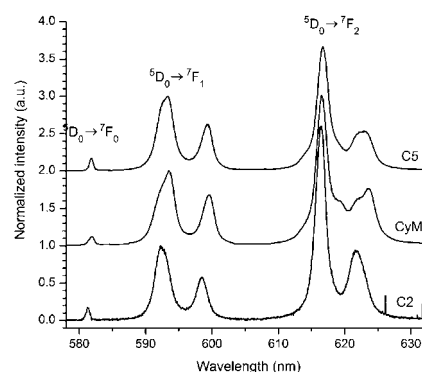


Figure 5. Emission spectra of the ⁵D₀ → ⁷F₀₋₂ transitions of the 1:2 complexes of C5-, CyMe₄-, and *t*-Bu-C2-BTBP in a 1.0 × 10⁻⁴ mol/L Eu(ClO₄)₃/1-octanol solution with 1.3 × 10⁻³ mol/L BTBP.

showing 3 and 4 fold splitting, respectively (Figure 5). Quantum chemical calculations on the [Eu(CyMe₄ BTBP)₂]³⁺ complex in the gas phase show tetragonal symmetry (square antiprismatic coordination) with D_{2d} or S₄ point groups, leading to 2 and 3 fold splitting of the ⁵D₀ → ⁷F₁ and ⁵D₀ → ⁷F₂ transitions, respectively.⁵⁶ The splitting of these transitions indicates a slight deviation from this higher symmetry, most likely caused by the interaction or coordination of solvent molecules.

3.2.2. Nitrate System. Figure 6 shows selected ⁵D₀ → ⁷F₀₋₂ spectra of the 1.0 × 10⁻⁴ mol/L Eu(NO₃)₃/1 octanol solutions

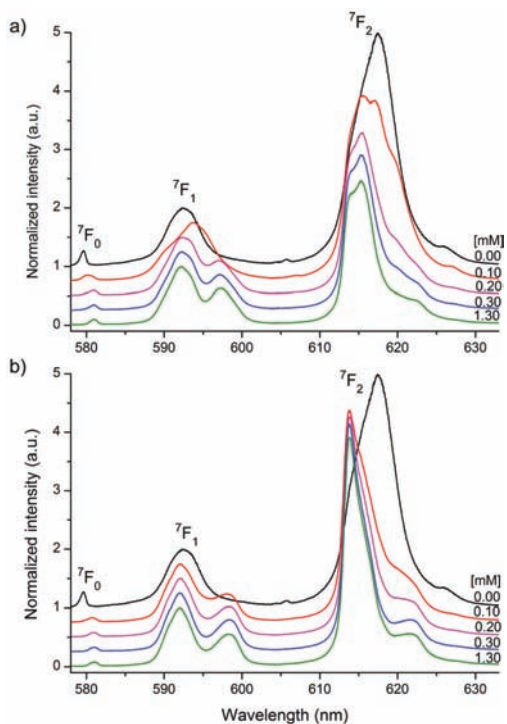


Figure 6. Emission spectra of the ⁵D₀ → ⁷F₀₋₂ transitions of a 1.0 × 10⁻⁴ mol/L Eu(NO₃)₃/1-octanol solution upon the addition of (a) CyMe₄-BTBP and (b) *t*-Bu-C2-BTBP between 0.0 and 1.3 × 10⁻³ mol/L.

at different concentrations (1.0×10^{-5} – 1.3×10^{-3} mol/L; 0–13 equiv) of added CyMe₄ BTBP and *t*-Bu C2 BTBP (the corresponding spectra of C5 BTBP are very similar to those of *t*-Bu C2 BTBP). Upon the addition of BTBP, the ⁵D₀ → ⁷F₀ transition shifts to higher wavelengths, ⁵D₀ → ⁷F₁ splits up, and the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition shifts to lower wavelengths. Although these spectroscopic changes express relatively large changes in the coordination, the splitting of the ⁵D₀ → ⁷F_{1,2} transitions is not clear cut, which is likely due to a superposition of several spectra of complexes having different coordination structures. In order to obtain a more detailed picture about these complexes, high resolution spectra of the ⁵D₀ → ⁷F₀ transitions were recorded.

C5-BTBP. Figure 7a shows the high resolution ⁵D₀ → ⁷F₀ emission spectra of the 1.0×10^{-4} mol/L Eu(NO₃)₃ octanolic

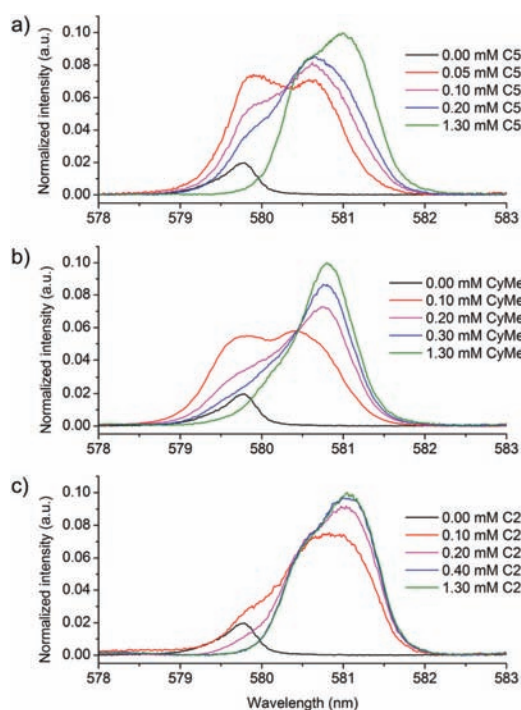


Figure 7. Emission spectra of the ⁵D₀ → ⁷F₀ transition of a 1.0×10^{-4} mol/L Eu(NO₃)₃/1-octanol solution upon the addition of (a) C5-BTBP, (b) CyMe₄-BTBP, and (c) *t*-Bu-C2-BTBP between 0.0 and 1.3×10^{-3} mol/L.

solutions upon titration with C5 BTBP. With no ligand added, the solvated Eu(NO₃)₃ complex shows one emission band at 579.8 nm. The emission decay is monoexponential with an emission lifetime of $\sim 430 \mu\text{s}$, corresponding to a coordination of two octanol molecules and less than one water molecule; most likely, three to four bidentately bound nitrate ions complete the coordination shell (see the VSB section below).¹⁹

The addition of a substoichiometric amount of C5 BTBP gives rise to two new bands at 579.9 and 580.6 nm (peak deconvolution of the spectra was used to obtain the band positions and intensities). The emission decay is no longer monoexponential, hinting at the presence of at least two Eu^{III} species with different emission lifetimes. Increasing the ligand

concentration to 2×10^{-4} mol/L shifts the spectrum to the red because the intensity of the high wavelength band increases at the expense of that at lower wavelength; the emission decay is biexponential with $\tau_1 \sim 1200$ and $\tau_2 \sim 2000 \mu\text{s}$, corresponding to $n_{\text{OH}} \approx 0.8$ and 0.0, respectively. On the basis of these lifetimes, we assign the band at 579.9 nm to the 1:1 complex with a possible stoichiometry of $[\text{Eu}(\text{C5 BTBP})(\text{NO}_3)_x(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})_{0-1}]^{3-x}$ ($x = 1-2$) and the band at 580.6 nm to the 1:2 complex $[\text{Eu}(\text{C5 BTBP})_2(\text{NO}_3)_y]^{3-y}$ ($y = 0-1$). A further increase of the ligand concentration to 1.3×10^{-3} mol/L produces a slight additional red shift of the band, and the emission decay is nearly monoexponential with $\tau_1 \sim 2000 \mu\text{s}$, indicating one major Eu^{III} solution complex with $n_{\text{OH}} \approx 0.0$; see Table 2.

Table 2. Fluorescence Emission Lifetimes (in μs) and the Positions of the ⁵D₀ → ⁷F₀ Transitions (within Parentheses in nm) of Identified Eu^{III} Complexes in a 1.0×10^{-4} mol/L Eu(NO₃)₃/1-Octanol Solution upon Titration with Different BTBP Ligands (L)^a

ligand (L)	1:0 complex	1:1 complex	1:2 complex
CyMe ₄ -BTBP	430 (579.8)	1200 (580.4)	2000 (580.8)
C5-BTBP	430 (579.8)	900, 1200 (579.9, 580.6)	2000 (581.0)
<i>t</i> -Bu-C2-BTBP	430 (579.8)	1700 (580.6)	2000 (581.0)

^aThe stoichiometries of the 1:0, 1:1, and 1:2 complexes are $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_x(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^{3-x}$, $[\text{Eu}(\text{L})(\text{NO}_3)_x(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})_{0-1}]^{(3-x)+}$ ($x = 1-2$), and $[\text{Eu}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_y]^{(3-y)+}$ ($y = 0-1$), respectively; see the text.

Because more than two different Eu^{III} species are expected to be present in solution at low ligand concentrations, fitting the emission decay profile to a biexponential function is not adequate. With 0.5 equiv of C5 BTBP, the concentration of noncomplexed Eu(NO₃)₃ species is not negligible. The emission lifetime of this species ($\sim 430 \mu\text{s}$) may therefore be fixed in the fitting routine in order to determine the lifetimes of the remaining species. Because the lifetime value of $\sim 2000 \mu\text{s}$, obtained for the solutions with higher ligand concentrations, does not fit the emission decay profiles of the solutions with intermediate ligand concentrations, the more appropriate value of $1200 \mu\text{s}$ was then fixed as an upper limit. While these two lifetimes are still not sufficient to describe the multiexponential decays satisfactorily, a third lifetime corresponding to a third species in solution is needed. This latter value was estimated to be about $900 \mu\text{s}$ from the time resolved measurement of the VSB spectra (see below). Thus, a triexponential decay with lifetimes fixed at 430, 900, and $1200 \mu\text{s}$ fits the data with high precision. This procedure was also used to account for the emission lifetimes of the different species in the solution with 1 equiv of C5 BTBP. In this case, the triexponential fit with lifetimes values of 900, 1200, and $2000 \mu\text{s}$ perfectly describes the emission decay, in line with the expectation that the amount of noncomplexed Eu(NO₃)₃ species is insignificant in solution at higher ligand concentrations.

CyMe₄-BTBP and *t*-Bu-C2-BTBP. The evolution of the ⁵D₀ → ⁷F₀ spectra with increasing CyMe₄ BTBP concentration is similar to that of C5 BTBP (cf. Figure 7a,b). At low ligand concentrations, three different complexes are present in solution simultaneously: $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ($\tau = 430 \mu\text{s}$; note that the stoichiometry of this complex is based on the fluorescence lifetime study in ref 19), $[\text{Eu}(\text{CyMe}_4 \text{ BTBP})(\text{NO}_3)_x(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})_{0-1}]^{(3-x)+}$ ($x = 1-2$; $\tau = 1200 \mu\text{s}$), and

$[\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{ BTBP})_2(\text{NO}_3)_y]^{(3-y)+}$ ($y = 0-1$; $\tau = 2000 \mu\text{s}$), while at higher ligand concentrations, only the 1:2 complex remains. The spectra evolution upon titration with *t* Bu C2 BTBP differs slightly from that with the other ligands; however, the 1:0 (430 μs), 1:1 (1700 μs), and 1:2 (2000 μs) complexes are detected (Figure 7c).

Table 2 summarizes the spectroscopic results obtained in the nitrate system.

3.3. VSBS. The ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ emission spectrum of $[\text{Eu}(\text{C2 BTBP})(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{MeCN}$ (**3**) at 20 K shows a narrow band with a peak maximum at 580.87 nm (Figure 8a). The shoulder at the

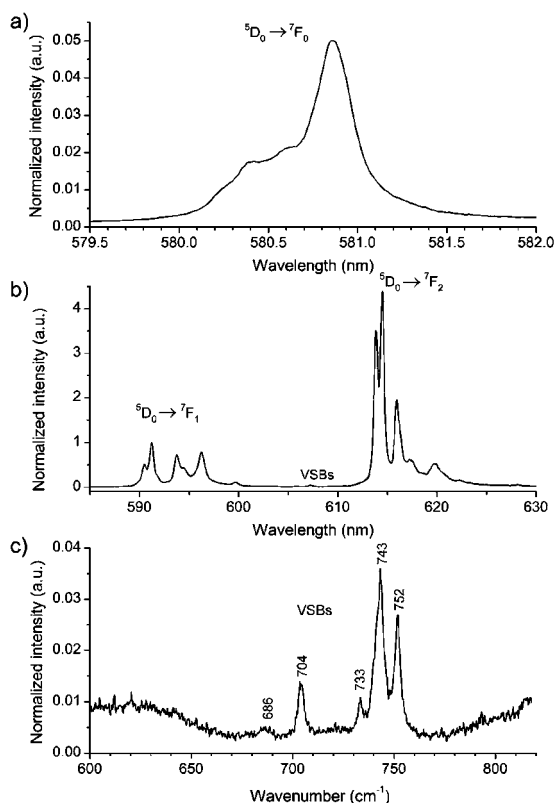


Figure 8. (a) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ emission spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 394.0 \text{ nm}$) of $[\text{Eu}(\text{t-Bu-C2-BTBP})(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{MeCN}$ (**3**). The emission band with $\lambda_{\text{max}} = 580.87 \text{ nm}$ is assigned to that of **3**, while the shoulders at the low-wavelength side of the band are most likely due to nonreacted europium from the mother liquid (see the text). (b) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1-2}$ emission spectrum upon direct excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 580.87 \text{ nm}$). Note the weak VSBS appearing between the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ bands. (c) VSBS spectrum of **3**. The ZPL is at 580.87 nm. $T \sim 20 \text{ K}$.

bands' low wavelength side is likely due to a residue from the mother liquid containing europium nitrate. To selectively excite Eu^{3+} in **3**, the wavelength was set to 580.87 nm. Figure 8b shows the emission spectrum of the corresponding ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transitions. The weak features appearing in the region between these transitions are recognized as VSBS, originating from the transitions from the ${}^5\text{D}_0$ state to various vibrational levels of bound nitrate ions. The wavenumber differences between these bands, centered at 605.6, 606.7, 607.1, and 607.4 nm (the accuracy is ca. $\pm 0.02 \text{ nm}$), and the zero phonon line (ZPL) at 580.87 nm are 704, 733, 743, and

752 cm^{-1} , respectively, and are in accordance with values published for VSBS of EuNO_3 entities in various compounds (Figure 8c);⁴⁸⁻⁵⁰ e.g., in the Raman and VSB spectra of $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{bpy})_2]\cdot\text{bpy}$, the in plane deformation modes of bidentately bound nitrate ions were found at 706 (ν_5) and 735–742 (ν_3) cm^{-1} , respectively.⁵⁰ Therefore, we assign the band at 704 cm^{-1} to ν_5 and the bands at 733, 743, and 752 cm^{-1} to ν_3 . The rather wide spread of the ν_3 vibrations may be understood by the likewise wide spread of the N–O bond distances of the bidentately coordinated nitrate ions.¹⁶

We now look at the solution spectra to see if they too reveal VSBS of bound nitrate ions. In the high resolution emission spectrum of the $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3/\text{octanol}$ solution in Figure 9a, the

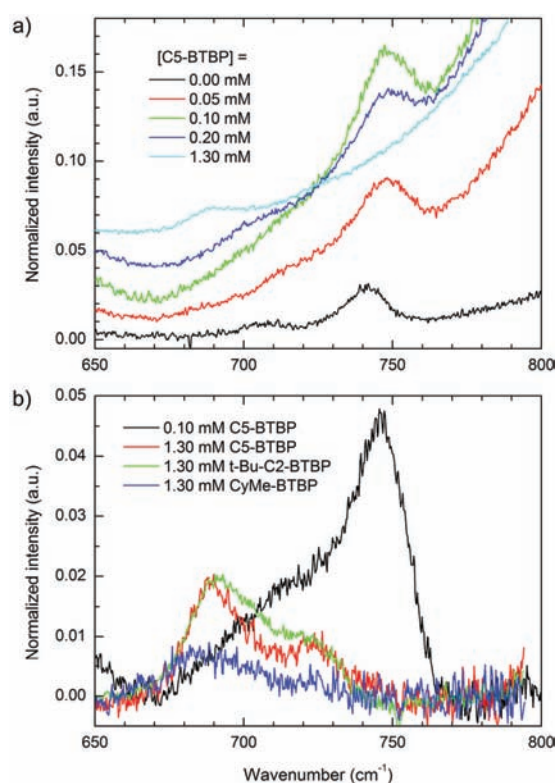


Figure 9. (a) VSB spectra of the “nitrate region” of a $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3/1\text{-octanol}$ solution at different concentrations of added C5-BTBP between 0.0 and $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. (b) Comparison of baseline-corrected VSB spectra of a $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3/1\text{-octanol}$ solution at 0.1 and $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ C5-BTBP and $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ *t*-Bu-C2-BTBP and CyMe₄-BTBP. The ZPL corresponds to the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ band.

two weak bands at 604.3 (700 cm^{-1} ; ν_5) and 605.5 nm (743 cm^{-1} ; ν_3) are consistent with in plane deformation modes of nitrate ions in $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$. By the addition of C5 BTBP, these bands disappear and two new similar but red shifted bands appear at 605.2 (701 cm^{-1} ; ν_5) and 607.0 (748 cm^{-1} ; ν_3) nm. The positions of the latter are in accordance with those in **3**, confirming that they belong to the 1:1 complex $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{C5 BTBP})]$ (note that the emission intensity of this complex is much higher than that of the noncomplexed, solvated ion in 1 octanol). Moreover, the emission lifetime of the 748 cm^{-1} band is measured to be

~900 μs for the C5 BTBP system (this lifetime was used in the triexponential fit in section 3.2.2). At ligand concentrations above $\sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, the intensities of the ν_5 and ν_3 bands decrease. This is shown for C5 BTBP in Figure 9b, but the picture is very similar for *t* Bu C2 BTBP and CyMe₄ BTBP. However, the VSB spectra of the corresponding 1:2 complexes are not all identical (Figure 9b). In addition to a broad band at 685 cm^{-1} assigned to ligand vibrational modes, a weaker band appears at 720 cm^{-1} for *t* C2 BTBP and C5 BTBP but not for CyMe₄ BTBP. Again, steric effects are the most obvious reason for these differences. In the 1:2 complexes of the sterically less demanding *t* C2 BTBP and C5 BTBP ligands, there is enough space for one nitrate ion, whereas for the bulkier CyMe₄ BTBP, the probability for a nitrate ion to enter the first coordination shell seems significantly smaller. In contrast to the bidentately bound nitrate ions in 1–3, the VSB spectra of the solution complexes of $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{C5 BTBP})_2]^{2+}$ and $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(t \text{ Bu C2 BTBP})_2]^{2+}$ indicate monodentate coordination. The rationale for this is that the ν_3 (748 cm^{-1}) band does not appear in the spectrum at high *t* Bu C2 BTBP and C5 BTBP concentrations, while the band at 720 cm^{-1} is clearly visible, which indicates a change in the symmetry of NO_3^- from C_{2v} to D_{3h} because of a weakening of the bond to Eu^{III} in the $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{C5 BTBP})_2]^{2+}$ and $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(t \text{ Bu C2 BTBP})_2]^{2+}$ complexes. The ν_5 and ν_3 modes of C_{2v} symmetry would then merge into the ν_4 mode of D_{3h} symmetry, which is expected to occur at about 720 cm^{-1} .^{57,58}

3.4. Nano-ESI-TOF-MS. It is known that the choice of diluent influences the stoichiometry of the detected species.³⁵ Therefore, the nano ESI MS spectra were obtained directly with octanolic solutions of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with different concentrations of the C5 BTBP ligand without dilution in standard ESI solvents such as MeOH. Figure 10 shows the MS

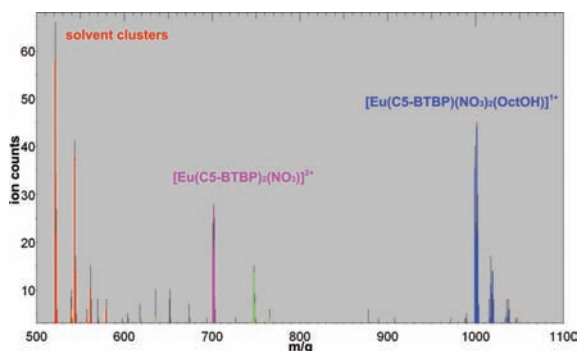


Figure 10. Nano-ESI-MS spectra of 5×10^{-5} mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ in a 1-octanol solution with 2.5×10^{-5} mol/L C5-BTBP. Calculated fits: green, free C5-BTBP; magenta, $[\text{Eu}(\text{C5-BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$; dark blue, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{C5-BTBP})(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})]^+$.

spectrum of a solution of $[\text{Eu}] = 5 \times 10^{-5}$ mol/L and $[\text{C5 BTBP}] = 2.5 \times 10^{-5}$ mol/L in 1 octanol, where the measured data are plotted in black while the fits of the referring species are plotted in different colors. The species appear as peak clusters because of the solvation shell remaining around the molecules. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{C5 BTBP})(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})]^+$ is the dominating complex ($m/q = 999.4$ u/e, 74.3%, blue), while $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{C5 BTBP})_2]^{2+}$ plays a subordinate role ($m/q = 700.9$ u/e, 25.7%, magenta). Nevertheless, even at substochio-

metric concentrations of C5 BTBP, this 1:2 complex can be detected. The peaks at lower m/q values (red fits) originate from $[\text{C5 BTBP}(\text{H})]^+$.

There is a qualitative difference between $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{C5 BTBP})_2]^{2+}$ and all other species. It is the only complex not attaching water molecules, suggesting that it is more hydrophobic than the other complexes. Neither the metal center nor the nitrate anion seems to be able to attach water in this complex. Increasing the C5 BTBP concentration to 1×10^{-4} mol/L (Figure 11) leads to an increase of the relative

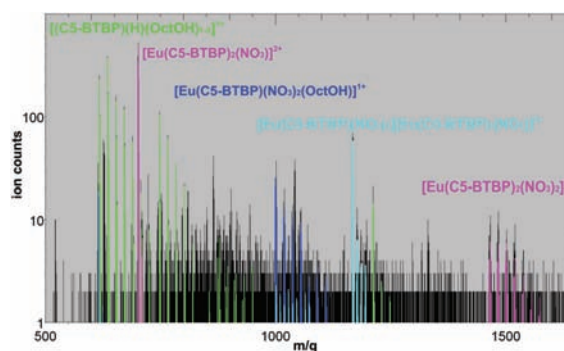


Figure 11. Nano-ESI-MS spectra of 5×10^{-5} mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ in a 1-octanol solution with 1×10^{-4} mol/L C5-BTBP. Calculated fits: green, free C5-BTBP; magenta, $[\text{Eu}(\text{C5-BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ and $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{C5-BTBP})_2]^+$; dark blue, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{C5-BTBP})(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})]^+$; cyan, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{C5-BTBP})][\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{C5-BTBP})_2]^{2+}$. Note that the MS spectrum is plotted on a logarithmic scale to visualize minor species and isotopic patterns.

abundance of the 1:2 complexes ($[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{C5 BTBP})_2]^{2+}$ $m/q = 700.9$ u/e, 59.9%, magenta), while the abundance of the 1:1 complex decreases ($[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{C5 BTBP})(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH})]^+$ $m/q = 999.4$ u/e, 8%, blue). Besides the Eu C5 BTBP species in the first spectrum, two other complexes emerge at higher ligand concentration: the $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{C5 BTBP})_2]^+$ complex ($m/q = 1463.6$ u/e, 3.3%, magenta) and a dimeric complex $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{C5 BTBP})][\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{C5 BTBP})_2]^{2+}$ ($m/q = 1166.5$ u/e, 28.8%, cyan). In contrast to the $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{C5 BTBP})_2]^{2+}$ complex, the $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{C5 BTBP})_2]^+$ complex attaches some water molecules. Hence, the hydrophobic character of the latter complex seems to be lower, which corroborates the hypothesis of inner sphere coordination of one nitrate ion in this case.

The nano ESI TOF MS spectrometry data confirm that, at high ligand concentrations (which are used in extraction experiments), the formation of the 1:2 complexes is favored; $[\text{Eu}(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ and $[\text{Eu}(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ are the dominating complexes. In similar experiments, Retegan et al. drew the conclusion that one nitrate is coordinated to the metal center in the 1:2 complexes.¹² The presented spectra in an octanolic solution in the present work also point to coordination of one nitrate ion in the first shell. In contrast to all other detected species, the $[\text{Eu}(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ complexes do not seem to attach water molecules during the ESI process. Hence, these species seem to be very hydrophobic, being evidence for a shielding of the nitrate ion by the hydrophobic moieties of the BTBP ligands. In contrast, the $[\text{Eu}(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ complexes, being present in solution at higher ligand concentrations, remain in a small solvent shell.

This suggests that the second nitrate ion is located in a second sphere, allowing the attachment of water molecules.

4. CONCLUSIONS

The investigation of the complexation of Eu^{III} by different BTBP ligands in an octanolic solution with complementary methods revealed a diverse behavior of the investigated BTBP ligands. Depending on the bulkiness of the respective moieties the probability to find an anion or a quenching solvent molecule coordinated to the metal center varies. Thus, using the weakly coordinating perchlorate anion, the fluorescence lifetime increased with increasing steric demand of the BTBP ligand. In contrast, in the solid state, even weakly coordinating anions may coordinate to the metal center in 1:2 complexes of sterically demanding ligands such as CyMe₄ BTBP. Care should therefore be taken when comparing complexes in solution and in solids. Steric effects are also important for Eu BTBP 1:2 complexes in solution with nitrate as the counterion. VSB spectroscopic investigations showed clearly that the coordination of a nitrate anion can occur when the alkyl chains of the BTBP ligands are relatively short. In addition, MS results show that [Eu(C₅ BTBP)₂(NO₃)₂]²⁺ has a more hydrophobic character compared to the other detected complex species.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

Titration of Eu^{III} with BTBP ligands monitored with ⁵D₀ → ⁷F₀ emission spectra (Figure S1) and crystallographic data in CIF format of **1** and **2**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E mail: michael.steppert@kit.edu.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support for this research was provided by the European Commission (Project ACSEPT, Contract No. FP7 CP 2007 211 267). M.S. acknowledges financial support by the Helmholtz–Russia Joint Research Group HRJRG011.

■ REFERENCES

- (1) OECD. *Actinide and fission product partitioning and transmutation, status and assessment report*; OECD Nuclear Energy Agency: Paris, 1999.
- (2) Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Desreux, J. F.; Vidick, G.; Bouslimani, N.; Modolo, G.; Wilden, A.; Sypula, M.; Vu, T. H.; Simonin, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (33), 13093–13102.
- (3) Benay, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (7), 2922–2934.
- (4) Foreman, M. R. S. J.; Hudson, M. J.; Geist, A.; Madic, C.; Weigl, M. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23* (5), 645–662.
- (5) Nilsson, M.; Andersson, S.; Drouet, F.; Ekberg, C.; Foreman, M. R. S. J.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J. O.; Magnusson, D.; Skarnemark, G. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24* (3), 299–318.
- (6) Nilsson, M.; Ekberg, C.; Foreman, M. R. S. J.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J. O.; Modolo, G.; Skarnemark, G. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24* (6), 823–843.
- (7) Fermvik, A.; Ekberg, C.; Englund, S.; Foreman, M. R. S. J.; Modolo, G.; Retegan, T.; Skarnemark, G. *Radiochim. Acta* **2009**, *97* (6), 319–324.
- (8) Retegan, T.; Ekberg, C.; Dubois, I.; Fermvik, A.; Skarnemark, G.; Wass, T. J. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25* (4), 417–431.

- (9) Ekberg, C.; Aneheim, E.; Fermvik, A.; Foreman, M.; Löfström-Engdahl, E.; Retegan, T.; Spendlikova, I. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55* (11), 5133–5137.
- (10) Hubscher-Bruder, V.; Haddaoui, J.; Bouhroum, S.; Arnaud-Neu, F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (4), 1363–1371.
- (11) Aneheim, E.; Ekberg, C.; Fermvik, A.; Foreman, M. R. S. J.; Retegan, T.; Skarnemark, G. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28* (4), 437–458.
- (12) Retegan, T.; Berthon, L.; Ekberg, C.; Fermvik, A.; Skarnemark, G.; Zorz, N. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27* (5), 663–682.
- (13) Magnusson, D.; Christiansen, B.; Foreman, M. R. S.; Geist, A.; Glatz, J. P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel, C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27* (2), 97–106.
- (14) Magnusson, D.; Christiansen, B.; Malmbeck, R.; Glatz, J. P. *Radiochim. Acta* **2009**, *97* (9), 497–502.
- (15) Geist, A.; Hill, C.; Modolo, G.; Foreman, M. R. S. J.; Weigl, M.; Gompper, K.; Hudson, M. J.; Madic, C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24* (4), 463–483.
- (16) Foreman, J.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Hill, C.; Madic, C. *Dalton Trans.* **2006**, No. 13, 1645–1653.
- (17) Hudson, M. J.; Boucher, C. E.; Braekers, D.; Desreux, J. F.; Drew, M. G. B.; Foreman, M. R. S. J.; Harwood, L. M.; Hill, C.; Madic, C.; Marken, F.; Youngs, T. G. A. *New J. Chem.* **2006**, *30* (8), 1171–1183.
- (18) Trumm, S.; Lieser, G.; Foreman, M. R. S. J.; Panak, P. J.; Geist, A.; Fanghänel, T. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (3), 923–929.
- (19) Vu, T. H. *Étude par spectrométrie de fluorescence de la solvation et de la complexation des ions Eu(III) en milieu octanol et à l'interface avec l'eau*; CEA-R-6229; Commissariat à l'énergie atomique: Saclay, France, 2009.
- (20) Schmidt, M.; Stumpf, T.; Fernandes, M. M.; Walther, C.; Fanghänel, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47* (31), 5846–5850.
- (21) Stumpf, T.; Fanghänel, T.; Grenthe, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, No. 20, 3799–3804.
- (22) Stumpf, S.; Stumpf, T.; Walther, C.; Bosbach, D.; Fanghänel, T. *Radiochim. Acta* **2006**, *94*, 243–248.
- (23) Stumpf, T.; Tits, J.; Walther, C.; Fanghänel, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276* (1), 118–124.
- (24) Colette, S.; Amekraz, B.; Madic, C.; Berthon, L.; Cote, G.; Moulin, C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (21), 6745–6751.
- (25) Denecke, M. A.; Rossberg, A.; Panak, P. J.; Weigl, M.; Schimmelpennig, B.; Geist, A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (23), 8418–8425.
- (26) Denecke, M. A.; Panak, P. J.; Burdet, F.; Weigl, M.; Geist, A.; Klenze, R.; Mazzanti, M.; Gompper, K. *C. R. Chem.* **2007**, *10* (10–11), 872–882.
- (27) Trumm, S.; Panak, P. J.; Geist, A.; Fanghänel, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *19* (19), 3022–3028.
- (28) Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. A. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240–2249.
- (29) Dole, R. B. *Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fundamentals, Instrumentation and Applications*, 1st ed.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1997.
- (30) Schalley, C. A. *Modern Mass Spectrometry*; Springer: New York, 2003.
- (31) Pramanik, B. N.; Ganguly, A. K.; Gross, M. L. *Applied Electrospray Mass Spectrometry*; Marcel Dekker: New York, 2002.
- (32) Walther, C.; Rothe, J.; Fuss, M.; Büchner, S.; Koltsov, S.; Bergmann, T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388* (2), 409–431.
- (33) Walther, C.; Fuss, M.; Büchner, S. *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 411–425.
- (34) Walther, C.; Rothe, J.; Brendebach, B.; Fuss, M.; Altmaier, M.; Marquardt, C. M.; Büchner, S.; Cho, H. R.; Yun, J. I. *Radiochim. Acta* **2009**, *97*, 199–207.
- (35) Steppert, M.; Walther, C.; Geist, A.; Fanghänel, T. *New J. Chem.* **2009**, *33* (12), 2437–2442.
- (36) Colette, S.; Amekraz, B.; Madic, C.; Berthon, L.; Cote, G.; Moulin, C. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (26), 7031–7041.

- (37) Colette, S.; Amekraz, B.; Madic, C.; Berthon, L.; Cote, G.; Moulin, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (7), 2215–2226.
- (38) SIR2002; SIR Pty. Ltd.: Terrey Hills, Australia, 2002.
- (39) Sheldrick, G. M. *SHELXL97*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- (40) Choppin, G. R.; Wang, Z. M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (2), 249–252.
- (41) Choppin, G. R.; Peterman, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174* (1), 283–299.
- (42) Frey, S. T.; Horrocks, W. D. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229* (1–2), 383–390.
- (43) Henrie, D. E.; Fellows, R. L.; Choppin, G. R. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18* (2), 199–224.
- (44) Horrocks, W. D.; Sudnick, D. R. *J. Ant. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334–340.
- (45) Kimura, T.; Nagaishi, R.; Kato, Y.; Yoshida, Z. *Radiochim. Acta* **2001**, *89* (3), 125–130.
- (46) Tanaka, F.; Kawasaki, Y.; Yamashita, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 1083–1088.
- (47) Lindqvist-Reis, P.; Walther, C.; Klenze, R.; Eichhöfer, A.; Fanghänel, T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *110*, 5279–5285.
- (48) Tsaryuk, V.; Savchenko, V. D.; Zolin, V.; Kudryashova, V. A. *Spectrochim. Acta, Part A* **2000**, *56* (6), 1149–1155.
- (49) Tsaryuk, V.; Savchenko, V. D.; Aryutkina, N. L.; Chenskaya, T. B. *J. Appl. Spectrosc.* **1994**, *60* (3), 185–192.
- (50) Tsaryuk, V.; Zolin, V.; Legendziewicz, J.; Szostak, R.; Gawryszewska, P. *Proc. 4th Int. Spring Workshop Spectrosc., Struct. Synth. Rare Earth Syst.* **2004**, *380* (1–2), 418–425.
- (51) Bergmann, T.; Martin, T. P.; Schaber, H. *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60* (4), 792–793.
- (52) Bergmann, T.; Martin, T. P.; Schaber, H. *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60* (3), 347–349.
- (53) Bergmann, T.; Goehlich, H.; Martin, T. P.; Schaber, H.; Malegiannakis, G. *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61* (10), 2585–2591.
- (54) Bergmann, T.; Martin, T. P.; Schaber, H. *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61* (10), 2592–2600.
- (55) Bünzli, J. C. G.; Klein, B.; Chapuis, G.; Schenk, K. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42* (9), 1307–1311.
- (56) Schimmelpfennig, B. Personal communication, 2010.
- (57) Volkov, S. V.; Evtushenko, N. P.; Yatsimirskii, K. B. *Teor. Éksp. Khim.* **1973**, *9* (2), 273–278.
- (58) Perelygin, I. S.; Mikhailov, G. P. *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1988**, *48* (5), 766–772.

5. Massenspektrometrische Untersuchungen des Hydrolyseverhaltens von $^{90}\text{Zr}(\text{IV})$ bei niedrigen Konzentrationen

5.1 Zielsetzung

Aufgrund des ähnlichen Hydrolyse- und Polymerisationsverhaltens steht Zr, welches hauptsächlich in der Oxidationsstufe +IV vorkommt, als Analogon für Pu(IV) im Fokus vieler Untersuchungen. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde das Hydrolyseverhalten von Zr untersucht. Benutzt man Zr_{nat} , so erlaubt die Sensitivität der ESI-MS für aquatische Zr-Ionen nur Messungen im mM-Bereich. Daher wurden als Fortsetzung der in [87] publizierten Arbeiten Messungen mit isotoopenreinem ^{90}Zr durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass sich die Signalintensität insbesondere polynuklearer Spezies nicht wie im Falle von natürlichem Zr auf fünf Isotopen verteilt (^{90}Zr mit 51,46%, ^{91}Zr mit 11,23%, ^{92}Zr mit 17,11%, ^{94}Zr mit 17,4% und ^{96}Zr mit 2,8%). Somit sind Messungen bei geringeren Konzentrationen möglich. Darüber hinaus wurde die Stabilität der in Lösung vorhandenen Spezies über einen Zeitraum von zehn Monaten beobachtet.

5.2 Experimentelles

Isotoopenreines $^{90}\text{ZrCl}_4$ wurde aus ^{90}Zr -Metall (STB Isotope GmbH) an der Universität Kyoto synthetisiert. Dabei wurde das ^{90}Zr -Metall unter Luftausschluss mit Chlorgas erhitzt. Es entstand ein weißer Feststoff, welcher unter Argonatmosphäre aufbewahrt wurde. Eingewogene Mengen wurden in HCl mit entsprechenden pH-Werten aufgelöst und verdünnt. In Tabelle 5.1 links sind die so hergestellten Proben **P1-P6** aufgeführt. Die Proben **Q1-Q6** (Tabelle 5.1 rechts) wurden durch Verdünnung mit HCl von Teilen der Proben **P1-P6** um einen Faktor 10 hergestellt. Der

pH-Wert wurde mittels einer Ross-Elektrode gemessen, die mit HCl-Standards kalibriert wurde. Alle Proben wurden mittels nano-ESI TOF MS zum einen kurz nach der Herstellung gemessen (abgesehen von **P4**), zum anderen nach einer Alterungszeit von 10 Monaten (**P1-P6** und **Q1, Q3, Q5**). Dabei wurden die Proben in geschlossenen PE Eppendorf Behältern aufbewahrt. Somit wurde ein Luftaustausch verhindert, es wurde jedoch auf Aufbewahrung unter Inertgas verzichtet.

1mM Proben				0.1mM Proben			
Name	pH	frisch	gealtert	Name	pH	frisch	gealtert
P1	0	+	+	Q1	0	+	+
P2	0.31	+	+	Q2	0.3	+	-
P3	0.76	+	+	Q3	0.98	+	+
P4	1.29	+	+	Q4	1.36	+	+
P5	1.78	+	+	Q5	1.97	+	-*
P6	1.91	+	-*	Q6	2.29	+	-*

Tabelle 5.1: ^{90}Zr -Proben, die mittels ESI MS gemessen wurden. *: Diese Proben gaben kein ausreichendes Messsignal. Wahrscheinlich kam es bei diesen Proben zu einer Konzentrationsabsenkung der Zr-Lösungsspezies durch Kolloidformation

5.3 Ergebnisse

In den folgenden Speziesverteilungen sind die polymeren Spezies bezüglich ihrer Anzahl an Metallatomen pro Polymer gewichtet. Das heißt, dass ein Decamer zehnmal mehr beiträgt, als ein Monomer. Die ESI Daten sind in den entsprechenden Speziationsplots als Symbole eingetragen, die Linien ergeben sich aus den Kalkulationen der NEA-Gleichgewichtskonstanten [77], welche in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Das Dimer $\text{Zr}_2(\text{OH})_4^{4+}$, welches in der Literatur kontrovers diskutiert wird, wurde in den Datensatz eingefügt. Für das Tetramer $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ ist die Gleichgewichtskonstante aus [66] entnommen und ein weiteres Tetramer $\text{Zr}_4(\text{OH})_{10}^{6+}$ wurde dem Datensatz hinzugefügt, um die in den Experimenten beobachtete kontinuierliche Hydrolyse zu berücksichtigen. Vom Einführen von Bildungskonstanten für größere Polymere wurde Abstand genommen, um eine generell akzeptierte Basis von Daten als Startpunkt zu haben. Im Folgenden wird die Nomenklatur (p,q) für die Zr-Spezies benutzt, bei der p die Anzahl der Zr-Atome und q die Anzahl der Hydroxidliganden in den Polymeren beschreibt. Die unterschiedlichen Spezies weisen Verteilungen in der Anzahl der Hydroxidliganden auf.

5.3.1 $[\text{Zr}] = 10^{-3}\text{M}$

Die Proben wurden zunächst direkt nach der Herstellung gemessen. Bei pH 0 kommt es nur zur Bildung von Monomeren und kleinen Polymeren bis hin zu Tetrameren. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Anzahl der Zr-Atome in den Polymeren zu. Diese größeren Polymere bilden sich sogar schon bei relativ niedrigen pH-Werten.

Abbildung 5.1 oben zeigt das Massenspektrum der frisch hergestellten Probe **P2** (pH 0.31). Die Decamere $(10, q)^{++}$ ($q = 34-36$) dominieren das Spektrum. Daneben werden auch noch nonamere und undecamere Spezies gebildet. Das Auftreten der großen

Spezies	$\log \beta_{p,q}^o$ ^{a)}	$\log {}^* \beta_{p,q}^o$	ϵ_{i,Cl^-}	ϵ_{i,OH^-}
Zr ⁴⁺	—	—	0.33 ^{c)}	0.64 ^{f)}
Zr(OH) ³⁺	14.1	0.32	0.18 ^{d)}	0.36 ^{f)}
Zr(OH) ₂ ²⁺	27.8	0.30	0.08 ^{d)}	0.18 ^{f)}
Zr(OH) ₃ ⁺	36.15	-5.1	0.08 ^{d)}	0.18 ^{f)}
Zr(OH) ₄	52.8	-2-2	0.08 ^{d)}	0.18 ^{f)}
Zr ₂ (OH) ₄ ⁴⁺	59.7	4.7	0.18	0.64 ^{f)}
Zr ₃ (OH) ₄ ⁸⁺	55.4	0.4	0.18 ^{d)}	0.64 ^{f)}
Zr ₃ (OH) ₉ ³⁺	135.9	12.2	1.7 ^{d)}	0.38 ^{f)}
Zr ₄ (OH) ₈ ⁸⁺	117.9	7.95 ^{b)}	3.0 ^{e)}	0.64 ^{f)}
Zr ₄ (OH) ₁₀ ⁶⁺	149	11.5	0.28	1.44 ^{f)}
H ⁺	—	—	0.12 ^{g)}	—

a) Reaktion $pZr^{4+} + qOH^- \rightleftharpoons Zr_p(OH)_q^{4p-q}$ b) aus [66]. In [77] ${}^* \beta_{p,q}^o = (6.52 \pm 0.65)$ c) aus [77] d) bestimmt aus ϵ_{Zr^{4+}, Cl^-} und der quadratischen Ladungs/Radius-Abhängigkeit [77] e) aus [77] f) bestimmt aus dem Wert in [75] und der quadratischen Ladungs/Radius-Abhängigkeit [77] g) aus [160]

Tabelle 5.2: Gleichgewichtskonstanten und Wechselwirkungskoeffizienten (“interaction coefficients”) für Zr(IV)-Hydroxidkomplexe

Polymere bei solch niedrigen pH-Werten war anhand der Daten der NEA-TDB nicht zu erwarten, war aber bereits von Sasaki berichtet worden [161]. Abbildung 5.2 oben zeigt die Speziesverteilung aller gemessenen Proben. Es fällt auf, dass die Daten für die frisch gemessenen Proben eine große Streuung aufweisen und nur schlecht von den Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden.

Nach einer Alterungszeit der Proben von 10 Monaten wurden wieder ESI-Spektren aufgenommen. Abbildung 5.1 unten zeigt das Spektrum der gealterten Probe bei pH 0.31. Während in den Lösungen, die zeitnah nach der Herstellung gemessen wurden noch größere polymere Spezies detektiert werden, scheinen diese nicht langzeitstabil zu sein; ihre relativen Anteile nehmen ab. Über den Alterungsprozess nehmen die Anteile der Decamere und Undecamere bis unter das Detektionslimit ab, und das Spektrum lässt sich mit Polymeren $[Zr_p(OH)_q \cdot Cl_n]^{z+}$ mit $p \leq 4$ beschreiben.

Der Speziesplot der Messungen der gealterten Proben **P2** ist in Abbildung 5.2 unten gezeigt. Der relative Anteil monomerer Spezies sinkt mit steigendem pH ab. Das in den Datensatz eingebrachte Dimer $Zr_2(OH)_4^{4+}$ ist auch nach einem Zeitraum von 10 Monaten noch eindeutig detektierbar. Vom Modell werden die trimeren Komplexe für $pH < 1$ überschätzt, und die Bildung des Tetramers gleichzeitig unterschätzt. Bei pH-Werten über 1 fallen größere Polymere mehr ins Gewicht; ab pH 1.3 dominieren die Decamere gar die Speziesverteilung. Die Anteile der Dimere und Tetramere folgen grundsätzlich den erwarteten Trends im berechneten Speziationsdiagramm. Die Datenpunkte weisen eine geringere Streuung auf als bei den frischen Proben.

Da von der gealterten Probe **P6** kein zufriedenstellendes ESI MS Signal erhalten werden konnte, wurde diese Probe mit einem 10 kD Filter filtriert und die Konzentration von ⁹⁰Zr mittels ICP-MS bestimmt. Nur 30% der in der unfiltrierten Lösung vorhandenen Zr-Konzentration wurde im Filtrat detektiert. Der größte Anteil von Zr in Lösung wurde durch den Filter zurückgehalten.

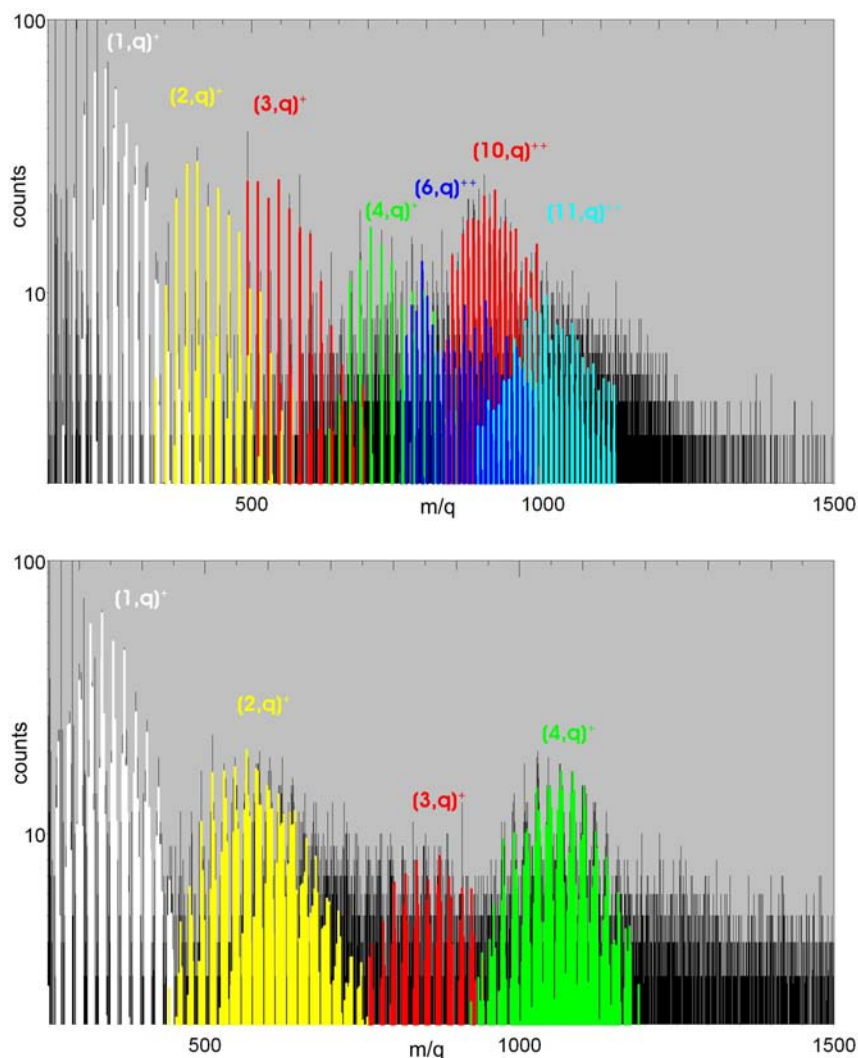


Abbildung 5.1: Massenspektren der Probe **P2** ($[\text{Zr}] = 1\text{mM}$ in HCl bei $\text{pH } 0.31$). Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen um minore Spezies und Isotopenverteilungen besser sichtbar zu machen. *Oben*: Frische Lösung. Ein deutlicher Anteil decamerer Spezies ist im Spektrum zu erkennen, und sogar undecamere Spezies haben sich gebildet. *Unten*: Gealterte Lösung. Die großen Polymere sind nicht über längere Zeiträume stabil. Die Lösung zeigt einen Alterungsprozess.

5.3.2 $[\text{Zr}] = 10^{-4}\text{M}$

Abbildung 5.3 zeigt die ESI Spektren von Probe **Q4** (frisch (oben) und gealtert (unten) bei $\text{pH } 1.36$). Vergleicht man beide Spektren fällt auf, dass sie sich untereinander nicht so sehr unterscheiden wie die höher konzentrierten Proben. Es werden im Wesentlichen die gleichen Spezies detektiert und bei diesen pH -Werten scheinen die gebildeten größeren Polymere über den längeren Zeitraum stabil zu sein. Diese Proben zeigen keinen so deutlichen Alterungseffekt. Die Speziesplots der beiden Messreihen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Für die frischen Proben ist eine deutlich geringere Streuung der ESI-Daten zu erkennen als bei den konzentrierteren Proben.

Die Proben **Q5** und **Q6** führten nur als frisch hergestellte Proben zu einem auswertbaren ESI-Signal.

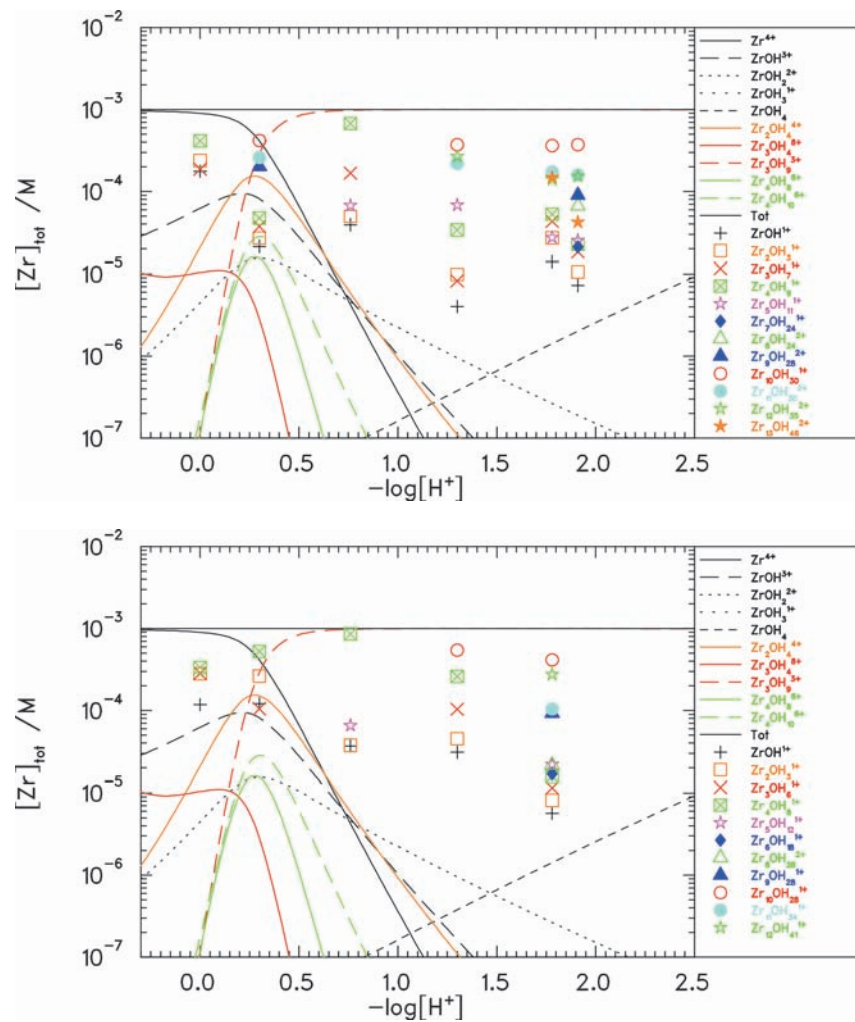


Abbildung 5.2: Speziesverteilung für die ESI-Daten der $[Zr] = 10^{-3}M$ -Lösungen (**P1-P6**). ESI Daten sind als Symbole dargestellt, während die Linien den Berechnungen nach [77] und [66] für das Tetramer $Zr_4(OH)_8^{8+}$ entsprechen. *Oben*: frische Lösungen. *Unten*: Über 10 Monate gealterte Lösungen.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Bei den höher konzentrierten Proben ist ein ausgeprägter Alterungseffekt zu erkennen: Sogar bei sehr niedrigen pH-Werten sind in den frischen Lösungen sehr große Polymere enthalten, welche sich nicht mit den in der NEA-TDB gefundenen Bildungskonstanten beschreiben lassen [77]. Nach einer Zeit von 10 Monaten steigt der relative Anteil der kleineren Polymere auf Kosten der großen Polymere an. Das Gleichgewicht stellt sich nicht schnell ein, was zu einer großen Streuung der ESI-Daten und einer damit einhergehenden Abweichung von den Vorhersagen des Modells der NEA-TDB führt.

Nach zehnmönatiger Alterung stimmen die ESI-Daten deutlich besser mit dem Modell überein (vergleicht man Abbildung 5.2 oben und unten). Die relativen Anteile der monomeren, dimeren und tetrameren Komplexe mit variierendem pH folgen im Wesentlichen den erwarteten Trends im kalkulierten Speziesdiagramm. Der relative Anteil der monomeren Spezies sinkt mit steigendem pH ab. Bei **P1** weicht er jedoch stark vom erwarteten Wert des Modells ab. Die dimeren Spezies, welche von der

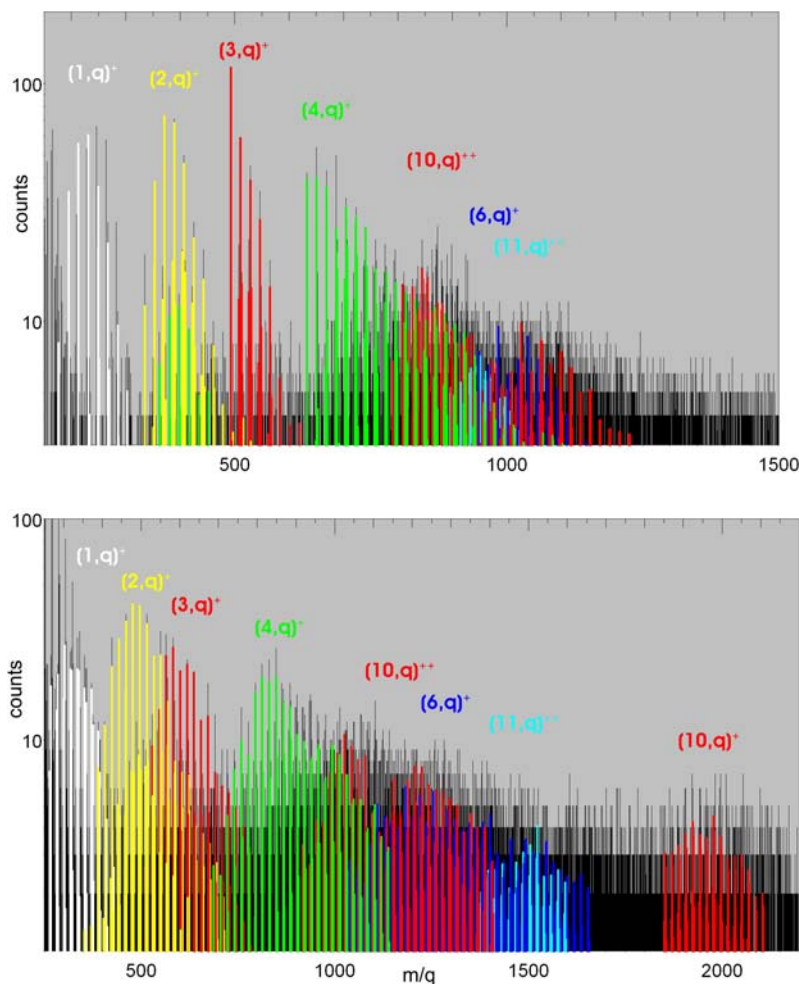


Abbildung 5.3: Massenspektren der Probe **Q4** ($[\text{Zr}] = 0.1\text{mM}$ in HCl bei $\text{pH } 1.36$).
Oben: frische Lösung. *Unten:* gealterte Lösung. Der weniger ausgeprägte Alterungsprozess bei den verdünnten Lösungen ist deutlich erkennbar. Bei diesem pH sind die größeren Polymere über eine große Zeitspanne stabil.

NEA nicht für die Datenbank in Betracht gezogen wurden, sind eindeutig stabil und daher in den Datensatz eingefügt worden. Die Tatsache, dass der Anteil der Trimere bei pH -Werten unter 1 mit dem Datensatz übereinstimmt, bei höheren pH -Werten hingegen überschätzt wird, liegt daran, dass die (3,9)-Spezies in der Datenbasis das Polymer mit der niedrigsten Ladung ist und somit die hohen pH -Regionen dominiert. Die festgestellte, vom Modell unterschätzte, Bildung der Tetramere (obwohl sogar schon eine größere Bildungskonstante aus [66] implementiert wurde), wurde auch schon bei vorhergehenden Untersuchungen berichtet [87]. Bei $\text{pH} > 1.0$ sind die großen Polymere (Nonamere - Dodecamere) stabil und dominieren die Speziesverteilung. Sie bleiben in den Proben mit hohen pH -Werten (**P4** und **P5**) stabil, wo der Alterungseffekt nicht so sehr zum Tragen kommt. Bei noch höheren pH -Werten geht die Polymerisierung unter Bildung von kolloidalen Spezies weiter, wie im Filtrationsexperiment von **P6** gezeigt. Nur 30% der gesamten Zr Konzentration waren Lösungsspezies, der Rest lag kolloidal vor. Ähnliche Alterungseffekte sind auch bei festen Phasen von Zr festgestellt worden. Lässt man amorphes Zr(OH)_4 altern, oder erhitzt dieses, so sinkt seine Löslichkeit. Es zeigt eine Annäherung an die Löslichkeit

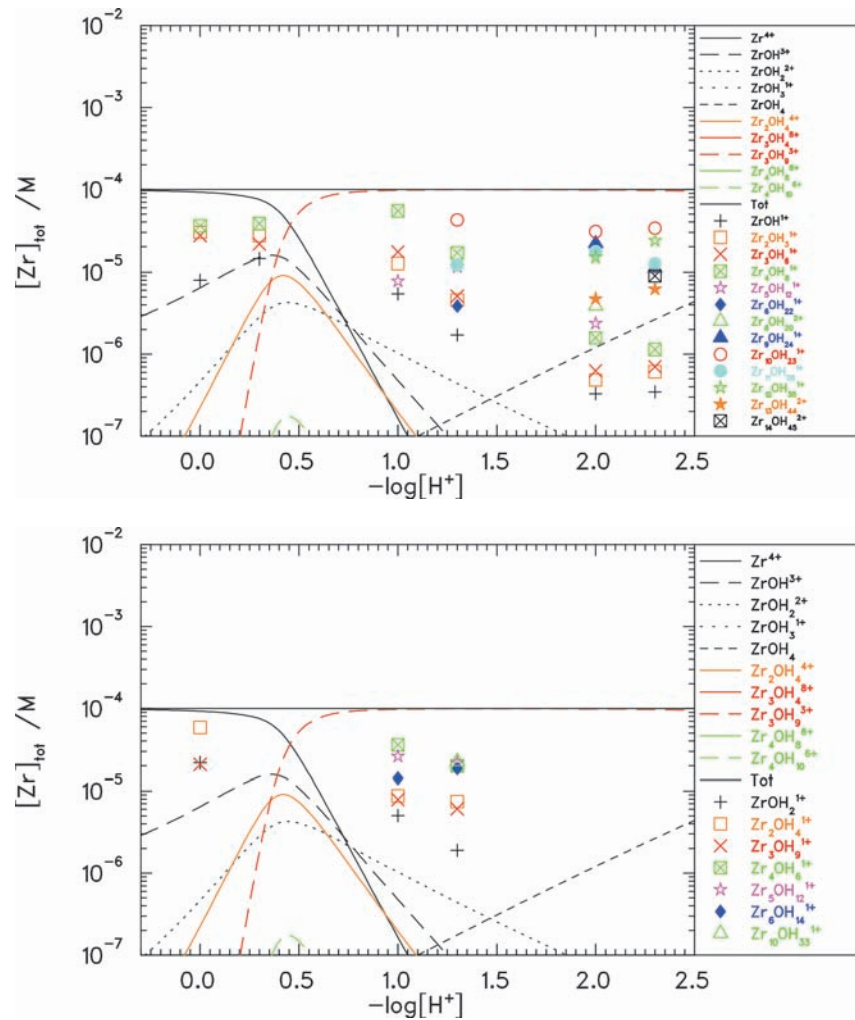


Abbildung 5.4: Spezies Verteilung für die ESI-Daten der $[Zr] = 10^{-4}M$ Lösungen (**Q1-Q6**). *Oben*: frische Lösungen. *Unten*: über 10 Monate gealterte Proben.

von kristallinem ZrO_2 , was einer langsamen Umwandlung bei der Alterung zu dieser festen Phase entspricht [162].

Vergleicht man die 0.1mM Lösungen mit den höher konzentrierten, so stellt man eine deutlich geringere Streuung der Daten, auch bei den frischen Lösungen, fest. Wie oben erwähnt, wurden die niedriger konzentrierten Proben einige Tage nach der Herstellung der 1mM Proben aus diesen durch Verdünnung hergestellt. Dies führte zu einer Vorequilibration der Proben, was sich in weniger ausgeprägter Streuung der ESI-Datenpunkte niederschlägt (siehe Abbildung 5.4 oben).

Generell bilden sich kleinere Polymere und die Anzahl der unterschiedlichen Spezies nimmt ab. Die Tatsache, dass von den Proben **Q5** und **Q6** nach 10 Monaten keine hinreichende ESI-MS-Signalintensität erhalten werden konnte, könnte durch Kolloidbildung und damit einhergehenden Absenkung der Konzentration der Lösungsspezies unter das Detektionslimit ($< 10^{-5}M$) zu erklären sein. Die Speziesverteilung lässt sich trotz geringerer Anzahl an Spezies in den verdünnten Lösungen nach wie vor nicht ausreichend durch den Datensatz erklären.

5.5 Schlussfolgerungen

Die größere Anzahl an unterschiedlichen Spezies lässt sich, wie schon in [87] berichtet, durch eine kontinuierliche Hydrolyse erklären. Es bilden sich nicht ausschließlich definierte Spezies mit einer bestimmten Anzahl an Hydroxidliganden, sondern die Anzahl dieser Liganden in den entsprechenden Polymeren zeigt eine Verteilung. Diese kontinuierliche Hydrolyse lässt sich durch die Fähigkeit der ESI-MS, auch sehr unterdrückte Spezies nachzuweisen, detektieren. Somit bietet diese Methode zusätzliche Informationen über die in Lösung befindlichen Spezies, die mit indirekten Methoden nicht zu erhalten sind. Die NEA-TDB liefert einen großen Datensatz, der Löslichkeitsphänomene beschreibt und die Daten vieler Methoden wie z.B. coulometrischer und potentiometrischer Titration reproduzieren kann. Die Gesamtheit aller in Lösung befindlicher Spezies scheint jedoch nicht vollständig beschrieben zu sein, da es schwierig ist, einen konsistenten Parametersatz so vieler Spezies für die thermodynamischen Gleichungen zu erhalten. Die Kenntnis aller in Lösung befindlicher Spezies ist jedoch unumgänglich für ein Verständnis aller in Lösung ablaufender Prozesse. Hierzu kann die ESI-MS einen Beitrag leisten.

6. Polymerisationsprozesse in Pu(V)-Lösungen

6.1 Zielsetzung

Wie bereits erwähnt, weist tetravalentes Plutonium eine große Tendenz zur Hydrolyse auf. Diese führt über Polymerbildung [59, 163] zur Bildung von Kolloiden [60]. Sowohl die polymeren Spezies [7], als auch die festen Phasen [6] sind dabei nicht nur aus Pu(IV) zusammengesetzt, sondern weisen auch Anteile von Pu(V) auf. Dies und der Sachverhalt, dass die Autoreduktion von Pu(V) durch die Anwesenheit von Pu(IV)-Kolloiden stark beschleunigt wird [6], legen die Vermutung nahe, dass die kolloidalen und polymeren Spezies die Oxidationsstufen III und IV mit den höheren verknüpfen. Die Bildung der Pu-Polymere wurde bisher nur von Pu(IV)-Lösungen ausgehend untersucht, wobei ihre Auflösung und nachfolgende Umwandlung zum Pu(V) beobachtet wurde. In der vorliegenden Arbeit soll die umgekehrte Reaktion untersucht werden, d.h. es soll geklärt werden, ob sich ausgehend von Pu(V)-Lösungen gemischtvalente Pu(IV)-Polymere und -Kolloide bilden und das Pu nachfolgend zum Pu(IV) reduziert wird.

6.2 Experimentelles

Eine ^{242}Pu -Stammlösung mit $[\text{Pu}] = 10\text{mM}$ in 1M HClO_4 wurde zu Pu(V) elektrolysiert. Aus dieser Stammlösung wurde durch Verdünnung mit HCl eine Probe mit $[\text{Pu}] = 4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ bei pH 1.6 hergestellt (Probe **1**). Der pe-Wert dieser Lösung lag bei 13.4. Somit lag die Probe im Stabilitätsfeld von amorphem PuO_2 . Es wurde mit kolloidfreiem Wasser und ultrafiltrierten Säuren gearbeitet, um einen Kolloideintrag in die Lösung zu verhindern. Zu Vergleichszwecken wurden noch weitere Lösungen hergestellt: Ein Teil der Lösung wurde mit einer kolloidalen Pu(IV)-Lösung versetzt ($[\text{Pu}] = 3.3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ mit einer Zusammensetzung von 21% Pu(VI), 30% Pu(IV) und 49% Pu in kolloidaler Form). Dabei wurde ein Kolloidanteil von etwa 1% der ursprünglichen Pu-Konzentration zugegeben (Probe **2**). Der Einfluß der Zugabe dieser Kristallisationskeime wurde mit einer Referenzlösung von HCl mit gleichem pH und gleicher Kolloidzugabe überprüft.

Durch Titration eines Teils der Probe **1** mit NaOH zu pH 3, wurde Probe **3** mit einer finalen Konzentration von $[\text{Pu}] = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ hergestellt. Eine Probe mit frisch hergestelltem kolloidalen Pu(IV) (Probe **A**) wurde ebenfalls mit den anderen Lösungen verglichen. Die Lage aller untersuchter Lösungen im Eh/pH-Diagramm ist in Abbildung 6.1 aufgetragen.

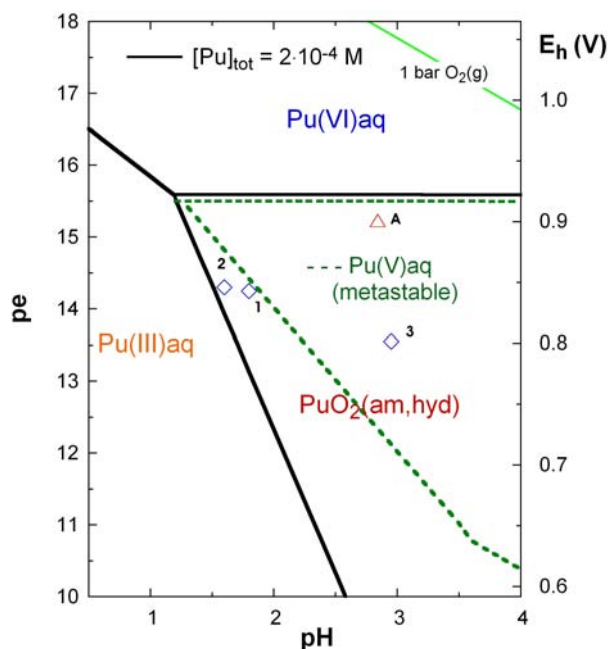


Abbildung 6.1: Ausschnitt des Eh/pH-Diagramm mit kalkulierten Stabilitätsfeldern der unterschiedlichen Pu-Spezies [164]. Die Positionen der gemessenen Proben sind als Symbole in das Diagramm eingefügt.

Die Proben wurden mit einer Kombination aus UV-Vis-Spektroskopie (s. Abschnitt 3.1), EXAFS und XANES (s. Abschnitt 3.6) und LIBD (s. Abschnitt 3.5) untersucht.

6.3 Ergebnisse

Probe **1** wurde unter pH/Eh-Kontrolle in das Stabilitätsfeld von $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ überführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Wasser und die eingesetzten Säuren kolloidfrei waren. Im UV-Vis Spektrum (Abbildung 6.2) lässt sich jedoch kaum eine Änderung der Zusammensetzung der Pu-Oxidationsstufen erkennen (Pu(V) 84%, Pu(VI) 7%, Pu(IV) 1.3%, Pu(III) 6.4%, Pu(coll) 1.3%). Das Plutonium verbleibt in der Oxidationsstufe +V. Das entsprechende XANES-Spektrum der Lösung liefert auch keine Hinweise auf eine Verschiebung der WHITE LINE und somit eine Änderung der Oxidationsstufe. Nach zwei Monaten wurde die Probe wiederum mittels UV-Vis, EXAFS und XANES untersucht. Auch nach dieser Zeit trat keine nennenswerte Erhöhung des Anteils kolloidaler Pu(IV)-Spezies auf. Lediglich die Anteile von Pu(III) und Pu(VI) erhöhten sich nach dieser Zeit (Pu(V) 64%, Pu(VI) 16.7%, Pu(IV) 1.8%, Pu(III) 14.4%, Pu(coll) 2.4%). Der kleine Anstieg des kolloidalen Anteils ist nicht signifikant.

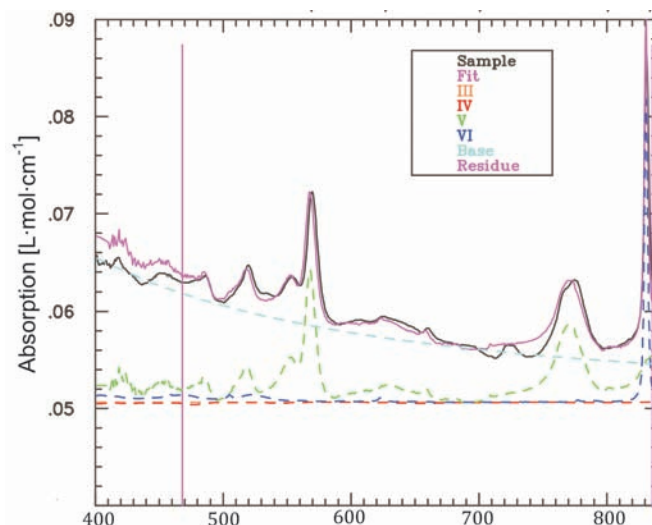


Abbildung 6.2: UV-Vis-Spektrum von Probe **1**. Der Hauptanteil des in Lösung vorhandenen Pu verbleibt in der Oxidationsstufe +V.

In Abbildung 6.3 sind die L_{III} -Kanten XANES-Spektren der Proben aufgetragen. Die dunkelblaue Linie ist das Spektrum der Probe **1**. Die Bande zeigt die typische Form und Position der Pu(V)-Lösungsspezies mit einem Peakmaximum bei 18064 eV. Die Anteile anderer Oxidationsstufen sind somit relativ gering. Auch das entsprechende EXAFS-Spektrum der Probe **1** (Abbildung 6.4 oben) spiegelt die Bindungsabstände einer reinen Pu(V)-Spezies wider. Der entsprechende Fit zeigt zwei Sauerstoff-Rückstreuer bei 1.82 Å, dem typischen Wert der axialen doppelt gebundenen Plutonyl-Sauerstoffatome und 4.5 äquatoriale Sauerstoff-Rückstreuer in einem Abstand von 2.47 Å. Alle Bindungsabstände und Fitparameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Probe **A** ist eine kolloidale Pu(IV)-Referenzprobe. Im XANES-Spektrum (Abbildung 6.3, schwarze Linie) zeigt sie ein deutlich höheres Absorptionsmaximum als im Fall der Pu(V)-Lösung. Auch die Bandenform unterscheidet sich. Weist die Pu(V)-Lösung noch typische Merkmale des Pu(V) Plutonyl-Ions, wie die Schulter bei höheren Energien, die auf Mehrfachstreuung entlang der Plutonyl-Achse hindeutet, auf, verschwindet diese Schulter für die PuO₂(am, hyd)-Probe. Die Lage des Maximums ist deutlich zu höheren Energien verschoben.

Da die Plutonium(V)-Lösung auch über zwei Monate keine nennenswerte Kolloidbildung zeigte, wurde ein Teil der Lösung mit einem kleinen Teil einer gealterten Pu(IV)-Lösung versetzt. Dabei wurde ein Pu-Anteil von etwa einem Prozent der Gesamtkonzentration von Probe **1** zugegeben. Der Einfluß der Zugabe der Pu(IV)-Kolloide äußerte sich im XANES-Spektrum in einer leichten Verschiebung der WHITE LINE um etwa 0.5 eV zu höheren Energien. Dies deutet auf einen erhöhten Anteil von Pu(IV) hin.

Auch das EXAFS-Spektrum zeigt eine Aufspaltung der Schalen der Sauerstoff-Rückstreuer (siehe Abbildung 6.4 Mitte). Der Anteil der axialen Plutonyl-Sauerstoffatome nimmt ab (1.2 O_{ax} bei 1.80 Å). Bei den äquatorialen Sauerstoffatomen zeigt das Signal eine Aufspaltung. Der Fit ergibt einen Wert von 7.8 Sauerstoffatomen in einem Abstand von 2.35 Å (siehe Tabelle 6.1). Diese könnten von Hydroxidliganden und Wasser-Liganden herrühren. Die Absenkung des Anteils axialer

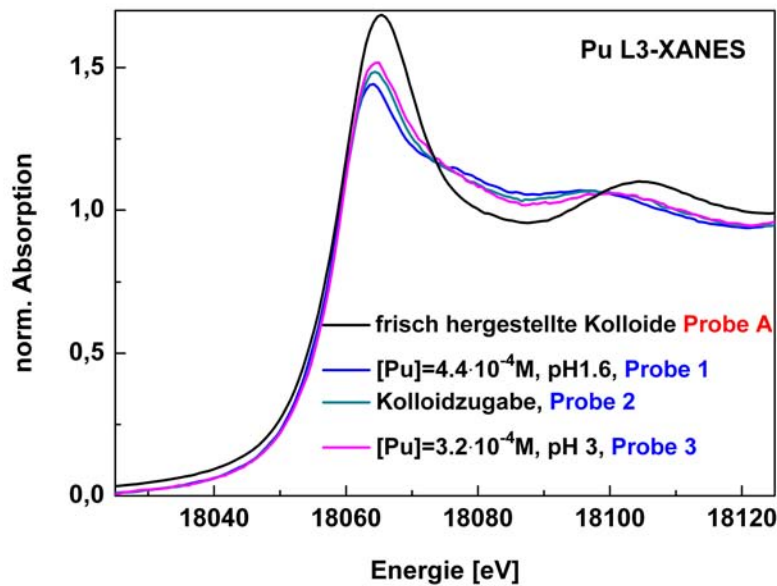


Abbildung 6.3: Pu L3-XANES Spektren der untersuchten Proben. Probe **A** (schwarz) ist eine Referenzprobe mit frisch hergestelltem kolloidalen Pu(IV). Probe **1** (blau) liegt im Stabilitätsfeld von $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$, zeigt jedoch nur das Spektrum einer reinen Pu(V)-Lösung. Probe **2** (cyan) und Probe **3** (magenta) zeigen eine Annäherung an das Spektrum von Probe **A**. Durch die Zugabe von Kolloiden bzw. NaOH wurde eine teilweise Kolloidbildung induziert.

Sauerstoffatome in Verbindung mit dem Anstieg des Anteils der Sauerstoffatome in einem Bindungsabstand von 2.35 Å deutet auf die Bildung von hydrolysierten Pu(IV)-Spezies hin. Auch das UV-Vis-Spektrum zeigt einen Anstieg der kolloidalen Pu Spezies auf 10% der Gesamtkonzentration (Abbildung 6.5). Bei diesem Spektrum wurde der zugefügte Kolloidanteil als Untergrund abgezogen. Nach einer Zugabe von 1% Pu in kolloidaler Form wurde also ein Anstieg der Kolloidfraktion auf 10% der Gesamtkonzentration induziert.

Mittels LIBD wurden die Konzentration und die Größenverteilung der kolloidalen Spezies in Lösung bestimmt. Die s-Kurve, welche die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines breakdown-Ereignisses gegen die Laserenergie aufträgt, ist in Abbildung 6.6 gezeigt (orange Symbole für Probe **2**). Der relativ frühe Anstieg der breakdown-Ereignisse bei kleinen Laserenergien deutet, in Übereinstimmung mit den spektroskopisch bestimmten zehnpromtigen Anteil an der Pu-Gesamtkonzentration, auf die Bildung von großen Kolloiden hin.

Bei Probe **3** wurde in einem Teil der Ausgangslösung mit NaOH auf pH 3 titriert. Das UV-Vis-Spektrum dieser Probe zeigt einen großen Kolloidanstieg im niedrigen Wellenlängenbereich (Abbildung 6.7). Nur noch 72% der Plutonium-Konzentration können mit dieser Methode detektiert werden. Auch das Pu-L_{III} XANES Spektrum (Abbildung 6.3, rote Linie) zeigt eine weitere Verschiebung der WHITE LINE, ein erhöhtes Peakmaximum und eine Änderung der Kurvenform. Eine Annäherung an die Kurve von Probe **A** ist beim Spektrum von Probe **3** deutlich zu erkennen. Eine signifikante Änderung des EXAFS-Spektrums (Abbildung 6.4 unten) ist ebenfalls

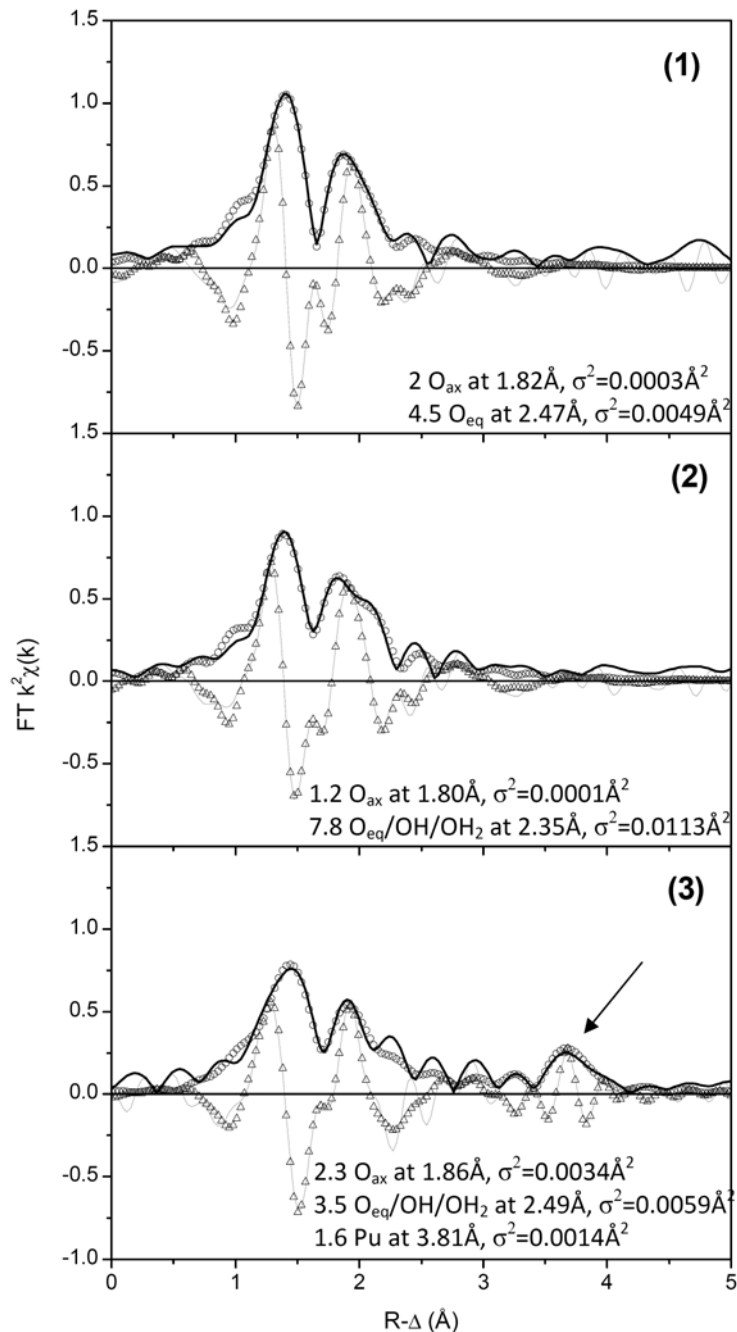


Abbildung 6.4: Pu-L_{III}-EXAFS Messungen der Proben **1-3**. Die Fitparameter sind in die jeweiligen Spektren eingetragen und in Tabelle 6.1 zusammengefasst. *Oben:* Das Spektrum der Probe **1** lässt sich mit den Parametern einer reinen Pu(V)-Lösung fitten. *Mitte:* Die Zugabe von kolloidalem Pu(IV) führt zu einer Aufspaltung in der Sauerstoffschale und einem Absinken des Anteils der axialen Plutonyl-Sauerstoffe. *Unten:* Die Zugabe von NaOH induziert das Auftreten von kolloidalen Spezies. Eine Pu-Pu-Rückstreuung über die Pu-O-Pu-Einheiten der polymeren/kolloidalen Spezies tritt bei 3.81 \AA auf.

auszumachen. Neben den axialen und äquatorialen Sauerstoffatomen ist noch ein weiterer Rückstreuer bei 3.81 \AA zu erkennen (Fitresultate siehe Tabelle 6.1). Die-

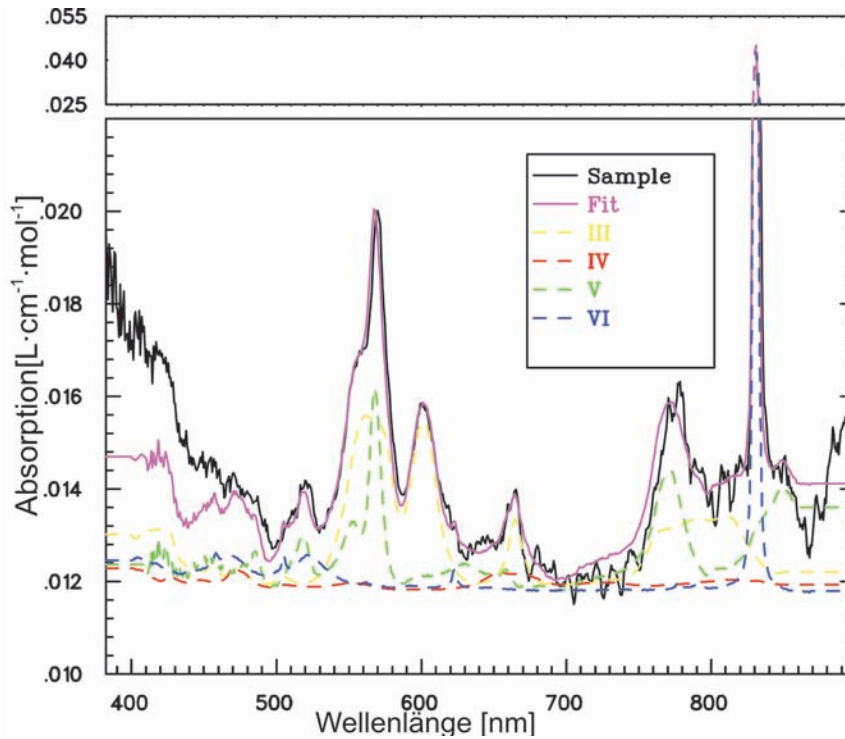


Abbildung 6.5: UV-Vis-Spektrum von Probe **2**. Es wird ein Anteil der kolloidalen Pu(IV)-Spezies von 10% detektiert.

Probe	Fitbereich R- Δ (Å)	Schale	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)	R-Faktor
Probe 1	0.95-2.30	O _{ax}	2.0	1.82	0.0008	3.12	0.0054
		O _{eq}	4.9	2.46	0.0048 [§]	-2.50	
Probe 2	1.10-2.27	O _{ax}	1.2	1.80	0 ^{§§}	5.10	0.0027
		O _{eq}	7.8	2.35	0.0113 [§]	-8.54	
Probe 3	1.01-4.17	O _{ax}	2.3	1.86	0.0034	13.57	0.0540
		O ₂	3.5	2.49	0.0059 [§]	-1.56	
		Pu	1.6	3.81	0.0014	3.78	

§ Dritte Kumulante angewendet. §§ Fit auf nicht-negativen Wert beschränkt.

Tabelle 6.1: Fitresultate für die Pu-L_{III} EXAFS-Messungen der Proben **1-3**.

ser rührt von einer Rückstreuung von über Sauerstoffatome verbrückter weiterer Plutoniumatome her.

Die LIBD-Messung der Probe **3** (Abbildung 6.6, rote Symbole) ergab eine Kolloidkonzentration in Lösung von nur $5.6 \cdot 10^{-6}$ M. Mit dieser Konzentration ist die detektierte Abnahme der Pu-Konzentration im UV-Vis nicht zu erklären. Mittels LIBD sind jedoch nur Kolloide einer Größe < 900 nm detektierbar. Diese Größe scheint von den Kolloiden in Lösung überschritten worden zu sein.

6.4 Diskussion

Im Eh/pH-Diagramm (Abbildung 6.1) sind die kalkulierten Stabilitätsfelder der unterschiedlichen Pu-Oxidationsstufen aufgetragen. Pu(V)_{aq} ist metastabil. Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, neigt es zur Disproportionierung. Obwohl Probe **1**, welche sorgfältig ohne das Einbringen von Fremdkolloiden hergestellt wurde, mittels

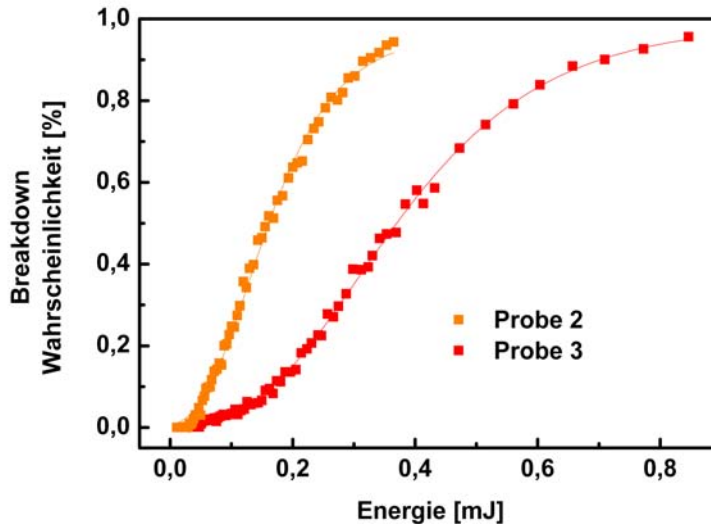


Abbildung 6.6: LIBD-S-Kurve von Proben **2** und **3**. *Probe 2*: Wie im UV-Vis-Spektrum wurde ein Anteil von 10% der Gesamt-Plutoniumkonzentration in kolloidaler Form in Lösung detektiert. *Probe 3*: Im Gegensatz zum detektierten Kolloidanteil im UV-Vis-Spektrum wird nur ein Anteil von etwa 1% mittels LIBD detektiert. Die gebildeten Kolloide sind zu groß, um mit dieser Methode detektiert zu werden (> 900 nm).

Eh/pH-Kontrolle in das Stabilitätsfeld von $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ überführt wurde, zeigte sich keine Bildung von Pu(IV)-Spezies. Das UV-Vis- (Abbildung 6.2) und auch das XANES-Spektrum (Abbildung 6.3, blaue Linie) zeigen nur die Merkmale einer reinen Pu(V)-Lösung [37]. Auch nach zwei Monaten zeigte sich diesbezüglich keinerlei Änderung. Das Plutonium wies keine Reduktion zur Oxidationsstufe +IV auf, und auch keinerlei Bildung von polymeren oder kolloidalen Spezies. Lediglich die Disproportionierung konnte beobachtet werden: der Anteil an Pu(III) und Pu(VI) nahm mit der Zeit auf Kosten der Pu(V)-Konzentration zu. Die relativ hohe Stabilität von Pu(V)-Lösungen wurde schon früh in der Literatur beschrieben [57]. Hier wurde festgestellt, dass für die Reduktion von Pu(V)-Lösungen zu Pu(IV)-Spezies und der Bildung von kolloidalen Spezies Kristallisationskeime benötigt werden.

Der Effekt der Zugabe von kolloidalem Pu(IV) ist in allen eingesetzten Spektroskopiemethoden erkennbar (*Probe 2*). Ein Anstieg des Anteils kolloidaler Spezies deutlich über den eingebrachten Anteil hinaus wird in den UV-Vis-Spektren und bei den LIBD-Messungen deutlich.

Im Vergleich zur reinen Pu(V)-Lösung verschiebt sich die WHITE LINE bei *Probe 2* leicht zu höheren Energien und ihr Absorptionsmaximum steigt an. Dies lässt auf eine anteilige Bildung von PuO_2 schließen. Es wird jedoch auch deutlich, dass es sich hierbei nur um eine Mischung aus verschiedenen Oxidationsstufen handelt. Auch das EXAFS-Spektrum dieser Probe deutet auf eine teilweise Bildung von Pu(IV)-Spezies hin (Abbildung 6.4 Mitte). Der Anteil der axialen Plutonyl-Sauerstoffatome am Streusignal nimmt ab, jedoch reicht die Konzentration der gebildeten PuO_2 -Spezies nicht aus, um ein detektierbares Signal, das auf eine Pu-Pu-Rückstreuung hinweist, zu erzeugen.

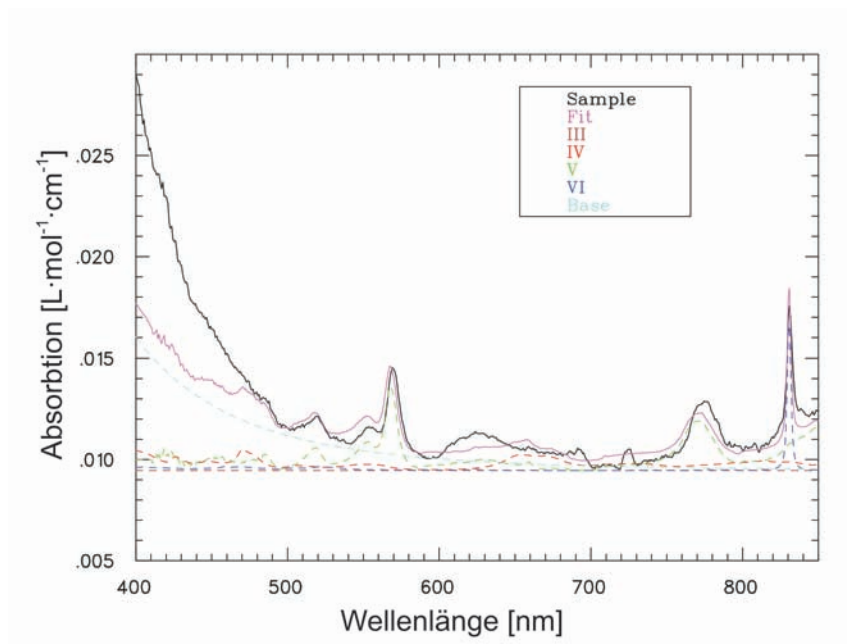


Abbildung 6.7: UV-Vis-Spektrum von Probe **3**. Der Anstieg im linken Teil des Spektrums rührt von kolloidalen Spezies her. Die detektierte Konzentration entspricht nur etwa 72% der Gesamtkonzentration. Dies deutet auf die Bildung polymerer und kolloidaler Spezies hin.

Der Anstieg des Kolloidanteils um 10% der Gesamtkonzentration bewirkt bei den Röntgenabsorptionsmethoden aufgrund des Detektionslimits von $>5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ nur relativ kleine Änderungen. Darüber hinaus zeigen diese Methoden nur gemittelte Werte über alle in Lösung befindlichen Spezies.

Durch das Titrieren mit NaOH zu einem pH von 3 wird Probe **3** deutlich in das Stabilitätsfeld von Pu(V) verschoben (siehe Abbildung 6.1). Nichts desto trotz wurde dadurch eine Kolloidbildung induziert. Die detektierte Gesamtkonzentration an Plutonium im UV-Vis fiel auf einen Wert von 72% der ausganglichen Konzentration. Dies deutet auf die Bildung kolloidaler oder polymerer Spezies hin. Letztere ergeben im UV-Vis keine Absorptionsbanden [7]. Der große Anstieg im Wellenlängenbereich $< 500 \text{ nm}$ ist charakteristisch für die Anwesenheit von Kolloiden. Auch im XANES-Spektrum ist bei Probe **3** der größte Effekt zu verzeichnen (Abbildung 6.3, magenta). Das Maximum der Absorption erhöht sich weiter und die Position des Maximums verschiebt sich ebenfalls weiter in Richtung der $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ -Bande.

Im EXAFS-Spektrum (Abbildung 6.4 unten) wird eine Pu-Pu-Rückstreuung detektiert (Ergebnisse des Fits siehe Tabelle 6.1). Der dabei gefundene Pu-Pu-Abstand von 3.81 \AA deckt sich dabei mit den Pu-Pu-Abständen in PuO_2 Festkörpern mit Fluorit-Kristallstruktur. Abbildung 6.8 zeigt das kalkulierte Spektrum (links) und eine zweidimensionale Darstellung des Kristallgitters. Aufgrund der hohen Ordnungszahl des Plutoniums ist die Rückstreuung von einem auch recht weit entfernten weiteren Pu-Kern begünstigt und zieht somit eine hohe Signalintensität nach sich. Im idealisierten Fluorit-Kristallgitter würde dies zu einem Peak bei 3.81 \AA mit hoher Amplitude führen (siehe Abbildung 6.8 links). Fehlstellen in den Kristallen führen jedoch zu teilweiser destruktiver Interferenz und somit zu einer Abschwächung bis hin zur Auslöschung des Signals. Dieser Effekt wurde bei frisch hergestellten Kol-

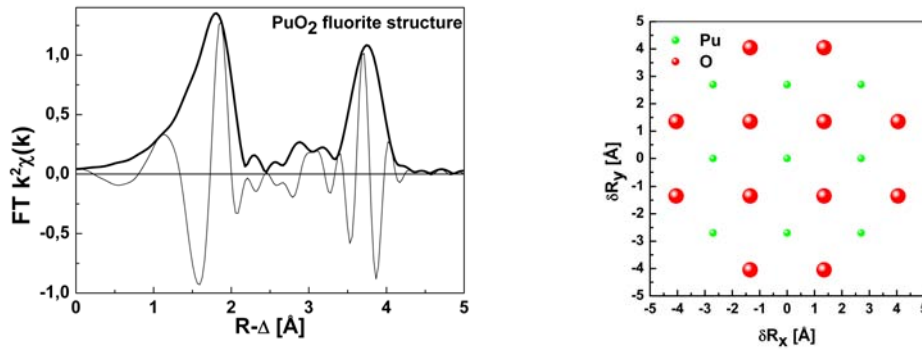


Abbildung 6.8: Berechnetes EXAFS-Spektrum (FEFF8.2) von PuO_2 mit idealer Fluorit-Struktur. Auf der rechten Seite ist die Projektion entlang der z-Achse dieser Struktur dargestellt. Die Pu-O-Pu-Rückstreuung in dieser Struktur führt zu dem hohen Signal bei $R - \Delta = 3.8 \text{ \AA}$ [60].

loiden festgestellt. Über Reifungsprozesse können diese jedoch geordnetere Strukturen bilden, was zu einem größeren Anteil der Pu-Pu-Wechselwirkung im EXAFS-Spektrum führt [60]. Im Fall der hier gebildeten Kolloide ist ihr relativ großer Anteil von etwa 28% der Gesamtkonzentration, welche durch den Konzentrationsabfall im UV-Vis-Spektrum festgestellt wurde, groß genug, um ein hinreichendes Signal der Pu-Pu-Wechselwirkung im EXAFS-Spektrum zu erzeugen.

Durch die NaOH-Zugabe bilden sich Kolloide mit einer Größe von $> 900 \text{ nm}$. Dies geschah, obwohl die Lösung im Stabilitätsfeld von Pu(V) lag. Dabei ist eine Pu-Kolloidbildung wahrscheinlich nicht durch die Erhöhung des pH-Wertes induziert worden, sondern eher durch den Eintrag von Kristallisationskeimen bei der Titration. Ähnliche Beobachtungen wurden bei Untersuchungen des Einflusses von Silica-Kolloiden auf Pu(V)-Lösungen beobachtet. Diese Kolloide sind für die LIBD nahezu transparent und erzeugen nur sehr ineffektiv Breakdown-Ereignisse bei der verwendeten Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$. Im Kontakt mit der Pu(V)-Lösung konnte eine Aggregation von Pu-Spezies festgestellt werden, die bei LIBD-Messungen zu Breakdown-Ereignissen führten. Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) dieser Kolloide nach dem Kontakt mit der Pu(V)-Lösung lassen eindeutig auf den Silica-Kolloiden aufgewachsene Strukturen von Plutonium erkennen (siehe Abbildung 6.9). Da Pu(V) keine Kolloidbildung zeigt, müssen diese aus Pu(IV)-Spezies oder gemischt-valenten Pu(IV)/(V)-Phasen bestehen. Die Reduktion zum Pu(IV) geschieht dabei an der Oberfläche der Silica-Kolloide [165]. Diese Oberflächeninduzierte Reduktion von Pu(V) wurde auch schon von anderen Gruppen festgestellt [166–171]. Da die eingesetzten Plutoniumkonzentrationen in einigen dieser Studien im femtomolaren Bereich lagen, kann eine Disproportionierung des Pu(V) ausgeschlossen werden, da es sich bei dieser um eine bimolekulare Reaktion handelt [11], und somit höhere Konzentrationen für ihr Auftreten von Nöten wären.

6.5 Schlussfolgerungen

Pu(V)-Lösungen sind über Monate stabil gegen die Bildung von kolloidalen PuO_2 Spezies und Pu(IV)-Lösungsspezies, auch wenn sie im Stabilitätsfeld für $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ liegen. Die kinetische Hemmung der Reduktion vom Pu(V) zu Pu(IV) durch

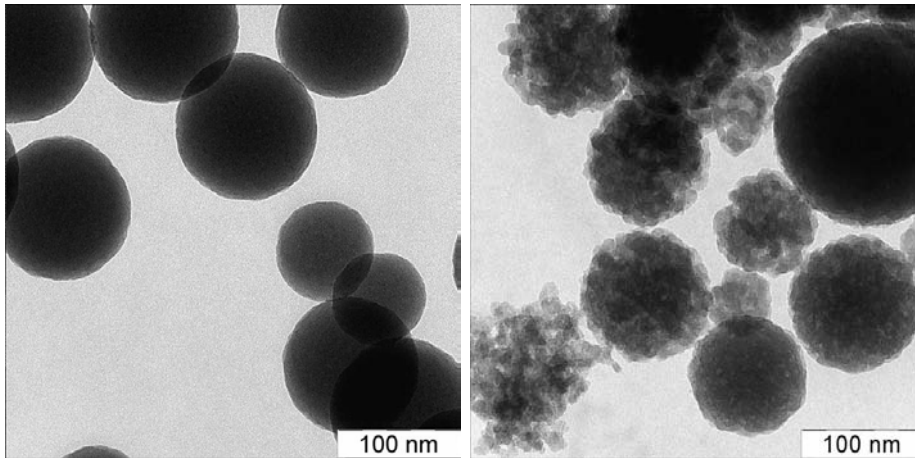


Abbildung 6.9: TEM-Aufnahmen von Silica-Kolloiden. *Links*: Reine Silica-Kolloide. *Rechts*: Silica-Kolloide, nachdem sie mit einer Pu(V)-Lösung mit pH 6 in Kontakt gebracht wurden. Es lassen sich eindeutig aufgewachsene Strukturen erkennen, welche von einem Element sehr hoher Ordnungszahl herrühren. Es handelt sich um Pu(IV) in kolloidaler Form. Die Bilder wurden von der Lomonosow-Universität Moskau zur Verfügung gestellt und in Kooperation in [165] präsentiert.

das benötigte Brechen von Pu=O-Bindungen wird durch dieses Verhalten sehr deutlich. Erst die Zugabe von Kristallisationskeimen führt zu einer Bildung von Pu(IV)-Kolloiden. An der Oberfläche der Kristallisationskeime kommt es zu einer Reduktion zu Pu(IV). Dabei scheint es unerheblich zu sein, ob die Lösungsparameter im Stabilitätsfeld von Pu(IV) oder im meta-Stabilitätsbereich von Pu(V).

7. Massenspektrometrischer Nachweis der Hydrolyseprodukte von U(VI) und Pu(VI)

7.1 Hydrolyse von U(VI)

Zusammenfassung von [172]

Neben dem tetravalenten Zustand weisen Actiniden im hexavalenten Zustand die zweitgrößte Tendenz zur Hydrolyse auf. Durch die geringere effektive Ladung am Uranatom (+3,3) tritt diese bei höheren pH-Werten auf.

Ziel der vorliegenden Veröffentlichung ist es, alle Hydrolyseprodukte von U(VI) in Lösung direkt massenspektrometrisch nachzuweisen. Dabei wurde auch der Einfluss der eingesetzten Gegenionen auf die Hydrolyse untersucht.

Auch bei diesen Untersuchungen wurde auf die Zugabe von Methanol oder ähnlichem zu den zu messenden Lösungen abgesehen. Die Notwendigkeit zum Verzicht auf diese Maßnahmen wurde durch die schon in Abschnitt 2.3.1 erwähnten in [32] veröffentlichten Ergebnisse bestärkt. Der Einsatz von Methanol verändert deutlich die detektierte Speziesverteilung. Ein direkter massenspektrometrischer Nachweis des in Lösung vorhandenen dimeren Hydrolysespezies $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ stand noch aus.

Die vorliegenden Messungen von Uranyl-Lösungen mit $[\text{UO}_2^{2+}] = 1\text{mM}$ gaben ersten Aufschluss über die Hydrolysespezies bei pH-Werten zwischen 3 und 4. Neben monomeren, dimeren und trimeren Hydrolyseprodukten, welche über Sauerstoffanionen und/oder Hydroxidionen verbrückt waren, traten auch über die in Lösung vorhandenen Gegenionen verbrückte Oligomere auf. Da alle eingesetzten Anionen zu den

schwachen Liganden zählen, können diese Spezies erst im ESI-Prozess entstanden sein.

Bei der ESI bilden sich zunächst geladene Initialtröpfchen. Diese haben im Fall dieser Studien einen Radius von etwa 40 nm. Beim Passieren des Stickstoffvorhangs und beim Übertritt ins Vakuum werden Solvensmoleküle evaporiert. Die Tröpfchen schrumpfen und spalten sich zu Sekundärtröpfchen. Offenbar befanden sich bei 1mM Konzentration von Uranyl zu viele Ionen in den Initialtröpfchen. Durch die darauf folgenden Solvensevaporation- und Tröpfchenspaltungsprozesse wurden nicht alle Ionen voneinander getrennt auf einzelne Tröpfchen aufgeteilt. Formal entstanden so in den Spektren vermeintliche oligomere Strukturen, da sich zwei oder mehr Ionen in den selben Tröpfchen befanden. Da es bei dieser Konzentration zur Entstehung von Messartefakten kam, konnten lediglich einige generelle Trends im Hydrolyseverhalten festgestellt werden. Eine Abbildung der Verhältnisse der in Lösung vorhandenen Ionen war so jedoch nicht gewährleistet.

Um eine Bildung solcher Messartefakte zu unterbinden, wurde die Konzentration um den Faktor 20 abgesenkt. Dies war ausreichend, um keinerlei dieser Artefakte zu detektieren. Somit konnte die in Lösung vorhandene Speziesverteilung bestimmt werden. Dabei decken sich die Ergebnisse gut mit dem thermodynamischen Modell der NEA-TDB.

Erstmalig konnte neben den monomeren und trimeren Hydrolysespezies die dimere Spezies $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ mittels ESI MS nachgewiesen werden. Darüber hinaus zeigten sich als minore Spezies vermeintliche ternäre Uranyl-Hydroxo-Carbonatspezies. Diese konnten jedoch auf zu geringen Anteil in Lösung vorhandenen $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^0$ zurückgeführt werden: Dadurch, dass diese Moleküle ungeladen in Lösung vorliegen, werden sie, sollten sie sich zufällig im selben Tröpfchen befinden wie ein Kation, nicht von diesem abgestoßen. In den nachfolgenden Prozessen verbleiben diese in der Nähe der Kationen, so dass vom Massenspektrometer diese scheinbaren ternären Komplexe detektiert werden.

Zieht man die $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^0$ -Einheiten von den detektierten Komplexen ab, so verbleiben die Kationen, die initial in Lösung vorlagen.

Die Variation der Gegenionen durch unterschiedliche eingesetzte Säuren macht deutlich, dass es in Gegenwart von Nitrationen zu einer leicht erhöhten Tendenz zur Polymerisation kommt: so ist etwa der Anteil der trimeren Hydrolysespezies im HNO_3 -System größer als in den anderen Säuren. Ähnliche Effekte wurden in der Literatur für die Polymerisation von Pu(IV) beobachtet [57].

Research Article



Received: 11 October 2011

Revised: 8 December 2011

Accepted: 8 December 2011

Published online in Wiley Online Library

Rapid Commun. Mass Spectrom. 2012, 26, 583–591
(wileyonlinelibrary.com) DOI: 10.1002/rcm.6128

On the polymerization of hexavalent uranium. An electrospray mass spectrometry study

M. Steppert*, C. Walther, M. Fuss and S. Büchner

Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Nuclear Waste Disposal, Hermann-von-Helmholtz Platz 1, D-76344 Eggenstein Leopoldshafen, Germany

Polymerization in hexavalent uranium solutions was measured by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry in three different acidic media at pH values from 3 to 5.3 in order to detect all hydrolysis species present in solution. The aqueous solutions were directly measured without further dilution in organic solvents. At high uranyl concentrations ($[U(VI)] = 10^{-3}$ M) artifacts were observed due to the presence of more than one solution species per formed microdroplet. Those artifacts were composed of ions and neutral species being present in the same droplet. However, by analyzing the detected species carefully, the origin of the artifacts could be traced back to the physically meaningful species. Still, only general trends of the hydrolysis behavior can be deduced from the measurements at $[U(VI)] = 1 \cdot 10^{-3}$ M. The solutions at $[U(VI)] = 5 \cdot 10^{-5}$ M did not show any comparable artifact formation. The detected species distributions resemble the expected trends calculated from the equilibrium constants published in the Nuclear Energy Agency Thermodynamic Database (NEA-TDB). The neutral $(UO_2)(CO_3)^0$ species present in solution causes, if located in the same microdroplet as a charged species, the apparent formation of dimeric and trimeric ternary hydroxo carbonate complexes at pH 5.3. As the uncharged species is not repelled from the ionic species, it might remain in the same droplet during the droplet fission process. By dividing those detected species into the uncharged $(UO_2)(CO_3)^0$ and a second ionic species, the relative abundances of the solution species can be corrected, leading to a good agreement with the predictions of the published equilibrium constants. In addition to the well-known trimer, we report the direct mass spectrometric detection of the dimeric $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ species. Copyright © 2012 John Wiley & Sons, Ltd.

In recent years mass spectrometric (MS) techniques have been applied in increasing number to investigate questions in the context of the nuclear fuel cycle.^[1–9] One issue of particular concern is the speciation of radionuclides in solution. On one hand fuel processing depends on dissolution in strong acids and the characteristic species distributions of for instance U or Pu needs to be known. On the other hand in the safety assessment of future repositories of nuclear waste the intrusion of water needs to be addressed. Corrosion and leaching processes cause formation of actinide complexes and their respective stability under a multitude of geochemical conditions needs to be known. One of the most relevant processes in that field is the hydrolysis of the highly charged actinide ions. In this work we focus on the hydrolysis of U(VI) being the most stable oxidation state of uranium. Mononuclear and polynuclear hydrolysis products are detected.

The structure of the UO_2^{2+} aquo ion was determined with LAXS^[10] and EXAFS.^[11–14] Being a hard Lewis acid, U(VI) shows strong interactions with hard donor ligands, resulting in a tendency to undergo hydrolysis. The formation of monomeric, dimeric, trimeric and tetrameric hydrolysis

species has been reported in the literature.^[15] This rather extensive amount of literature was critically reviewed for the NEA Thermodynamic Database (NEA TDB)^[15] and in an updated version by Guillaumont *et al.*^[16] The equilibrium constants selected for the NEA TDB for the hydrolysis products are given in Table 1. Due to the high affinity to bind to the hard oxygen atoms, in the presence of CO_2 carbonate complexation plays a role at $pH > 4$. The respective equilibrium constants taken from Meinrath and Kim^[17] can also be found in Table 1.

Most of the data for the uranyl hydrolysis were obtained with indirect methods like coulometric titrations, potentiometric titrations and solubility experiments.^[15,18] If many different species are present in the solutions, it is hard to identify the minor species with those methods. Many spectroscopic investigations to determine the structure of the hydrolysis products (e.g. EXAFS,^[13,19,20] TRLFS^[21] or Raman spectroscopy^[22–24]) can be found in the literature, but only few publications have focused on ESI MS investigations on the U(VI) hydrolysis products. Table 2 shows a selection of the literature published on the hydrolysis of U(VI) with the detected species and parameters of the measured solutions.

The electrospray ionization (ESI) technique is capable of transferring ions present in solution into a mass spectrometer.^[25] The observed ions are consistent with ones detected by other techniques.^[26] The correlation of the detected ions with known stability constants could be shown for different metal salts in solution^[27] and for Al^[28] and Fe^[29]

* Correspondence to: M. Steppert, Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Nuclear Waste Disposal, Hermann von Helmholtz Platz 1, D 76344 Eggenstein Leopoldshafen, Germany.
E mail: michael.steppert@kit.edu



Table 1. Equilibrium constants of formation for selected uranyl hydroxide^[16] and carbonate^[17] complexes for I=0 at 25°C and SIT coefficients as far as they are known

Reaction	$\log^* \beta_{x,y}^0$	$\epsilon_{i,Cl}$	ϵ_{i,ClO_4}	ϵ_{i,NO_3}
1 UO_2^{2+}		0.21	0.46	0.24
2 $UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons UO_2OH^+ + H^+$	5.25		0.06	0.51
3 $UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH)_2(aq) + 2H^+$	12.1			
4 $2UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2OH^{3+} + H^+$	2.7			
5 $2UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	5.52	0.69	0.57	0.49
6 $3UO_2^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_3(OH)_4^+ + 4H^+$	11.9	0.5	0.89	0.72
7 $3UO_2^{2+} + 5H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_3(OH)_5 + 5H^+$	15.6	0.81	0.45	0.41
8 $UO_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2CO_3$	9.68			
9 $UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2(CO_3)_2^{2-}$	16.9			
10 $UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2(CO_3)_3^{4-}$	21.6			
11 $2UO_2^{2+} + 4H_2O + CO_2(g) \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)_3CO_3^- + 5H^+$	19.0			
12 $3UO_2^{2+} + 4H_2O + CO_2(g) \rightleftharpoons (UO_2)_3O(OH)_2(HCO_3)^+ + 5H^+$	17.5			
13 H^+		0.12	0.14	0.07

hydrolysis products, respectively. In addition to that nano ESI MS was proved to be a reliable investigation method for the hydrolysis products of Zr(IV),^[30] Th(IV)^[31] and Pu(IV).^[32] The latter measurements were carried out directly from the acidic aqueous solutions without dilution into methanol or acetonitrile. The spectra reflect the species distribution in the solution, and due to the high selectivity of this method, even minor species suppressed by a factor of 100 could be detected. For the case of Th(IV) a continuous hydrolysis was observed rather than the formation of hydrolysis species with a defined number of hydroxide ligands.^[31]

ESI MS investigations on U(VI) were performed by Pasilis et al.^[33] starting from uranyl nitrate solutions in water/methanol mixtures without pH control. A multitude of different ions was detected, most of them not in agreement with the predictions of the NEA TDB. The authors concluded that most of the detected ions were formed as artifacts on the way to the mass spectrometer and thus do not reflect the situation in solution. Further investigations by means of conventional ESI MS were performed by Moulin et al.^[1,2] without addition of methanol and at different pH values. The free UO_2^{2+} , the first hydrolysis species UO_2OH^+ and the trimer $(UO_2)_3(OH)_5^+$ were detected. The dimer $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, that should be present in the solutions referring to the predictions of the NEA TDB, could not be detected. Furthermore, the authors conclude that the measurements at high pH values were performed very close to the solubility limit, leading to only qualitative statements on the formation on the hydrolysis products.

The most prominent polymer of uranyl in solution is the trimer bridged by up to five hydroxide ions. Recent quantum chemical calculations combined with X ray based measurements hint at one oxo and one hydroxo bridge of the trimer.^[19,20] With ESI we cannot distinguish $MO(OH)_y \cdot nH_2O$ from $M(OH)_{y+2}(n-1)H_2O$, since they have the same mass. Hence, the notation $(UO_2)_3(OH)_5^+$ is used throughout the manuscript but we do not question the existence of the oxo bond of the trimeric complex $(UO_2)_3O(OH)_3^+$. In the present paper the hydrolysis of U(VI) was investigated by means of nano ESI time of flight mass spectrometry at uranium concentrations of 10^{-3} and $5 \cdot 10^{-5}$ M and in varying pH in three different acidic media. Both concentration ranges were

under the solubility limit and we refrained from the addition of methanol or acetonitrile to the measurement solutions in order to obtain spectra that reflect the species distribution in the aqueous solution. The main goal is to identify all species present in solution, including the minor species. A direct mass spectrometric proof of the presence of the dimer $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ was achieved. Uranyl was shown to form geometrically stabilized hydrolysis species without a continuous hydrolysis as in contrast to Th(IV).^[31]

EXPERIMENTAL

Sample preparation

Synthetic metashoepite ($UO_3 \cdot H_2O$) from depleted uranium, prepared by precipitation from an acidic uranyl solution by slow titration with NaOH and subsequent aging of the precipitate, was used. Concentrated hydrochloric acid (37%), nitric acid (65%) and perchloric acid (70%) were obtained from Merck and diluted with ultrapure water. pH was measured by a ROSS type glass combination electrode calibrated against standards of HCl between $\log_{10}[H^+] = 1$ and $\log_{10}[H^+] = 4$ and standard buffer solutions (Alfa Aesar) pH 2 through 6. Uranium concentrations were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP MS.

Samples were prepared in nitric acid, hydrochloric acid and perchloric acid under otherwise identical conditions: adequate amounts of metashoepite were weighed and dissolved in diluted acid resulting in stock solutions with $[U(VI)]_{aq} = 10^{-3}$ M. The pH was adjusted by addition of dilute HCl/HNO₃ or HClO₄, respectively. Final measured pH (after equilibration) and $[U(VI)]_{aq}$ are summarized in Table 3.

After equilibration of typically 12 h the samples were measured by use of ESI MS.

Instrumentation

The ALBATROS ESI TOF^[36-38] consists of a home built nano electrospray source and a reflectron time of flight mass analyzer from BME (Bergmann Messgeräte Entwicklung KG, Murnau, Germany). The source can be operated in positive and negative ion mode. Samples are injected into nanospray

Table 2. List of species detected in selected previous studies. The species (x,y) present in solution are defined by the number of UO₂ entities (x) and OH-groups (y). §: SWE = Simulated seawater for equilibrium studies. §§: oxygen exchange studies.

Ref.	Method	Matrix	Concentration [M]	Species	pH	Remarks
[1]	ESI TRLFS	HClO ₄	U = 5.10 ⁻⁴ / 5.10 ⁻⁵	(1,0),(1,1) (1,0),(1,1)	2.3 3.5	
[34]	TRLFS	HClO ₄	U = 1.10 ⁻³ – 1.10 ⁻⁵	(1,0),(1,1),(3,5) (1,0),(1,1),(2,2)	6.8 4	Very little (3,5) (1,1) at 1.10 ⁻⁴ , (2,2) at 5.10 ⁻⁴ (2,2) at 1.10 ⁻⁵ ; (3,5) at 1.10 ⁻³
[18]	Potentiometric titration	CaCl ₂ , MgCl ₂ , LiCl, NaSO ₄ , NaNO ₃ NaCl, SWE§	[U(VI)] = 1.10 ⁻³ – 5.10 ⁻³	(1,0),(1,1),(2,2),(3,5) (1,0),(2,2),(3,4),(3,5),(3,7)	5 3–6	
[24]	Raman	HNO ₃	U = 5.10 ⁻⁴ – 5.10 ⁻³	(1,0),(1,1),(2,2),(3,4),(3,5), (3,7)	1–6	(1,1) but less then 10%
[21]	TRLFS	HClO ₄	U = 1.10 ⁻¹	(1,0),(2,2),(3,5)	1.33–4.02	(2,2) at pH 3.07 – 4.02, (3,5) at pH > 3.88
[22]	IR & Raman	HNO ₃	U = 1.10 ⁻⁵	(1,0),(1,1),(2,2)	3–5.5	(2,2) at pH 4, T = 20.5 – 21.3 °C
[23]	Raman	HClO ₄	U = 1.10 ⁻¹	(1,0),(1,1),(2,2),(3,5),(3,7)	3–6	(3,7) at pH 6, T = 21.7 °C
[35]	IR§§	HClO ₄	U = 1.10 ⁻²	(1,0),(2,2),(3,5)	1.55–4.2	
			U = 1.10 ⁻⁴ – 1.10 ⁻¹	(1,0),(2,2)	2.88–3.46	
[19]	EXAFS & ¹⁷ O-NMR	HNO ₃	U = 5.10 ⁻²	(2,2),(2,4),(3,3),(3,4),(3,5), (3,6) (1,0),(2,2),(3,5)	1–4 > 3 4.1	at [U(VI)] = 1.10 ⁻⁴ – 3.10 ⁻² (2,2) only, at [U(VI)] > 3 · 10 ⁻² subsequent hydrolysis

Table 3. Samples, measured concentration and measured pH

Sample ID	Acid	log [U(VI)] _{aq}	log [H ⁺]
A1	HCl	3.0	3.0
A2	HCl	3.0	4.0
B1	HClO ₄	3.0	3.0
B2	HClO ₄	3.0	4.0
C1	HNO ₃	3.0	3.0
C2	HNO ₃	3.0	4.0
D1	HCl	4.31	3.7
D2	HCl	4.27	5.0
D3	HCl	4.47	5.3
E1	HClO ₄	4.37	3.4
E2	HClO ₄	4.29	5.0
E3	HClO ₄	4.41	5.3
F1	HNO ₃	4.32	3.9
F2	HNO ₃	4.77	5.0
F3	HNO ₃	4.54	5.3

capillaries with an inner tip diameter of 2 μm from New Objective Inc. (Woburn, MA, USA). A positive voltage of 2100 V was applied to the capillaries. On their way to the orifice the droplets pass a nitrogen gas curtain. As the declustering conditions have a large influence when using electrospray, care was taken to conduct the measurements under soft conditions. The number of solvent molecules evaporated from the droplets increase with increasing electric field and increasing gas flow rates and/or temperature of the nitrogen gas curtain.^[39] We choose the parameters in a way that the detected molecules remain in droplets of some 10–30 water molecules (gas curtain flow rate of <0.1 L/min at room temperature, sampling plate voltage 42 V). After passing differential pumping stages, the ions are analyzed in a time of flight mass analyzer with a maximum resolution of $m/\Delta m = 30\,000$. In order to increase the sensitivity, the instrument is typically operated at $m/\Delta m = 15\,000$, still providing isobaric resolution. All measurements were performed on the original samples without addition of surface tension lowering agents such as methanol or H⁺ donors such as acetonitrile. While ESI on uncharged large organic molecules is based on proton transfer to the molecules,^[40] a comparable proton transfer to the complexes in our studies is not observed.^[41] Hence only complexes are detectable which carry a positive charge already in solution.

RESULTS AND DISCUSSION

Samples series A through C and D through F are discussed separately in the following taking into account influence of pH and anion from the respective acids (chloride, perchlorate and nitrate, respectively). The species distributions are compared to calculations using the equilibrium constants of Guillaumont *et al.*,^[16] as summarized in Table 1. Ionic strength corrections were performed using the SIT coefficients^[42] where available (see Table 1). For the remaining complexes ionic strength effects are approximated by the Debye Hückel term.^[43] In the present case of low ionic strength this approximation is very good.^[43] Only the acid and the

uranyl complexes contribute to the ionic strength (so called self medium), since all samples were prepared without addition of any electrolyte, in order to avoid clogging of the ESI needle.

The mass spectrum obtained from sample C2 is depicted in Fig. 1, top (note the logarithmic ordinate). Data is plotted in black, the colored lines are fits to the data taking into account isotope distribution and varying number of water molecules n of each detected molecule $[(\text{UO}_2)_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_p]^{q+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. For each species an envelope appears in the spectra reflecting the shell of water molecules around the molecules. This means, that the species assigned as UO_2^{2+} represents ions with the general formula $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ with $n = 10–30$ for instance. These resulting 'peak clusters' consisting of groups of peaks with different number n of water molecules in the solvation shells are shown as blow up for the $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ and the $(\text{UO}_2)\text{NO}_3^+$ species in Fig. 1 (middle). Only singly and doubly charged species are observed. Higher charge states are compensated by the presence of anions. For instance, part of the doubly charged dimer $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ is detected as $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2\text{NO}_3^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (at $m/q \approx 750–1100$), resulting in two envelopes with yellow lines. However, from the mass spectra alone no information on the coordination of the nitrate ion (inner sphere vs. outer sphere coordination) is obtained. Being a very strong ligand, the hydroxide anion is definitely expected to coordinate to the uranyl centers in the first shell in the solution species. As the other used anions are weak ligands, a coordination of these into the first sphere is less likely, especially at the low anion concentrations used. Whenever this partial charge compensation effect results in two different species the same color is used for both the fits and the labels, to point out that we are dealing with only one hydrolysis species in that case.

Interference of singly charged ions (m/q) with doubly charged species with twice the mass ($2m/2q$) (Fig. 1, middle) are resolved (Fig. 1, bottom left) by making use of the isotope distributions as described in Walther *et al.*^[31] Molecular interferences such as $(\text{UO}_2)\text{NO}_3^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ with $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n+5}$ (Fig. 1, middle) are clearly separated due to the high resolving power of the mass spectrometer (Fig. 1, bottom right).

The spectra are evaluated as follows: All possible combinations:

$$[(\text{UO}_2)_x(\text{OH})_y\text{X}_{2x-y-q}]^{q+} \cdot n\text{H}_2\text{O}, p = 1, 3, q = 1, 2, \\ y = 0, (2x - q), n = 0, 40, \text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^- \quad (1)$$

are fit to the data by a C++ based fitting routine. This takes the isotope distributions of U (in our case depleted U), Cl, O, N and H into account. When a set of molecules fits the data simultaneously, the relative abundances of the species are calculated. For each species $[(\text{UO}_2)_x(\text{OH})_y\text{X}_{2x-y-q}]^{q+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ the peak areas of all isotope combinations and all different numbers of water molecules n are summed up. This results in the total number of ions.

$$N \left([(\text{UO}_2)_x(\text{OH})_y\text{X}_{2x-y-q}]^{q+} \right) \\ \sum_n N \left([(\text{UO}_2)_x(\text{OH})_y\text{X}_{2x-y-q}]^{q+} \cdot n\text{H}_2\text{O} \right) \quad (2)$$

ESI MS study of polymerization of hexavalent uranium

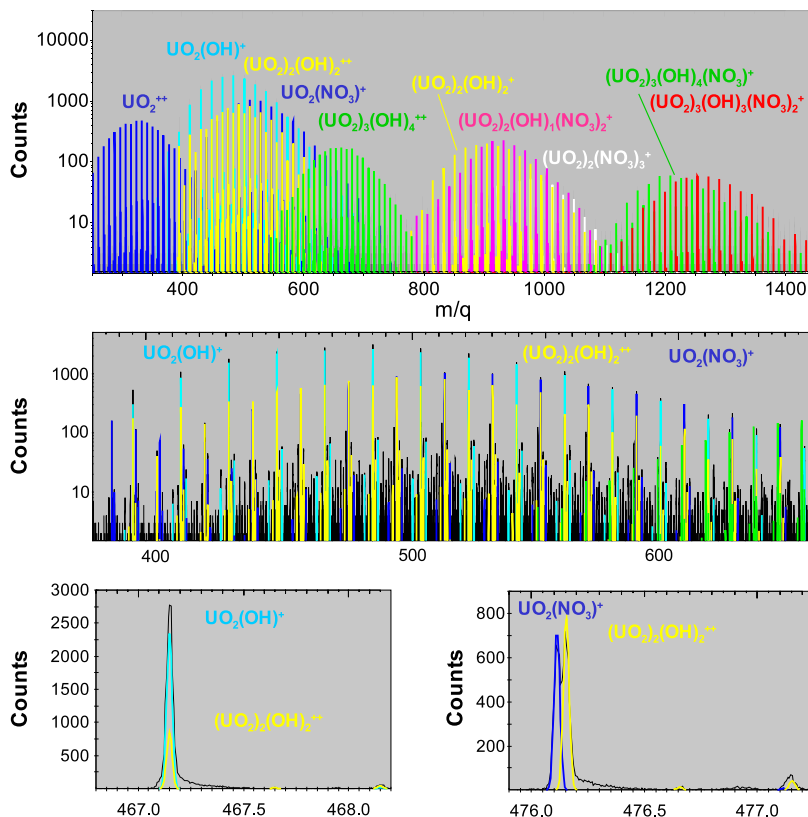


Figure 1. ESI TOF MS spectra of sample C2 ($[U(VI)] = 10^{-3}$ M, pH 4 in HNO_3). *Top:* MS spectrum in the mass region of 250–1450 m/q : Besides the expected species, complexes are detected that are not likely to be formed in the solution. These contain weak ligands as bridging entities in the polymers $[(UO_2)_2(NO_3)_3]^+$ (white), $[(UO_2)_2(OH)(NO_3)_2]^+$ (magenta) and $[(UO_2)_3(OH)_3(NO_3)_2]^+$ (red). At the low concentrations used for the anions the coordination of these to the uranyl entities can be ruled out; these species were formed in the measurement process. *Middle:* Zoom of the region between 380–650 m/q showing the overlapping of the dimer $(UO_2)_2(OH)_2^{2+} \cdot (H_2O)_n$ with the monomer $(UO_2)(OH)^+ \cdot (H_2O)_n$. This part also shows the isobaric complexes $(UO_2)NO_3^+ \cdot (H_2O)_n$ and $(UO_2)_2(OH)_2^{2+} \cdot (H_2O)_{n+5}$. *Lower left:* Singly charged species are resolved from those with twice the mass and two charges with the help of the isotope distributions as reported in Walther *et al.*^[31] *Lower right:* Isobaric interferences (like $[(UO_2)NO_3]^+ \cdot (H_2O)_n$ and $(UO_2)_2(OH)_2^{2+} \cdot (H_2O)_{n+5}$) can be separated. Alternative figure showing the raw data without the fits is available as Fig. 4 in the Supporting Information.

The charge compensation effect of the anions does not infer a coordination into the first shell, as mentioned before. Thus the hydrolysis species (x, y) present in solution are completely defined by the number of UO_2 entities (x) and OH groups (y) which is the sum

$$N\left([(UO_2)_x(OH)_y]^{q'}\right) = \sum_{q=1}^3 N\left([(UO_2)_x(OH)_y X_{2p-y-q}]^{q'}\right) \quad (3)$$

The simplified notation (x, y) will be used in the following. The charge of the solution species is $q = 2x - y$ and differs from the charge q' of the species determined in the spectrometer. For the sake of simplicity the water molecules are omitted in the following.

The mass spectrum of sample C2 reveals clearly a high abundance of mononuclear and dimeric ions: the doubly charged

uranyl ion with and without a nitrate anion $(UO_2)^{2+}$ and $(UO_2)NO_3^+$ (blue) (both (1, 0)), respectively, the mononuclear uranyl hydroxide complex $(UO_2)(OH)^+$ (cyan, (1, 1)) and the dimer, again with and without a nitrate anion $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ and $(UO_2)_2(OH)_2(NO_3)^+$ (yellow, both (2, 2)). Dimers with a lower number of hydroxide ligands (magenta (2, 1), white (2, 0)) and trimers $(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_4(NO_3)^+$ (both green (3, 4)) and $(UO_2)_3(OH)_3(NO_3)_2^+$ (red, (3, 3)), are less abundant.

Though it is tempting to treat the species distribution in the mass spectra as a one to one image of the species distribution in solution, some precautions are necessary. In nanoelectrospray very small primary droplets are generated. According to Kebarle and Vererk,^[40] the radius of the primary droplets is estimated by:

$$R = (V_f \epsilon / K)^{1/3}$$

with V_f the flow rate of the liquid through the capillary, ϵ the permittivity of the solvent and K the conductivity of the solution. In the present case this results in $R \approx 40$ nm. Nevertheless, at a uranyl concentration of $[U(VI)] = 1$ mM each of these droplets contains approximately 200 uranyl ions. In the subsequent process of solvent evaporation and coulomb fission, the uranyl ions are distributed over many daughter droplets; however, according to Poisson's law, some of these secondary microdroplets might still contain two uranyl molecules. Hence, two monomers caught in one droplet might erroneously be interpreted for a dimer. Taking a closer look at the singly charged dimers $[(UO_2)_2(OH)_y]^{(4-y)+} \cdot (NO_3)_{3-y}]^+$ elucidates this kind of artifact. Whereas the species (2,2) (yellow) and (2,1) (magenta) are physically meaningful complexes, the existence of the species (2,0) (red) in solution is doubtful. The two uranyl entities are not bridged by either oxygen or hydroxide, leaving only nitrate as bridging anion. As mentioned before, at those low anion concentrations, a coordination of those in the first shell is very unlikely. Nevertheless, also in the spectra obtained for samples C in hydrochloric acid (Fig. 6, top, see Supporting Information) and B in perchloric acid (Fig. 6, middle, see Supporting Information) (2,0) dimers are identified and lead to an overestimation of the contribution of dimers in all solutions at pH 3 as compared to the model calculations. At pH 4 the fraction of dimers agrees rather well with the model, since the fraction of "true" dimers exceeds the number of artifacts. However, based on the same mechanism, the fraction of trimers is overestimated in all media probably due to a monomer and a dimer being coincidentally present in one microdroplet. For this reason, only general trends are deduced from the data at $[U(VI)] = 1$ mM: The (2,2) complex is the most abundant polymer at pH 4 in accordance with the NEA model. Polymerization is strongest in the nitrate system where the fraction of (2,2) dimers exceeds even the fraction of uranyl in monomeric moieties. This is not the case for hydrochloric and perchloric acid. Trimers are more abundant in the nitric acid than in any other case. All species and their concentrations in solution are summarized in Tables 4–6 in the Supporting Information.

For samples D–E at the lower concentration $[U(VI)] = 5 \cdot 10^{-5}$ M above's estimation results in a maximum of ten uranyl ions residing inside one primary droplet. Consequently, there is only a minute probability of more than one complex being present in the secondary microdroplets, so that the artifacts as described for samples A–C can be neglected. Only very few microdroplets contain a uranyl complex at all. The spectra of samples D1 (Fig. 2, top) and D3 (Fig. 2, bottom) are shown representatively for the low concentration samples. In agreement with the model predictions no dimers are observed at pH 3.7 (D1). At pH 5.3 (D3) dimers and trimers are detected. All of them are physically meaningful species, i.e. they contain hydroxide groups bridging the uranyl entities. Note that this is the first time that the (2,2) species could be confirmed as a solution species by an ESI MS study. In addition at pH 5.3 there are small amounts (note the logarithmic scale!) of dimeric and trimeric complexes containing carbonate (see Fig. 2, bottom), which calls for further discussion.

All samples of the present work were prepared, stored and measured in air. No attempt was made to avoid carbonate intake, so all samples equilibrate with the CO_2 in the air

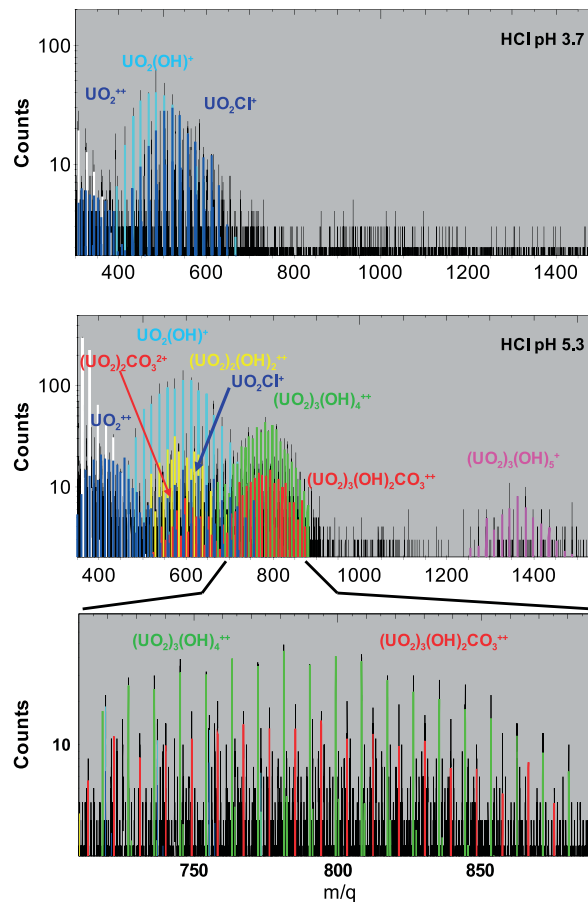
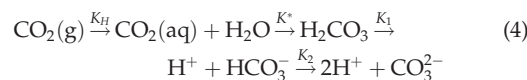


Figure 2. ESI TOF spectra of samples D1 and D3 $[U(VI)] = 5 \cdot 10^{-5}$ M at pH 3.7 and 5.3, respectively. While monomers are present at pH 3.7 polymerization takes place with increasing pH. The lower part of the figure shows a magnified portion of the mass range between m/q 710 and 890. Here the large fraction of the apparent ternary $(UO_2)_3(OH)_2CO_3^{2+}$ can be seen. This is not present in solution, it is rather consisting of $(UO_2)(CO_3)^0$ units being in the same microdroplets as the $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ species. Alternative figure showing the raw data without the fits is available as Fig. 5 in the Supporting Information.

and contain HCO_3^-/CO_3 . The concentrations are calculated from the partial atmospheric pressure of CO_2 ($P_{CO_2} = 30$ Pa) according to the reaction:^[44]



$$\log_{10}[CO_3^{2-}] = \log_{10}(K_H K^* K_1 K_2) + \log_{10} P_{CO_2} + 2pH \quad (5)$$

From Meinrath and Kim:^[17]

$$\log_{10}(K_H K^* K_1 K_2) = 17.62 \quad (6)$$

Hence at pH 5.3

$$\log_{10}[CO_3^{2-}] = 17.62 + (3.5) + 10.6 = 10.52 \quad (7)$$

Although the carbonate concentration in the liquid is rather low, the high equilibrium constant $\log \beta^0 = 9.7$ ^[45] for formation of carbonate complexes in combination with the

ESI MS study of polymerization of hexavalent uranium

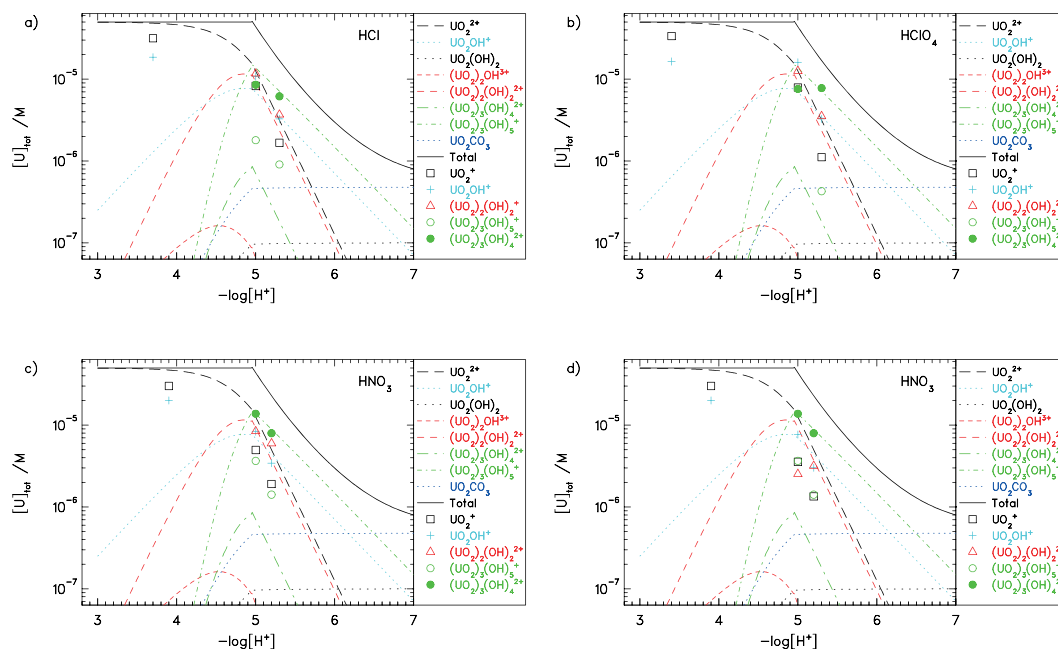


Figure 3. Species distributions of samples with $[UO_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M at zero ionic strength in different media: (a) HCl, (b) $HClO_4$, (c) HNO_3 , (d) depicts the same data as (c) without carbonate correction (see text). Symbols are measured data by ESI TOF, lines are calculated distributions according to the constants of Guillaumont *et al.*,^[16] as summarized in Table 1.

continuous intake from the air leads to an equilibrium concentration of $UO_2(CO_3)(aq)$ of $\approx 5 \cdot 10^{-7}$ M, for $pH > 5$ as indicated in the speciation plots shown in Fig. 3.

The equilibrium concentrations of the ternary hydroxo carbonate complexes according to reactions 11 and 12 from Table 1 are below 1% ($(UO_2)_2(OH)_3CO_3^-$) and 0.1% ($(UO_2)_3O(OH)_2(HCO_3)^+$) of the total uranyl concentration in solution, respectively, for all measured samples. The anionic complex $(UO_2)_2(OH)_3CO_3^-$ is not visible in ESI positive mode and the concentration of $(UO_2)_3O(OH)_2(HCO_3)^+$ is below the detection limit.

The neutral monomeric carbonate complex $(UO_2)(CO_3)^0$, however, deserves a separate discussion. As any neutral complex, $(UO_2)(CO_3)^0$ cannot be observed by ESI directly. Nevertheless, at $[UO_2(CO_3)(aq)] = 5 \cdot 10^{-7}$ M, ten out of 100 primary droplets will contain a uranyl carbonate complex. While two charged molecules within a single primary droplet will repel each other and will be separated into two different microdroplets during the ESI fission process, this is not true if at least one molecule is neutral. From a purely statistical viewpoint the uranyl carbonate complex should be present in every 10th droplet. A droplet containing a uranyl ion UO_2^{2+} and a $(UO_2)CO_3^0$ complex will result in a detected mass equivalent to an apparent $(UO_2)_2CO_3^{2+}$ unit. Accordingly, a dimer $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ and a $(UO_2)CO_3^0$ complex lead to detection of an apparent $(UO_2)_3(OH)_2CO_3^{2+}$ ion. These apparent ions should be less abundant than the pure UO_2^{2+} or $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ signals, respectively, which is indeed observed, as shown exemplarily in the spectra of D3 (Fig. 2, bottom) (note logarithmic scale).

Nevertheless, since these apparent species do not reflect the concentration of solution species, the ion abundances are corrected for these effects for a physically meaningful

speciation: The signal of $(UO_2)_2CO_3^{2+}$ is added to the number of UO_2^{2+} , the signal of $(UO_2)_3(OH)_2CO_3^{2+}$ is counted as a $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ dimer. Tables 7–9 in the Supporting Information list the apparent carbonate complexes separately, indicating the relative abundance of all species. For samples F1–F3 in nitric acid, the effect of this correction is demonstrated in the speciation plots (c) and (d) of Fig. 3, bottom. Without correction (lower right, d) the dimer ((2,2) red triangles) is strongly underestimated compared to the model (red dashed line). After correction the agreement at pH 5 and pH 5.3 is very good. Also the monomers ((1,0) black squares) are corrected to higher abundances, though they are still a factor of two below the model predictions. For samples D1–D3 and E1–E3 only the corrected plots are shown in Fig. 3.

CONCLUSIONS

Electrospray ionization mass spectrometry was successfully applied to detect and quantify the hydrolysis products of UO_2^{2+} . The sensitivity of the method combined with the ability to cover a large mass range at one time are helpful to obtain information on complex hydrolysis processes. Nevertheless, the obtained data must be interpreted carefully: Depending on the uranyl concentration of the measured solution a formation of measurement artifacts can occur. At millimolar concentrations simultaneous detection of more than one complex in a microdroplet hinders an accurate interpretation of the ESI spectra. At lower concentrations the relative abundance of dimers, trimers and monomers is reproduced rather accurately in all three systems D, E and F. The application of this method shows a good agreement

with the speciation expected by the known stability constants summarized in Guillaumont *et al.*^[16] For the first time the uranyl dimer was measured directly by ESI MS, in contrast to earlier studies.^[1,2] The binding of the uranyl ions occurs via two hydroxide groups. It is in excellent agreement with the NEA TDB model,^[15] that neither (2,1) nor (2,3) species were measured in appreciable amounts.

The dominant polymer at pH > 5, however, is the trimer. We found evidence for a geometric stabilization of the (3,5) and (3,4) species in contrast to for instance Zr(IV) or Th(IV) hydrolysis (see below). This phenomenon is also in accordance with expectations from the thermodynamic model. While previous ESI MS experiments^[1,2] found evidence for the presence of the trimer, the formation constants deduced from its relative abundance fell short of the accepted values by two orders of magnitude. In other words, the ratio of polymers and monomers in the previous work^[1,2] did not reflect the solution species distribution, as the authors admitted. The origin of this discrepancy is not fully understood, but the rather harsh declustering conditions^[1,2] might have led to destruction of the trimers and the dimers. In our work, the softer conditions in conjunction with the formation of nano droplets led to species distributions which are in very good agreement with the NEA TDB. To our knowledge we have achieved the first direct quantification of all U(VI) hydrolysis products present in solution.

The formation of tetrameric complexes, being discussed in the literature (see^[18] for an overview) can be excluded by our investigations. Even at high concentrations no tetrameric complexes were detected. As the knowledge of all species present in solution is important for a sound set of data for thermodynamic models, this direct method that is able to reflect species present in solution^[26–29] is so valuable.

The hydrolysis, i.e. the number of hydroxide ligands per complex dependent on pH, is reproduced very well for pH 5. At pH 4 the measured fraction of (1,1) complexes is much higher than calculated. This effect was observed before in the case of Th(IV),^[31] but is not yet fully understood. Operating an ESI source in positive mode adds positive charges to the droplet surface (H⁺ ions). If there was an effect on the detected species, it should be of the opposite direction, i.e., hydroxide ligands should be neutralized: OH⁻ + H⁺ → H₂O. For highly charged ions such as Th⁴⁺ protolysis of water was suggested to be responsible for an apparent increase in hydrolysis: Th⁴⁺ + H₂O → Th(OH)³⁺ + H⁺.^[46] In the case of UO₂²⁺, with a much larger distance of the coordinating water molecules to the metal ion and an effective charge of only z = 3.3, this effect should be less pronounced. Furthermore, this increased apparent hydrolysis is not observed for polymers.

There is an important discrepancy between model prediction and ESI measurements. The detected (3,4) species fits the prediction of the (3,5) species, the measured (3,5) abundance is much lower. Since the dimer is reproduced correctly, a general artifact due to the ESI process such as the addition of protons discussed above seems less likely, though it can not be fully excluded. In contrast to the continuous hydrolysis, i.e. stepwise increase in the number of hydroxide ligands over a rather wide pH range observed for polymers of tetravalent metal ions (Zr(IV)^[30] and Th(IV)^[31]), this is not the case for uranyl. While Table 2 shows that not all publications consider the (3,4) species at all, the ESI MS measurements clearly show that this species is stabilized. Also (2,2) and

(3,5) species seem to be strongly stabilized, as reported before in numerous publications (see Table 2). However, the increased fraction of the (3,4) species at this rather low pH and low concentration, compared to previous studies, might originate from a similar but less pronounced continuous hydrolysis effect. For high uranium concentrations a continuous hydrolysis was postulated before by Mashirov *et al.*,^[35] leading to the formation of (3,4) complexes. Nevertheless the other suggested complexes^[35] supporting the hypothesis, like (2,3) species, were not detected within our studies.

As the measurements were conducted at low ionic strength (self medium), the marginal effects of the counter ion on the speciation are not surprising. Only a slightly bigger tendency to form polymeric species in the nitrate system was observed, being in accord with findings in Pu solutions.^[47]

SUPPORTING INFORMATION

Supporting information may be found in the online version of this article.

REFERENCES

- [1] C. Moulin, N. Charron, G. Plancque, H. Virelizier. Speciation of uranium by electrospray ionization mass spectrometry: Comparison with time resolved laser induced fluorescence. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 843.
- [2] C. Moulin. On the use of time resolved laser induced fluorescence (TRLIF) and electrospray mass spectrometry (ES MS) for speciation studies. *Radiochim. Acta* **2003**, *91*, 651.
- [3] T. Retegan, L. Berthon, C. Ekberg, A. Fermvik, G. Skarnemark, N. Zorz. Electrospray ionization mass spectrometry investigation of BTBP lanthanide(III) and actinide(III) complexes. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2009**, *27*, 663.
- [4] A. Gourgiotis, H. Isnard, M. Aubert, E. Dupont, I. AlMahamid, G. Tiang, L. Rao, W. Lukens, P. Cassette, S. Panebianco, A. Letourneau, F. Chartier. Accurate determination of curium and californium isotopic ratios by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (ICP QMS) in ²⁴⁸Cm samples for transmutation studies. *Int. J. Mass Spectrom.* **2010**, *291*, 101.
- [5] L. Berthon, N. Zorz, B. Gannaz, S. Lagrave, T. Retegan, A. Fermvik, C. Ekberg. Use of electrospray ionization mass spectrometry for the characterization of actinide complexes in solution. In *Actinides 2009 IOP Conference Series Materials Science and Engineering 9*. IOP Publishing, Bristol, **2010**.
- [6] R. Jakopic, S. Richter, H. Kuhn, Y. Aregbe. Determination of (240)Pu/(239)Pu, (241)Pu/(239)Pu and (242)Pu/(239)Pu isotope ratios in environmental reference materials and samples from Chernobyl by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and filament carburization. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 815.
- [7] N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann, G. Passler. Resonance ionization mass spectrometry of ion beam sputtered neutrals for element and isotope selective analysis of plutonium in micro particles. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395*, 1911.
- [8] S. Burger, L.R. Riciputi, D.A. Bostick, S. Turgeon, E.H. McBay, M. Lavelle. Isotope ratio analysis of actinides, fission products, and geolocators by high efficiency multi collector thermal ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, *286*, 70.
- [9] L. Desgranges, B. Pasquet, C. Valot, I. Roure. SIMS characterisation of actinide isotopes in irradiated nuclear fuel. *J. Nucl. Mater.* **2009**, *385*, 99.



ESI MS study of polymerization of hexavalent uranium

- [10] M. Aberg, D. Ferri, J. Glaser, I. Grenthe. Studies of metal carbonate equilibria. 8. Structure of the hexakis(carbonato) tris[dioxouranate(VI)] ion, $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$, in aqueous solution. An X ray diffraction and carbon 13 NMR study. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3981.
- [11] P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, N.M. Edelstein, T. Reich. Investigation of aquo and chloro complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^+ , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X ray absorption fine structure spectroscopy. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4676.
- [12] J. Neufeind, L. Soderholm, S. Skanthakumar. Experimental Coordination Environment of Uranyl(VI) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2733.
- [13] L. Sémon, C. Boehme, I. Billard, C. Hennig, K. Lützenkirchen, T. Reich, A. Roßberg, I. Rossini, G. Wipff. Do perchlorate and triflate anions bind to the uranyl cation in an acidic aqueous medium? A combined EXAFS and quantum mechanical investigation. *Chem. Phys. Chem.* **2001**, *2*, 591.
- [14] U. Wahlgren, H. Moll, I. Grenthe, B. Schimmelpfennig, L. Maron, V. Vallet, O. Gropen. Structure of uranium(VI) in strong alkaline solutions. A combined theoretical and experimental investigation. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8257.
- [15] I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen Trung, H. Wanner. *Chemical Thermodynamics of Uranium*. Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [16] R. Guillaumont, Th. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D.A. Palmer, M.H. Rand. *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. Elsevier, North Holland, Amsterdam, **2003**.
- [17] G. Meinrath, J.I. Kim. The carbonate complexation of the Am(III) ion. *Radiochim. Acta* **1991**, *52*, 29.
- [18] A. Gianguzza, D. Milea, F.J. Millero, S. Sammartano. Hydrolysis and chemical speciation of dioxouranium(VI) ion in aqueous media simulating the major ion composition of seawater. *Mar. Chem.* **2004**, *85*, 103.
- [19] H. Moll, T. Reich, Z. Szabo. The hydrolysis of dioxouranium(VI) investigated using EXAFS and ^{17}O NMR. *Radiochim. Acta* **2000**, *88*, 411.
- [20] S. Tsuchida, A. Rossberg, A. Ikeda, K. Muller, A.C. Scheinost. Stoichiometry and structure of uranyl(VI) hydroxo dimer and trimer complexes in aqueous solution. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10819.
- [21] V. Eliet, I. Grenthe, G. Bidoglio. Time resolved laser induced fluorescence of uranium(VI) hydroxo complexes at different temperatures. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 99.
- [22] F. Quilès, A. Burneau. Infrared and Raman spectra of uranyl(VI) oxo hydroxo complexes in acid aqueous solutions: a chemometric study. *Vib. Spectrosc.* **2000**, *23*, 231.
- [23] T. Fujii, K. Fujiwara, H. Yamana, H. Moriyama. Raman spectroscopic determination of formation constant of uranyl hydrolysis species $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$. *Proceedings of the 4th International Conference on f Elements*. **2001**, pp. 323–324, 859–863.
- [24] L.M. Toth, G.M. Begun. Raman spectra of uranyl ion and its hydrolysis products in aqueous nitric acid. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 547.
- [25] P. Kebarle, L. Tang. From ions in solution to ions in the gas phase the mechanism of electrospray mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 972A.
- [26] R. Colton, A. D'Agostino, J.C. Traeger. Electrospray mass spectrometry applied to inorganic and organometallic chemistry. *Mass Spectrom. Rev.* **1995**, *14*, 79.
- [27] Z.L. Cheng, K.W.M. Siu, R. Guevremont, S.S. Berman. Electrospray mass spectrometry: a study on some aqueous solutions of metal salts. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1992**, *3*, 281.
- [28] A. Sarpola, V. Hietapelto, J. Jalonen, J. Jokela, R.S. Laitinen. Identification of the hydrolysis products of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by electrospray ionization mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2004**, *39*, 423.
- [29] A.T. Sarpola, V.K. Hietapelto, J.E. Jalonen, J. Jokela, J.H. Ramo. Comparison of hydrolysis products of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in different concentrations by electrospray ionization time of flight mass spectrometer (ESI TOF MS). *Int. J. Env. Anal. Chem.* **2006**, *86*, 1007.
- [30] C. Walther, J. Rothe, M. Fuss, S. Büchner, S. Koltsov, T. Bergmann. Investigation of polynuclear Zr hydroxide complexes by nano electrospray mass spectrometry combined with XAFS. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *388*, 409.
- [31] C. Walther, M. Fuss, S. Büchner. Formation and hydrolysis of polynuclear Th(IV) complexes a nano electrospray mass spectrometry study. *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 411.
- [32] C. Walther, M. Fuss, S. Büchner, H. Geckeis. Stability of Th(IV) polymers measured by electrospray mass spectrometry and laser induced breakdown detection. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2009**, *282*, 1003.
- [33] S. Pasilis, A. Somogyi, K. Herrmann, J.E. Pemberton. Ions generated from uranyl nitrate solutions by electrospray ionization (ESI) and detected with Fourier transform ion cyclotron resonance (FT ICR) mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 230.
- [34] V. Eliet, G. Bidoglio, N. Omenetto, L. Parma, I. Grenthe. Characterization of hydroxide complexes of uranium(VI) by time resolved fluorescence spectroscopy. *Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2275.
- [35] L.G. Mashirov, V.A. Mikhalev, D.N. Suglobov. Stoichiometry of uranyl hydrolysis reaction in acidic aqueous solutions from the evidence of oxygen exchange kinetics. *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 1179.
- [36] T. Bergmann, T.P. Martin, H. Schaber. High resolution time of flight mass spectrometers. Part III. Reflector design. *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 2592.
- [37] T. Bergmann, H. Goehlich, T.P. Martin, H. Schaber, G. Malegiannakis. High resolution time of flight mass spectrometers. Part II. Cross beam ion optics. *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 2585.
- [38] T. Bergmann, T.P. Martin, H. Schaber. High resolution time of flight mass spectrometers: Part I. Effects of field distortions in the vicinity of wire meshes. *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 347.
- [39] G.R. Agnes, G. Horlick. Effect of operating parameters on analyte signals in elemental electrospray mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.* **1995**, *49*, 324.
- [40] P. Kebarle, U.H. Vererck. A Brief Overview of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry, in *Reactive Intermediates*, (Ed: L.S. Santos). Wiley VCH Verlag, Weinheim, **2010**, pp. 1–35.
- [41] V.B. Di Marco, G.G. Bombi. Electrospray mass spectrometry (ESI MS) in the study of metal ligand solution equilibria. *Mass Spectrom. Rev.* **2006**, *25*, 347.
- [42] L. Ciavatta. The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria. *Ann. Chim. (Rome)* **1980**, *70*, 551.
- [43] I. Grenthe, H. Wanner, E. Östhols. *Guidelines for the Extrapolation to Zero Ionic Strength*. Elsevier, North Holland, Amsterdam, **2000**.
- [44] W. Stumm, J.J. Morgan. *Aquatic Chemistry*, (2nd edn.), John Wiley & Sons, New York, **1981**.
- [45] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson, T. Thoenen. Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01. *Radiochim. Acta* **2002**, *90*, 805.
- [46] M. Peschke, A.T. Blades, P. Kebarle. Formation, acidity and charge reduction of the hydrates of doubly charged ions M^{2+} (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}). *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *187*, 685.
- [47] T.W. Newton, D.E. Hobart, P.D. Palmer. The formation of Pu(IV) colloid by the alpha reduction of Pu(V) or Pu(VI) in aqueous solutions. *Radiochim. Acta* **1986**, *39*, 139.

7.2 Hydrolyse von Pu(VI)

7.2.1 Zielsetzung

Die in Abschnitt 7.1 präsentierten Ergebnisse haben gezeigt, dass der Nachweis aller in Lösung vorhandener Hydrolyseprodukte von U(VI) bei geeigneter Wahl der U(VI)-Konzentration mittels nano-ESI TOF MS erbracht werden kann. Die Messungen wurden im Anschluss um Untersuchungen der Hydrolyseprodukte von Pu(VI) erweitert, mit dem Ziel, auch hier alle Hydrolyseprodukte zu detektieren und zu quantifizieren.

Dabei soll der erste direkte massenspektrometrische Nachweis der Hydrolyseprodukte die Frage klären, ob Pu(VI) dabei auch, wie U(VI), trimere Spezies bildet, wie mitunter in der Literatur diskutiert (siehe Abschnitt 2.3.2). Aus den Erfahrungen im Uranyl-System kann bei den im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführten Pu(VI)-Messungen eine Bildung von Messartefakten ausgeschlossen werden.

7.2.2 Experimentelles

Für die Detektion der Hydrolyseprodukte von Pu(VI) wurde ^{244}Pu eingesetzt. Da die vorhandene ^{244}Pu -Stammlösung mit einer Konzentration von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l in 1 M HNO_3 gelöst war, konnte eine direkte Herstellung der Messlösungen durch Titration zu den gewünschten pH-Werten nicht durchgeführt werden. Dies hätte zu einer zu starken Erhöhung der Ionenstärke in der Lösung geführt und eine Messung mittels nano-ESI TOF MS unmöglich gemacht.

Zunächst wurde das Plutonium in der Stammlösung elektrolytisch zur Oxidationsstufe +VI überführt wobei die Oxidationsstufe mittels UV-Vis-Spektroskopie (siehe Abschnitt 3.1) bestimmt wurde. Im Anschluss wurde nach dem in [35] und [173] beschriebenen Verfahren durch Einengen der Lösung mit konzentrierter HNO_3 bis zur Trockne, ein $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Salz hergestellt. Es wurde darauf geachtet die Säure sorgfältig zu verdampfen. Das resultierende $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ bleibt bei Lagerung stabil und ist in wässrigen Lösungen gut löslich. Zur Herstellung der Messlösungen wurde es mit HNO_3 mit pH 5 aufgenommen.

Die resultierenden Lösungen schwankten aufgrund der nicht genau bestimmbar verbliebenen Säuremenge im Rückstand leicht in ihren pH-Werten. Die Messproben wurden durch Titration mit HNO_3 zu den entsprechenden pH-Werten hergestellt (pH 4.5, 4.7 und 4.8) und hatten eine Pu-Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Je nach gewünschtem pH-Wert wurde auch eine Titration mit NH_3 durchgeführt. Auch hier wurde die Oxidationsstufe mittels UV-Vis-Spektroskopie kontrolliert. Auf eine Zugabe von Oxidationsmitteln zum Erhalt der Oxidationsstufe VI wurde verzichtet. Dies hätte die Ionenstärke zu stark erhöht und somit zu erhöhtem Untergrund geführt.

7.2.3 Ergebnisse

Abbildung 7.1 zeigt exemplarisch das nano-ESI TOF Massenspektrum der Probe mit $[^{244}\text{Pu}] = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ in HNO_3 bei pH 4.7. In diesem Spektrum ist das freie PuO_2^{2+} die dominierende Spezies (magenta, 47.4%). Weiterhin findet sich eine $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)^+$ -Spezies (blau, 27.7%) und ein Anteil an Pu(V) von 14.3% (PuO_2^+ , grün). Dieser ist im UV-Vis-Spektrum aufgrund der sehr geringen Absorptionskoeffizienten des Pu(V)

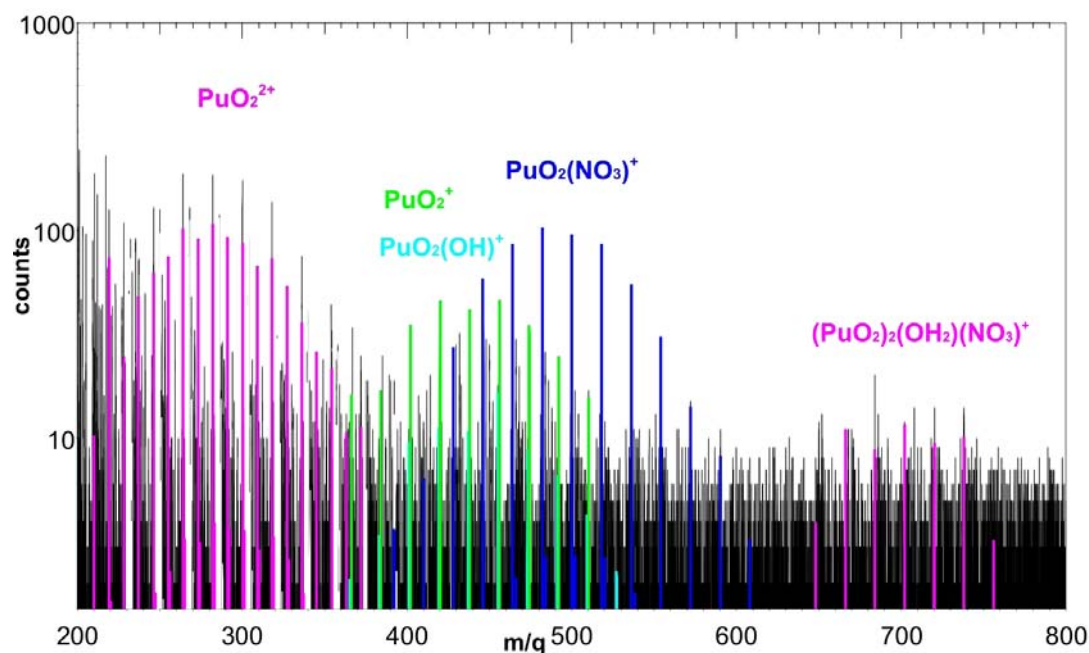


Abbildung 7.1: nano-ESI TOF MS Spektrum einer Lösung mit $[^{244}\text{Pu}] = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ in HNO_3 bei pH 4.7.

in diesem Konzentrationsbereich nur schwer zu bestimmen, mit der ESI MS sind solch hohen Anteile jedoch leicht zu detektieren. Die relativen Anteile der Hydrolysespezies $\text{PuO}_2(\text{OH})^{2+}$, cyan, 3.8% bzw. $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)^+$, magenta, 6.8% sind im Vergleich zum freien Plutonyl stark unterdrückt.

In den Spektren ist noch ein mitunter hoher Untergrund auszumachen der selbst nach Aufreinigung der Plutonium-Stammlösung mittels Extraktion nicht deutlich verringert werden konnte.

In Tabelle 7.1 sind die relativen Anteile der Spezies bei verschiedenen pH-Werten aufgetragen. Diese Werte wurden in den entsprechenden Speziationsgraphen, der die NEA-TDB Daten enthält, als Symbole eingetragen (siehe Abbildung 7.2). Der Anteil der Hydrolysespezies nimmt hierbei mit steigendem pH bis zum pH 4.8 zu.

Der pH-Wert wurde auch auf Werte > 5 erhöht, wobei die Lösungen nahe der Löslichkeitsgrenze in Übersättigung sind. Das Spektrum für pH 5.4 zeigt dabei PuO_2^+ als dominierende Spezies (63.2%) und als einzige weitere Spezies PuO_2^{2+} mit einem Anteil von 36.8%. Aufgrund des Absinkens der Löslichkeit durch die Bildung von $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ haben alle weiteren Spezies Anteile, die unterhalb der Detektionsgrenze liegen. Somit ist das Auftreten von Pu(V) als dominierende Lösungsspezies erklär-

pH	PuO_2^+	$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)^+$	$\text{PuO}_2(\text{OH})^+$	PuO_2^{2+}	$(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)^+$
4.5	17.63	22.82	4.11	50.93	4.51
4.7	14.33	27.69	3.78	47.43	6.78
4.8	9.45	17.84	9.55	55.45	7.71
5.4	63.16	–	–	36.84	–

Tabelle 7.1: Relative Anteile der Pu-Spezies (in %) in Lösung bei $[\text{Pu}] = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ detektiert mittels nano-ESI TOF MS.

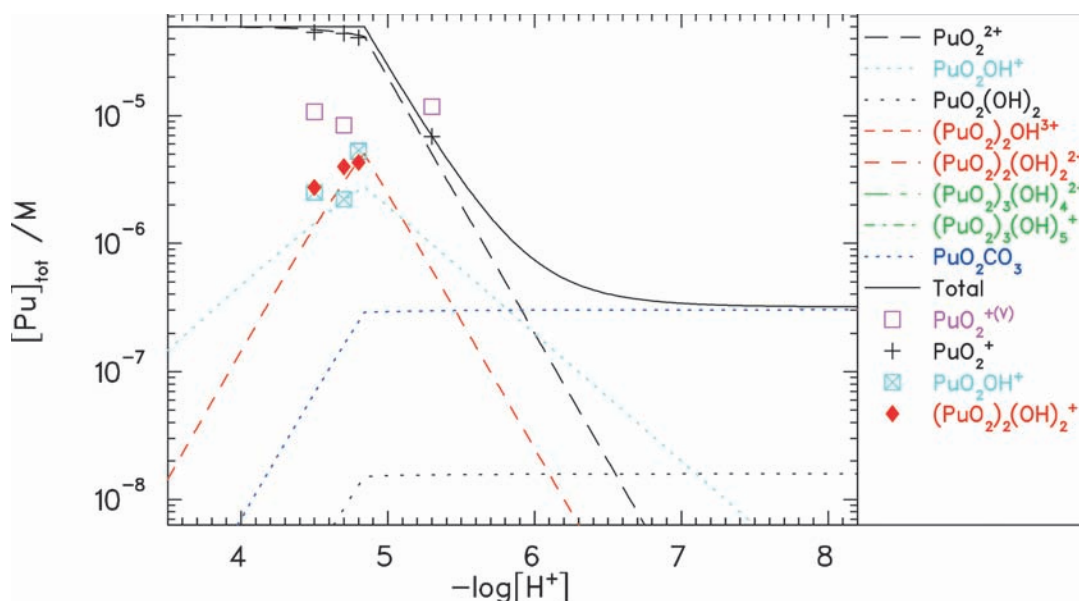


Abbildung 7.2: Speziationsplot für $[Pu] = 5 \cdot 10^{-5} M$ bei $I = 0$. Die Linien entsprechen den Gleichgewichtskonstanten aus [22]. Für die $(PuO_2)_2(OH)_2^{2+}$ -Spezies wurde der Wert $\log^* \beta_{p,q}^0 - \Delta \log^* \beta_{p,q}^0$ verwendet. Die publizierte Hydrolysekonstante scheint, wie anhand der ESI-Daten ersichtlich, leicht unterschätzt zu sein. Die ESI-Daten sind als Symbole eingetragen. Der Anteil der $PuO_2(NO_3)^+$ -Komplexe wurde zum PuO_2^{2+} -Anteil hinzugerechnet.

bar, da es in diesem pH-Bereich keine Hydrolyseprodukte bildet und somit als PuO_2^+ in Lösung verbleibt.

7.2.4 Diskussion

In allen Spektren findet sich ein nicht unerheblicher Anteil an Pu(V). Dieser kommt durch die Autoreduktion des Pu(VI) zu Stande, welche in Abschnitt 2.3.2 beschrieben ist. Auf eine Zugabe von Oxidationsmitteln wie in [91] wurde verzichtet, da die damit einhergehende Ionenstärke-Erhöhung zu erschwerten Messbedingungen geführt hätte. Dies galt es bei Messungen mit ^{244}Pu zu verhindern, da nur geringe Mengen dieses Isotops pro Messung zur Verfügung standen.

Die Entwicklung der relativen Anteile der unterschiedlichen Spezies mit steigendem pH deckt sich mit den erwarteten Trends des Modells der NEA-TDB [22]. Nach diesem dominiert das freie Plutonyl PuO_2^{2+} die Speziation bis zu einem pH von 6. In den Spektren sind auch große Anteile an $PuO_2(NO_3)^+$ -Ionen detektiert worden. Da die Nitratkonzentration jedoch ausschließlich von der Salpetersäurekonzentration stammt, ist bei diesen Konzentrationen nicht mit einer Nitratkoordination zu

Reaktion	$\log^* \beta_{p,q}^0$
$PuO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PuO_2OH^+ + H^+$	-6
$PuO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PuO_2(OH)_2(aq) + 2H^+$	-13.1
$2PuO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons (PuO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	-6.5

Tabelle 7.2: Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten der Pu(VI) Hydrolyseprodukte für $I = 0$ und $25^\circ C$ [39].

rechnen. Diese Spezies lassen sich dementsprechend ebenfalls dem freien Plutonyl zurechnen. Die Nitrat-Anionen befinden sich hier zum Ladungsausgleich in der verbliebenen Solvathülle.

Die Messung bei pH 5.4 passt auch in das Bild, das die Gleichgewichtskonstanten unter Einbeziehung der Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ zeichnen. Der Anteil an Pu(V) in Lösung bleibt aufgrund seiner guten Löslichkeit weitgehend unbeeinflusst, der Anteil der Pu(VI)-Spezies sinkt so stark ab, dass nur noch das freie Plutonyl detektiert werden konnte. Die restlichen Spezies haben Anteile deutlich unter dem Detektionslimit der Methode.

In den Spektren sind auch noch nicht beschriebene Massenpeaks zu erkennen. Diese rühren nicht von Plutonium-Spezies her, es handelt sich hierbei um Verunreinigungen der Lösung mit wahrscheinlich organischen Substanzen. Auch nach einer Aufreinigung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion konnte dieser Untergrund nicht vermieden werden. Vorstellbar wäre eine organische Verunreinigung, welche durch die Extraktion zu Stande gekommen ist und welche sich nicht durch das Einkochen mit konzentrierter HNO_3 zerstören ließ. Da das Ansprechverhalten der Elektrospray-Ionisation für organische Moleküle deutlich höher sein kann, können schon geringe Verunreinigungen zu diesem erhöhten Untergrund führen. Die unbeschriebenen Peaks überlagern sich nicht mit den Plutonium-Spezies, so dass diese eindeutig nachgewiesen werden, und ihr relativer Anteil in der Lösung bestimmt werden konnte.

7.2.5 Schlussfolgerungen

Es konnte ein erster direkter Nachweis der Hydrolysespezies des Pu(VI) mit der nano-ESI TOF MS erfolgen. Es konnte wiederum gezeigt werden, dass mit dieser Methode auch stark unterdrückte Spezies identifiziert und ihr Anteil in Lösung quantifiziert werden kann. Auch wenn es gegenüber den dominierenden Spezies in den Spektren stark unterdrückt ist, konnte das Dimer $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ eindeutig nachgewiesen werden. Sein relativer Anteil in den Spektren deckt sich dabei im Rahmen der Fehlerwerte mit den Erwartungen der NEA-TDB.

Die Bildung der in der Literatur kontrovers diskutierten trimeren Hydrolysespezies kann anhand der vorliegenden Messungen ausgeschlossen werden.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Themenfelder bearbeitet. Zum einen wurde das Komplexierungsverhalten von dreiwertigen Lanthaniden mit BTP- und BTBP-Partitioningliganden in octanolischer Lösung mit dem Ziel untersucht, die Gründe für deren Selektivität bezüglich der Extraktion von dreiwertigen Actiniden besser zu verstehen. Dazu ist eine möglichst vollständige Charakterisierung der in Lösung vorhandenen Lanthanid-Komplexe ein entscheidender Schritt, um Unterschiede zu den Actinid-Komplexen herauszuarbeiten. Darüber hinaus weisen auch die verschiedenen Lanthaniden untereinander unterschiedliche Verteilungskoeffizienten für die unter Einsatz dieser beiden Ligandentypen durchgeführte Extraktion in die organische Phase auf.

Zum anderen wurden grundlegende Untersuchungen zu Hydrolyse- und Kolloidbildungsmechanismen von Pu und Analoga in aquatischer Lösung durchgeführt, um eine quantitative Charakterisierung der Lösungsspezies und ein besseres Verständnis der Vorgänge die zur Polymer- und Kolloidbildung führen, zu erlangen. Dies ist wichtig um fundierte thermodynamische Datensätze zu erstellen, welche zur Modellierung des Verhaltens von Plutonium unter geochemischen Bedingungen eingesetzt werden.

Für beide Themenfelder konnten die Stärken der nano-ESI TOF MS Methode, alle in Lösung vorhandenen, geladenen Spezies quantitativ zu detektieren und dabei auch stark unterdrückte Spezies eindeutig anhand ihrer charakteristischen Masse nachzuweisen, erfolgreich eingesetzt werden. Jedoch wurde die Methode natürlich durch Zuhilfenahme weiterer Techniken unterstützt.

Die Untersuchungen des Komplexierungsverhaltens des Extraktionsliganden *n*-propyl-BTP mit Lanthaniden machten deutlich, dass die bei ESI-Methoden gängige Verdünnung der zu analysierenden Lösungen mit Methanol die detektierte Speziesverteilung drastisch verändert. Will man mittels dieser Methode die in octanolischer Lösung vorhandenen Ionen abbilden, so verbietet sich eine solche Beeinflussung des Systems.

Die somit direkt in 1-Octanol gemessenen relativen Häufigkeiten der Lanthanid-BTP-Komplexe spiegeln das unterschiedliche Extraktionsverhalten der Lanthaniden

wieder. Ein höherer Anteil von Ln(BTP)₃-Komplexen in Lösung korreliert dabei mit den höheren Verteilungskoeffizienten der schwereren Lanthaniden für die Extraktion in die organische Phase. Der größere hydrophobe Charakter dieser Komplexe, welcher sich auch anhand der Massenspektren erkennen ließ, begünstigt dabei die Extraktion durch bessere Abschirmung und somit besserer Stabilisierung in der organischen Phase.

Die bevorzugte Bildung von 1:3-Komplexen bei den schwereren Lanthaniden scheint hierbei sterische Gründe zu haben. Dies wird insbesondere deutlich, wenn man Ligandensysteme mit einer größeren Koordinationskavität betrachtet. Bei diesen tritt das Maximum der Verteilungskoeffizienten bei leichteren Lanthaniden mit größeren Ionenradien auf. Elektronische Effekte innerhalb der Lanthanidenreihe sind hingegen weniger zu erwarten: die relativ gut abgeschirmte f-Schale nimmt nicht an den Bindungen zu den Liganden teil.

Die Selektivität für die Extraktion der dreiwertigen Actiniden Am und Cm lässt sich jedoch nicht ausschließlich anhand von sterischen Effekten erklären. Die Ionenradien dieser liegen im Bereich derer der leichten Lanthaniden, welche von BTP-Liganden relativ schlecht in die organische Phase extrahiert werden. Durch die deutlich geringeren energetischen Unterschiede der 5f- und 6d-Zustände (im Vergleich zu denen zwischen 4f und 5d) kommt es zu einer geringeren Abschirmung der 5f-Orbitale. Durch diese könnte es zu einem Bindungsanteil der f-Orbitale bei der Koordination kommen, was die größeren Komplexstabilitäten der 1:3-Komplexe von An(III) im Vergleich zu Ln(III) und somit eine bevorzugte Bildung dieser extraktionsrelevanten Komplexe erklären könnte. Neuere NMR-Untersuchungen auf diesem Feld geben Hinweise auf diese Beteiligung der f-Orbitale [174].

Bei den Untersuchungen der vierzähligen BTBP-Liganden legten die massenspektrometrischen Messungen im Falle von C5-BTBP über den soeben angesprochenen deutlich hydrophoberen Charakter der [Eu(C5-BTBP)₂(NO₃)₂]²⁺-Komplexe im Vergleich zu allen anderen detektierten Komplexen die Vermutung einer Nitratkoordination in der ersten Sphäre nahe. Diese Vermutung wurde durch die Messungen mittels der Techniken TRLFS und VSBS untermauert. 1:2-Komplexe von *t*-Bu-C2-BTBP und C5-BTBP weisen Neunfach-Koordination unter monodentater Bindung eines Nitrat-anions in der ersten Koordinationssphäre auf. Die sterisch deutlich anspruchsvolleren CyMe₄-BTBP Liganden bilden achtfach koordinierte Komplexe mit Eu.

Neben den Eigenschaften der Kavität, in der es zur Koordination mit dem Metallion kommt, die zum einen dem Ionenradius der Metalle, wie auch der elektronischen Struktur dieser optimal angepasst sein muss, ist auch der sterische Anspruch der Liganden mit in die Überlegungen bei der Entwicklung neuer, selektiver Extraktionsliganden einzubeziehen. Abhängig von der Seitenkettenalkylierung und dem damit einhergehenden Raumanpruch der Liganden, sind unterschiedliche Koordinationszahlen für das Metallion begünstigt: Sie entscheidet darüber, ob in den extraktionsrelevanten 1:2-Komplexen Anionen in der ersten Koordinationssphäre an das Metallion gebunden sind und somit ob Komplexe der Koordinationszahl 8 oder 9 gebildet werden.

Darüber hinaus konnte die Methode erfolgreich zur Speziation von Hydrolyseprodukten eingesetzt werden. Die Möglichkeit auch stark unterdrückte Spezies eindeutig

nachweisen zu können bringt einen erheblichen Erkenntnisgewinn bei der Untersuchung von Hydrolyse- und Polymerisationsprozessen von hochgeladenen Metallionen mit sich. Auch bei diesen Messungen wurden die aquatischen Proben direkt und ohne weitere Verdünnung in Standard-ESI-Solventien durchgeführt. So ließ sich die Charakterisierung aller Hydrolysespezies eindeutig massenspektrometrisch erbringen.

Die Kenntnis aller in Lösung vorliegender Spezies, auch der stark unterdrückten, ist wichtig für die Erstellung fundierter thermodynamischer Datensätze. Dabei ist die Relevanz der Kenntnis auch minorer Spezies nicht zu unterschätzen: Auch wenn einige der polymeren Hydrolysespezies nur zu geringen Anteilen in Lösung vorkommen, könnten diese potentiell eine deutlich erhöhte Reaktivität im Vergleich zu den dominierenden Spezies haben. Sie können sich in ihrem Komplexierungs-, Sorptions- und Aggregationsverhalten sehr von den monomeren Spezies unterscheiden. Gerade wenn komplexe Mischungen vieler verschiedener Spezies vorliegen, lassen Messungen mit der nano-ESI TOF MS, bei der verschiedene Spezies über einen großen Massenbereich hinweg eindeutig nachgewiesen werden können, neue Erkenntnisse zu.

So vermag diese direkte Nachweismethode deutlich mehr Spezies nachzuweisen, als mit indirekten Methoden möglich ist, wie im Falle der Untersuchungen der Hydrolyse von ^{90}Zr -Lösungen gezeigt. Diese zeigen eine Vielfalt von verschiedenen Spezies; das System scheint deutlich komplexer zu sein, als von der NEA-TDB postuliert. Es bilden sich größere Polymere als in der Datenbasis postuliert. Dies und die bei den Messungen festgestellten Alterungseffekte, die über einen längeren Zeitraum beobachtet wurden, machen deutlich, dass es in den Lösungen durch die fortlaufenden Polymerisationsprozesse zu einer Kolloidbildung kommt. Diese findet sogar statt wenn sich die Konzentrationen der Lösungen deutlich unter dem Löslichkeitslimit befinden. Darüber hinaus konnte mit dieser Methode eine kontinuierliche Hydrolyse bei den in Lösung vorhandenen Spezies nachgewiesen werden. Die detektierten Spezies variieren hierbei in ihrer Anzahl der koordinierten Hydroxidliganden.

Auch im Falle der Hydrolyseprozesse in U(VI)- und Pu(VI)-Lösungen konnte die Massenspektrometrie erfolgreich eingesetzt werden. Dabei wurde zum ersten mal eine Quantifizierung aller in Lösung vorkommender Hydrolysespezies beider untersuchter Actiniden erreicht. Beim Uranyl-System konnte im Gegensatz zu den in der Literatur gefundenen Ergebnissen von ESI MS Untersuchungen erstmalig sowohl der $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ -Komplex nachgewiesen werden, als auch der Anteil trimerer Spezies quantifiziert werden. Die relativen Anteile aller in Lösung vorliegender Spezies decken sich gut mit den Erwartungen, die sich anhand der in der NEA-TDB veröffentlichten Bildungskonstanten ergeben.

Die leicht erhöhte Tendenz zur Bildung von Trimeren im Nitrat-System ist bei den eingesetzten Anionenkonzentrationen nicht auf Anhieb zu verstehen, insbesondere, da Nitrat und Chlorid in etwa gleich starke Liganden sind. Ähnliche Prozesse sind auch im Falle von Pu(IV) bekannt, aber dennoch unverstanden. Die in der Literatur diskutierten höherkernigen Uranyl-Oligomere können anhand dieses direkten Nachweises ausgeschlossen werden.

Der erste direkte massenspektrometrische Nachweis der Hydrolyseprodukte von Pu(VI) macht deutlich, dass dieses ausschließlich dimere Hydrolyseprodukte als oligomere Spezies bildet und sich somit vom Verhalten von U(VI) unterscheidet. Die Bildung von Trimeren wie im Fall von U(VI) und auch größerer Polymere, welche

mitunter in der Literatur postuliert wurden, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse ausgeschlossen werden. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Daten, die in die NEA-TDB aufgenommen wurden. Lediglich die Bildungskonstante der dimeren Hydrolysespezies scheint in der Datenbasis leicht unterschätzt zu sein. Die anhand der Massenspektren ermittelten Anteile in Lösung liegen dabei jedoch im Rahmen der Fehlerwerte der Konstanten.

Bei den Untersuchungen der Hydrolyse- und Polymerisationsprozesse wurde, wie schon bei den Untersuchungen bezüglich der Extraktionsliganden, nicht ausschließlich die nano-ESI TOF MS herangezogen. So ergab die Kombination aus XAS-, LIBD- und UV-Vis-Techniken Einblicke in das Gleichgewicht zwischen Pu(IV) und Pu(V). Es zeigte sich, dass kolloidfreie Pu(V)-Lösungen über lange Zeit redoxstabil sein können. Erst eine Zugabe von kolloidalem Material induziert eine Kolloidbildung und Reduktion schon nach relativ kurzer Zeit. Dabei muss es an den Kolloiden oberflächeninduziert zu einer Reduktionsreaktion zum Pu(IV) unter nachfolgender Bildung von kolloidalen Pu-Strukturen kommen.

Die vorliegende Arbeit macht deutlich, dass die nano-ESI TOF MS sich zur Quantifizierung von geladenen Molekülen in Lösung einsetzen lässt, sofern die Messungen direkt mit den relevanten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die Möglichkeit alle in Lösung vorhandenen Ionen zu detektieren liefert dabei, gerade in Kombination mit anderen Techniken, wichtige Erkenntnisse in Bezug auf Fragestellungen, die sich im Zusammenhang mit der Entsorgung von abgebrannten Kernbrennstoffen ergeben.

8.1 Publikationsliste

Publikationen

- M. Steppert, C. Walther, M. Fuss, S. Büchner, On the Polymerization of Hexavalent Uranium. An Electrospray Mass-Spectrometry Study, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2012, 26, 583-591.
- M. Steppert, I. Čisarovà, Th. Fanghänel, A. Geist, P. Lindqvist-Reis, P. Panak, P. Štěpnička, S. Trumm, C. Walther, Complexation of Europium(III) by Bis(dialkyltriazinyl)bipyridines in 1-Octanol, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 591-600.
- M. Steppert, C. Walther, A. Geist und Th. Fanghänel, Direct nano ESI time-of-flight mass spectrometric investigations on lanthanide BTP complexes in the extraction-relevant diluent 1-octanol, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 2437-2442.

Vorträge

- Determination of the stoichiometry of lanthanide-BTP-complexes with nano-ESI-TOF MS, GDCh WISSENSCHAFTSFORUM CHEMIE 2009, Frankfurt a. M., 30.08-03.09.2009
- Determination of the stoichiometry of lanthanide-BTP-complexes with nano-ESI-TOF MS, ACTINIDES 2009, San Francisco, 12.-17.06.2009

Poster & Posterpreise

- Comparison of U(VI) and Pu(VI) hydrolysis products by means of electrospray ionization mass spectrometry, 13th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, MIGRATION 2011, Peking, 18.-23.09.2011, (POSTERPREIS)
- Direct detection of nitrate coordination in Eu-BTBP complexes, GDCh WISSENSCHAFTSFORUM CHEMIE 2011, Bremen, 04.-07.09.2011
- Polymerization processes in Pu(V) chloride solutions, ANKA USERMEETING 2010, Karlsruhe, 07.10.2010
- Polymerization processes in Pu(V) chloride solutions, PLUTONIUM FUTURES - The Science 2010, Keystone, 19.-23.09.2010
- Reducing the toxicity of radioactive waste: Determination of the stoichiometry of complexes of trivalent lanthanides and extraction-relevant ligands with nano-ESI-TOF MS, JUNIOR SCIENTIST CONFERENCE 2008, Wien, 16.-18.11.2008, (POSTERPREIS)

8.2 Lebenslauf

Persönliche Daten

Steppert, Michael
Geb. am 26.03. 1979 in Aachen
Ledig, deutsch

Schulbildung

08/1985–06/1989 Grundschule Forster Linde in Aachen
08/1989–06/1999 Geschwister Scholl Gymnasium in Aachen
06/1999 Abitur am Geschwister Scholl Gymnasium in Aachen

Zivildienst

10/1999–09/2000 Tätigkeiten in der Stationsküche und an der Pforte/Telefonzentrale im Altenheim St. Antonius in Würselen

Studium

10/2000–09/2003 Chemie-Vordiplom an der RWTH Aachen
10/2003–10/2008 Hauptstudium Chemie (Diplom) an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
05/2008–10/2008 Diplomarbeit am Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe (Prof Dr. T. Fanghänel)
”Bestimmung der Stöchiometrie von Lanthanid-BTP-Komplexen mittels nano-Electrospray Flugzeit-Massenspektrometrie”
31.10.2008 Chemie Diplom
seit 12/2008 Doktorarbeit am Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe (PD Dr. habil C. Walther) *”Massenspektrometrische Untersuchungen des Komplexierungsverhaltens von Actinid-Ionen in Lösung”*

Sonstiges

SS 02 - SS 03 Mitglied des Fachschaftsrates Chemie der RWTH Aachen und des Sekretariats der Bundesfachtagung der Chemie-Fachschaften

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zeitliche Entwicklung der Radiotoxizität einer Tonne Kernbrennstoffes mit ursprünglicher Anreicherung von 4% ^{235}U aus einem Druckwasserreaktor mit einem Abbrand von 40 GWd/ t_{SM} . Die Auftragung beginnt zehn Jahre nach der Entladung aus dem Kernreaktor. Die Radiotoxizität ist bezogen auf Inkorporation über Ingestion [4]. . . .	2
2.1	Stabile Oxidationsstufen der Lanthaniden (oben) und Actiniden (unten) [8]	5
2.2	Ionenradien der dreiwertigen Lanthaniden (Koordinationszahl sechs) [8]	6
2.3	Das Uranyl(VI)-Aquoion	8
2.4	Speziationsplot der Hydrolyseprodukte von U(VI) mit $[\text{U}] = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ in HClO_4 bei $I = 0$. Stabilitätskonstanten aus [22].	9
2.5	Struktur des $(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_3^+$ -Ions [24]. Die Bindungslänge zwischen den Uranyl-Einheiten und dem verbrückenden Sauerstoff beträgt 2.17 Å, die zu den verbrückenden Hydroxid-Ionen 2.40 Å.	9
2.6	Strukturen der Aquo-Ionen von Pu in den verschiedenen Oxidationsstufen [35].	11
2.7	UV-Vis-Spektren für die reinen Oxidationsstufen Pu(III) (orange), Pu(IV) (rot), Pu(V) (grün) und Pu(VI) (blau) und kolloidales Pu (cyan) bei $[\text{Pu}] = 1\text{mM}$ in 1M HClO_4	12
2.8	XANES für die Pu-Aquoionen in den verschiedenen Oxidationsstufen [37].	13
2.9	Modell zur Polymerisation von Pu(IV) [60]: Es bilden sich kantenverbrückte Dimere und Trimere, welche zu größeren Einheiten agglomerieren. Dieser Mechanismus führt zur Kolloidbildung.	14
2.10	Fest-flüssig und Redox Gleichgewichte von Pu in Anwesenheit von Sauerstoff. Polymere und kolloidale Pu-Spezies sind im Gleichgewicht mit $\text{Pu(IV)}_{\text{aq}}$, PuO_2^+ und, Festphasen wie $\text{PuO}_{2+x(s,hyd)}$ [6].	14
2.11	Struktur des Plutonium(VI)-Dimers [35]	16
2.12	Speziesplot der Plutonium-Hydrolysespezies. Gleichgewichtskonstanten aus [39].	17

2.13	Einfluss der Abtrennung auf den zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs aus einem Druckwasserreaktor. (Anreicherung ^{235}U : 4%, Abbrand: 40 GWd/t _{SM} , Inkorporation durch Ingestion).	18
2.14	Vereinfachtes Prozessschema zur Abtrennung von Pu und MA aus abgebranntem Kernbrennstoff [4]	19
2.15	Extraktionsmittel BTP (links) und CyMe ₄ -BTBP (rechts)	20
2.16	Verteilungsverhältnisse für die Extraktion mit BTP	21
2.17	Struktur von Cm/Eu(BTP) ₃ -Komplexen	22
3.1	Energiediagramm für die Fluoreszenz von Eu(III) [141]	26
3.2	Teilweise strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustands von Eu(III) durch vibronische Kopplung mit den koordinierten Liganden. Dabei werden Schwingungsübergänge der Nitrat-Liganden angeregt, welche zu den charakteristischen Seitenbanden führen.	27
3.3	Schematischer Aufbau der ALBATROS ESI-TOF	28
5.1	Massenspektren der Probe P2 ([Zr] = 1mM in HCl bei pH 0.31). Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen um minore Spezies und Isotopenverteilungen besser sichtbar zu machen. <i>Oben</i> : Frische Lösung. Ein deutlicher Anteil decamerer Spezies ist im Spektrum zu erkennen, und sogar undecamere Spezies haben sich gebildet. <i>Unten</i> : Gealterte Lösung. Die großen Polymere sind nicht über längere Zeiträume stabil. Die Lösung zeigt einen Alterungsprozess.	54
5.2	Speziesverteilung für die ESI-Daten der [Zr] = 10 ⁻³ M-Lösungen (P1-P6). ESI Daten sind als Symbole dargestellt, während die Linien den Berechnungen nach [77] und [66] für das Tetramer Zr ₄ (OH) ₈ ⁸⁺ entsprechen. <i>Oben</i> : frische Lösungen. <i>Unten</i> : Über 10 Monate gealterte Lösungen.	55
5.3	Massenspektren der Probe Q4 ([Zr] = 0.1mM in HCl bei pH 1.36). <i>Oben</i> : frische Lösung. <i>Unten</i> : gealterte Lösung. Der weniger ausgeprägte Alterungsprozess bei den verdünnten Lösungen ist deutlich erkennbar. Bei diesem pH sind die größeren Polymere über eine große Zeitspanne stabil.	56
5.4	Spezies Verteilung für die ESI-Daten der [Zr] = 10 ⁻⁴ M Lösungen (Q1-Q6). <i>Oben</i> : frische Lösungen. <i>Unten</i> : über 10 Monate gealterte Proben.	57
6.1	Ausschnitt des Eh/pH-Diagramm mit kalkulierten Stabilitätsfeldern der unterschiedlichen Pu-Spezies [164]. Die Positionen der gemessenen Proben sind als Symbole in das Diagramm eingefügt.	60
6.2	UV-Vis-Spektrum von Probe 1 . Der Hauptanteil des in Lösung vorhandenen Pu verbleibt in der Oxidationsstufe +V.	61

- 6.3 Pu L3-XANES Spektren der untersuchten Proben. Probe **A** (schwarz) ist eine Referenzprobe mit frisch hergestelltem kolloidalem Pu(IV). Probe **1** (blau) liegt im Stabilitätsfeld von PuO₂(am, hyd), zeigt jedoch nur das Spektrum einer reinen Pu(V)-Lösung. Probe **2** (cyan) und Probe **3** (magenta) zeigen eine Annäherung an das Spektrum von Probe **A**. Durch die Zugabe von Kolloiden bzw. NaOH wurde eine teilweise Kolloidbildung induziert. 62
- 6.4 Pu-L_{III}-EXAFS Messungen der Proben **1-3**. Die Fitparameter sind in die jeweiligen Spektren eingetragen und in Tabelle 6.1 zusammengefasst. *Oben:* Das Spektrum der Probe **1** lässt sich mit den Parametern einer reinen Pu(V)-Lösung fiten. *Mitte:* Die Zugabe von kolloidalem Pu(IV) führt zu einer Aufspaltung in der Sauerstoffschale und einem Absinken des Anteils der axialen Plutonyl-Sauerstoffe. *Unten:* Die Zugabe von NaOH induziert das Auftreten von kolloidalen Spezies. Eine Pu-Pu-Rückstreuung über die Pu-O-Pu-Einheiten der polymeren/kolloidalen Spezies tritt bei 3.81 Å auf. 63
- 6.5 UV-Vis-Spektrum von Probe **2**. Es wird ein Anteil der kolloidalen Pu(IV)-Spezies von 10% detektiert. 64
- 6.6 LIBD-S-Kurve von Proben **2** und **3**. *Probe 2:* Wie im UV-Vis-Spektrum wurde ein Anteil von 10% der Gesamt-Plutoniumkonzentration in kolloidaler Form in Lösung detektiert. *Probe 3:* Im Gegensatz zum detektierten Kolloidanteil im UV-Vis-Spektrum wird nur ein Anteil von etwa 1% mittels LIBD detektiert. Die gebildeten Kolloide sind zu groß, um mit dieser Methode detektiert zu werden (> 900 nm). . . . 65
- 6.7 UV-Vis-Spektrum von Probe **3**. Der Anstieg im linken Teil des Spektrums rührt von kolloidalen Spezies her. Die detektierte Konzentration entspricht nur etwa 72% der Gesamtkonzentration. Dies deutet auf die Bildung polymerer und kolloidaler Spezies hin. 66
- 6.8 Berechnetes EXAFS-Spektrum (FEFF8.2) von PuO₂ mit idealer Fluorit-Struktur. Auf der rechten Seite ist die Projektion entlang der z-Achse dieser Struktur dargestellt. Die Pu-O-Pu-Rückstreuung in dieser Struktur führt zu dem hohen Signal bei $R - \Delta = 3.8\text{\AA}$ [60]. . . . 67
- 6.9 TEM-Aufnahmen von Silica-Kolloiden. *Links:* Reine Silica-Kolloide. *Rechts:* Silica-Kolloide, nachdem sie mit einer Pu(V)-Lösung mit pH 6 in Kontakt gebracht wurden. Es lassen sich eindeutig aufgewachsene Strukturen erkennen, welche von einem Element sehr hoher Ordnungszahl herrühren. Es handelt sich um Pu(IV) in kolloidaler Form. Die Bilder wurden von der Lomonosow-Universität Moskau zur Verfügung gestellt und in Kooperation in [165] präsentiert. 68
- 7.1 nano-ESI TOF MS Spektrum einer Lösung mit $[^{244}\text{Pu}] = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ in HNO₃ bei pH 4.7. 82

- 7.2 Speziationsplot für $[\text{Pu}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ bei $I = 0$. Die Linien entsprechen den Gleichgewichtskonstanten aus [22]. Für die $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ -Spezies wurde der Wert $\log^* \beta_{p,q}^0 - \Delta \log^* \beta_{p,q}^0$ verwendet. Die publizierte Hydrolysekonstante scheint, wie anhand der ESI-Daten ersichtlich, leicht unterschätzt zu sein. Die ESI-Daten sind als Symbole eingetragen. Der Anteil der $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)^+$ -Komplexe wurde zum PuO_2^{2+} -Anteil hinzugerechnet. 83

Tabellenverzeichnis

2.1	Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten der U(VI) Hydrolyseprodukte für $I = 0$ und 25°C [21–23].	10
2.2	Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten von U(VI)-Carbonatkomplexen für $I = 0$ und 25°C [21, 22].	10
5.1	^{90}Zr -Proben, die mittels ESI MS gemessen wurden. *: Diese Proben gaben kein ausreichendes Messsignal. Wahrscheinlich kam es bei diesen Proben zu einer Konzentrationsabsenkung der Zr-Lösungsspezies durch Kolloidformation	52
5.2	Gleichgewichtskonstanten und Wechselwirkungskoeffizienten (“interaction coefficients”) für Zr(IV)-Hydroxidkomplexe	53
6.1	Fitresultate für die Pu-L _{III} EXAFS-Messungen der Proben 1-3	64
7.1	Relative Anteile der Pu-Spezies (in %) in Lösung bei $[\text{Pu}] = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ detektiert mittels nano-ESI TOF MS.	82
7.2	Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten der Pu(VI) Hydrolyseprodukte für $I = 0$ und 25°C [39].	83

Literaturverzeichnis

- [1] Kernenergie Weltreport 2010. atw, **56**(4-5), 281 (2011).
- [2] Koelzer, W. *Lexikon zur Kernenergie*. Forschungszentrum Karlsruhe (2001).
- [3] Gesetz zur geordneten Beendigung der Kernenergienutzung zur gewerblichen Erzeugung von Elektrizität (2002).
- [4] Gompfer, K. *Zur Abtrennung langlebiger Nuklide*, Band 2 of *Radioaktivität und Kernenergie*. Forschungszentrum Karlsruhe (2000).
- [5] Walther, C., Fuss, M. and Büchner, S. Formation and hydrolysis of polynuclear Th(IV) complexes - a nano-electrospray mass-spectrometry study. *Radiochim. Acta*, **96**, 411 (2008).
- [6] Neck, V., Altmaier, M., Seibert, A., Yun, J. I., Marquardt, C. M. and Fanghänel, T. Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of $\text{PuO}_{2+x}(\text{s,hyd})$. *Radiochim. Acta*, **95**, 193 (2007).
- [7] Walther, C., Rothe, J., Brendebach, B., Fuss, M., Altmaier, M., Marquardt, C. M., Büchner, S., Cho, H. R. and Yun, J. I. New insights in the formation processes of Pu(IV) colloids. *Radiochim. Acta*, **97**, 199 (2009).
- [8] Lieser, K. H. *Einführung in die Kernchemie*, Band 3. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge (1991).
- [9] Edelstein, N. M. Comparison of the Electronic-Structure of the Lanthanides and Actinides. *J. All. Comp.*, **223**(2), 197 (1995).
- [10] Templeton, D. H. and Dauben, C. H. Lattice Parameters of Some Rare Earth Compounds and a Set of Crystal Radii. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**(20), 5237 (1954).
- [11] Katz, J. J., Seaborg, G. T. and Morss, L. R. *The chemistry of the actinides, 2nd Ed.*. Chapman and Hill, New York (1986).
- [12] Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley and Sons, Ltd. (2006).
- [13] Lehto, J. and Hou, X. *Chemistry and Analysis of Radionuclides*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. (2011).
- [14] Myasoedov, B. F., Kirby, H. W. and Tananaev, I. G. *Protactinium*, Band 1 of *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Springer, Dordrecht, Netherlands (2008).

- [15] Grenthe, I., Drozdzyński, J., Fujino, T., Buck, E. C., Albrecht-Schmitt, T. E. and Wolf, S. E. *Uranium*, Band 1 of *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Springer, Dordrecht, Netherlands (2008).
- [16] Aberg, M., Ferri, D., Glaser, J. and Grenthe, I. Studies of metal carbonate equilibria. 8. Structure of the hexakis(carbonato)tris[dioxouranate(VI)] ion, $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$, in aqueous solution. An x-ray diffraction and carbon-13 NMR study. *Inorg. Chem.*, **22**, 3981 (1983).
- [17] Wahlgren, U., Moll, H., Grenthe, I., Schimmelpfennig, B., Maron, L., Vallet, V. and Gropen, O. Structure of Uranium(VI) in Strong Alkaline Solutions. A Combined Theoretical and Experimental Investigation. *J. Phys. Chem. A*, **103**(41), 8257 (1999).
- [18] Sémon, L., Boehme, C., Billard, I., Hennig, C., Lützenkirchen, K., Reich, T., Roßberg, A., Rossini, I. and Wipff, G. Do Perchlorate and Triflate Anions Bind to the Uranyl Cation in an Acidic Aqueous Medium? A Combined EXAFS and Quantum Mechanical Investigation. *Chem. Phys. Chem.*, **2**(10), 591 (2001). 1439-7641.
- [19] Neufeind, J., Soderholm, L. and Skanthakumar, S. Experimental Coordination Environment of Uranyl(VI) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. A*, **108**(14), 2733 (2004).
- [20] Allen, P. G., Bucher, J. J., Shuh, D. K., Edelstein, N. M. and Reich, T. Investigation of aquo and chloro complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^+ , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Inorg. Chem.*, **36**(21), 4676 (1997).
- [21] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R., Lemire, R., Muller, A., Nguyen-Trung, C. and Wanner, H. *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Band 1 of *Chemical Thermodynamics*. Elsevier, Amsterdam (1992).
- [22] Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D. A. and Rand, M. H. *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technecium*. Chemical Thermodynamics. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2003).
- [23] Baes, C. F. and Mesmer, R. E. *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley and Sons, New York (1976).
- [24] Aberg, M. The Crystal Structure of Hexaaqua-tri- μ -hydroxo- μ_3 -oxo-triuranyl(VI) Nitrate Tetrahydrate, $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 101 (1978).
- [25] Moll, H., Reich, T. and Szabo, Z. The hydrolysis of dioxouranium(VI) investigated using EXAFS and ^{17}O -NMR. *Radiochimica Acta*, **88**, 411 (2000).
- [26] Tsushima, S., Rossberg, A., Ikeda, A., Müller, K. and Scheinost, A. C. Stoichiometry and Structure of Uranyl(VI) Hydroxo Dimer and Trimer Complexes in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.*, **46**(25), 10819 (2007).

- [27] Gianguzza, A., Milea, D., Millero, F. J. and Sammartano, S. Hydrolysis and chemical speciation of dioxouranium(VI) ion in aqueous media simulating the major ion composition of seawater. *Mar. Chem.*, **85**(3-4), 103 (2004).
- [28] Eliet, V., Grenthe, I. and Bidoglio, G. Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence of Uranium(VI) Hydroxo-Complexes at Different Temperatures. *Appl. Spectrosc.*, **54**(1), 99 (2000).
- [29] Toth, L. M. and Begun, G. M. Raman spectra of uranyl ion and its hydrolysis products in aqueous nitric acid. *J. Phys. Chem.*, **85**(5), 547 (1981).
- [30] Fujii, T., Fujiwara, K., Yamana, H. and Moriyama, H. Raman spectroscopic determination of formation constant of uranyl hydrolysis species $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$. *J. All. Comp.*, **323-324**, 859 (2001).
- [31] Quilès, F. and Burneau, A. Infrared and Raman spectra of uranyl(VI) oxo-hydroxo complexes in acid aqueous solutions: a chemometric study. *Vib. Spectrosc.*, **23**(2), 231 (2000).
- [32] Pasilis, S., Somogyi, A., Herrmann, K. and Pemberton, J. E. Ions generated from uranyl nitrate solutions by electrospray ionization (ESI) and detected with fourier transform ion-cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **17**(2), 230 (2006).
- [33] Moulin, C., Charron, N., Planque, G. and Virelizier, H. Speciation of uranium by electrospray ionization mass spectrometry: Comparison with time-resolved laser-induced fluorescence. *Appl. Spectrosc.*, **54**(6), 843 (2000).
- [34] Moulin, C. On the use of time-resolved laser-induced fluorescence (TRLIF) and electrospray mass spectrometry (ES-MS) for speciation studies. *Radiochim. Acta*, **91**(11), 651 (2003).
- [35] Clark, D. L., Hecker, S. S., Jarvinen, G. D. and Neu, M. P. *Plutonium*, Band 2 of *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Springer, Dodrecht, Netherlands (2008).
- [36] Choppin, G. R. Solution chemistry of the actinides. *Radiochim. Acta*, **32**, 43 (1983).
- [37] Conradson, S. D., Abney, K. D., Begg, B. D., Brady, E. D., Clark, D. L., den Auwer, C., Ding, M., Dorhout, P. K., Espinosa-Faller, F. J., Gordon, P. L., Haire, R. G., Hess, N. J., Hess, R. F., Keogh, D. W., Lander, G. H., Lupinetti, A. J., Morales, L. A., Neu, M. P., Palmer, P. D., Paviet-Hartmann, P., Reilly, S. D., Runde, W. H., Tait, C. D., Veirs, D. K. and Wastin, F. Higher order speciation effects on plutonium L-3 X-ray absorption near edge spectra. *Inorg. Chem.*, **43**(1), 116 (2004).
- [38] Kimura, T. and Choppin, G. R. Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III). *J. Alloys Comp.*, **213**, 313 (1994).
- [39] Lemire, R. J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M. H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J. C., Ullman, W. J., Vitorge, P. and Wanner, H. *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*, Band 4 of *Chemical Thermodynamics*. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2001).

- [40] Rabideau, S. W. and Cowan, H. D. Chloride complexing and disproportionation of Pu(IV) in hydrochloric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(23), 6145 (1955).
- [41] Artyukhin, P., Medvedovskii, V. and Gelman, A. Disproportionation of Pu(IV) and Pu(V) in nitric acid solution. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **4**(6), 596 (1959).
- [42] Connick, R. E. Mechanism of the disproportionation of plutonium(V). *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1528 (1949).
- [43] Carnall, W. T., Liu, G. K., Williams, C. W. and Reid, M. F. Analysis of the crystal-field spectra of the actinide tetrafluorides. I. UF_4 , NpF_4 , and PuF_4 . *J. Chem. Phys.*, **95**(10), 7194 (1991).
- [44] Carnall, W. T. A systematic analysis of the spectra of trivalent actinide chlorides in D_{3h} site symmetry. *J. Chem. Phys.*, **96**(12), 8713 (1992).
- [45] Denning, R. G. Electronic structure and bonding in actinyl ions. In *Complexes, Clusters and Crystal Chemistry*, Band 79 of *Structure & Bonding*, 215–276. Springer Berlin / Heidelberg (1992).
- [46] Denning, R. G. The identification of intra-configurational states of lanthanides and actinides. *Spectrochim. Acta A*, **55**(9), 1757 (1999).
- [47] Cohen, D. Electrochemical studies of plutonium ions in perchloric acid solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 207 (1961).
- [48] Reich, T., Bernhard, G., Geipel, G., Funke, H., Hennig, C., Roßberg, A., Matz, W., Schell, N. and Nitsche, H. The Rossendorf Beam Line ROBL - a dedicated experimental station for XAFS measurements of actinides and other radionuclides. *Radiochim. Acta*, **88**, 633 (2000).
- [49] Bunker, G. *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press (2010).
- [50] Metivier, H. and Guillaumont, R. Hydrolyse du Plutonium tetravalent. *Radiochim. Radioanal. Lett.*, **10**, 27 (1972).
- [51] Runde, W. The chemical interactions of actinides in the environment. *Los Alamos Sci.*, **26**, 392 (2000).
- [52] Rabideau, S. W. Equilibria and reaction rates in the disproportionation of Pu(IV). *J. Am. Chem. Soc.*, **75**(4), 798 (1953).
- [53] Kraus, K. A. Hydrolytic behavior of the heavy elements. In *International conference on the peaceful use of atomic energy*, 245–257. Geneva, Switzerland (1956).
- [54] Newton, T. W. and Rundberg, V. L. Disproportionation and polymerization of plutonium (IV) in dilute aqueous solutions. In *Materials Research Society annual meeting*, Band 26, 867–873. MRS, Pittsburgh, Boston, MA (1983).
- [55] Cleveland, J. M. *The chemistry of plutonium*. American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois, 2. edition (1979).

- [56] Zhao, P. and Steward, S. A. Literature review of intrinsic actinide colloids related to spent fuel waste package release rates. LLNL Report, **126039**, 2 (1997).
- [57] Newton, T. W., Hobart, D. E. and Palmer, P. D. The formation of Pu(IV)-colloid by the alpha-reduction of Pu(V) or Pu(VI) in aqueous solutions. *Radiochim. Acta*, **39**(3), 139 (1986).
- [58] Bell, J. T., Coleman, C. F., Costanzo, D. A. and Biggers, R. E. Plutonium polymerization. III. Nitrate precipitation of plutonium (IV) polymer. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**(2), 629 (1973).
- [59] Fujiwara, K., Yamana, H., Fujii, T. and Moriyama, H. Solubility product of plutonium hydrous oxide. *J. Nucl. Fuel Cycle Environ.*, **7**, 17 (2001).
- [60] Rothe, J., Walther, C., Denecke, M. A. and Fanghänel, T. XAFS and LIBD investigation of the formation and structure of colloidal Pu(IV) hydrolysis products. *Inorg. Chem.*, **43**(15), 4708 (2004).
- [61] Conradson, S. D., Begg, B. D., Clark, D. L., den Auwer, C., Ding, M., Dorhout, P. K., Espinosa-Faller, F. J., Gordon, P. L., Haire, R. G., Hess, N. J., Hess, R. F., Keogh, D. W., Lander, G. H., Manara, D., Morales, L. A., Neu, M. P., Paviet-Hartmann, P., Rebizant, J., Rondinella, V. V., Runde, W., Tait, C. D., Veirs, D. K., Villella, P. M. and Wastin, F. Charge distribution and local structure and speciation in the UO_{2+x} and PuO_{2+x} binary oxides for $x \leq 0.25$. *J. Solid State Chem.*, **178**(2), 521 (2005).
- [62] Conradson, S. D., Begg, B. D., Clark, D. L., Den Auwer, C., Espinosa-Faller, F. J., Gordon, P. L., Hess, N. J., Hess, R., Keogh, D. W., Morales, L. A., Neu, M. P., Runde, W., Tait, C. D., Veirs, D. K. and Villella, P. M. Speciation and unusual reactivity in PuO_{2+x} . *Inorg. Chem.*, **42**(12), 3715 (2003).
- [63] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J. and Thoenen, T. Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01. *Radiochim. Acta*, **90**(9-11), 805 (2002).
- [64] Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **32**, 751 (1976).
- [65] Johnson, G. L. and Toth, L. M. Plutonium(IV) and thorium(IV) hydrous polymer chemistry. Technical Report TM-6365, Oak Ridge National Laboratory (1978).
- [66] Zielen, A. J. and Connick, R. E. The hydrolytic polymerization of zirconium in perchloric acid solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5785 (1956).
- [67] Muha, G. M. and Vaughan, P. A. Structure of the complex ion in aqueous solutions of zirconyl and hafnyl oxyhalides. *J. Chem. Phys.*, **33**, 194 (1960).
- [68] Bertin, F., Bouix, J., Hannane, S. and Paris, J. Etude de l'hydrolyse de l'oxychlorure de zirconium en solution aqueuse par spectrométrie Raman. *C. R. Acad. Sci., Ser. II: Mec., Phys., Chim., Sci. Terre Univers*, **304**, 405 (1987).

- [69] Aberg, M. and Glaser, J. ^{17}O and ^1H NMR study of the tetranuclear hydroxo zirconium complex in aqueous solution. *Inorg. Chim. Acta*, **206**, 53 (1993).
- [70] Singhal, A., Toth, L. M., Lin, J. S. and Affholter, K. Zirconium(IV) tetramer/octamer hydrolysis equilibrium in aqueous hydrochloric acid solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**(46), 11529 (1996).
- [71] Rose, J., Bruin, T. J. M. D., Chauveteau, G., Tabary, R., Hazemann, J.-L., Proux, O., Omari, A., Toulhoat, H. and Bottero, J.-Y. Aqueous zirconium complexes for gelling polymers. A combined X-ray absorption spectroscopy and quantum mechanical study. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2910 (2003).
- [72] Hagfeldt, C., Kessler, V. and Persson, I. Structure of the hydrated, hydrolysed and solvated zirconium(IV) and hafnium(IV) ions in water and aprotic oxygen donor solvents. A crystallographic, EXAFS spectroscopic and large angle X-ray scattering study. *Dalton. Trans.*, **14**, 2142 (2004).
- [73] Blumenthal, W. B. *The chemical behavior of zirconium*. D. van Nostrand Company, Princeton (1958).
- [74] Clearfield, A. and Vaughan, P. A. The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate. *Acta Crystallogr.*, **9**, 555 (1956).
- [75] Cho, H. R., Walther, C., Rothe, J., Neck, V., Denecke, M. A., Dardenne, K. and Fanghänel, T. Combined LIBD and EXAFS investigation of the formation and structure of Zr(IV) colloids. *Anal. Bioanal. Chem.*, **383**, 28 (2005).
- [76] Chiavacci, L. A., Santilli, C. V., Pulcinelli, S. H., Bourgaux, C. and Briois, V. Role of the surface state and structural feature in the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. *Chem. Mater.*, **16**, 3995 (2004).
- [77] Brown, P. L., Curti, E., Grambow, B., Ekberg, C., Mompean, F. J., Perrone, J. and Illemassene, M. *Chemical Thermodynamics of Zirconium*, Band 8 of *Chemical Thermodynamics*. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2005).
- [78] Peter, D., Ertel, T. and Bertagnolli, H. EXAFS Study of Zirconium Alkoxides as Precursor in the Sol-Gel Process: I. Structure Investigation of the Pure Alkoxides. *J. Sol-Gel Sci. Tec.*, **3**, 91 (1994).
- [79] Helmerich, A., Raether, F., Peter, D. and Bertagnolli, H. Structural studies on an ORMOCER system containing zirconium. *J. Mat. Sci.*, **29**, 1388 (1994).
- [80] Turrilas, X., Barnes, P., Gascoigne, J. D., Turner, J. Z., Jones, S. L., Norman, C. J., Pygall, C. F. and Dent, A. J. Synchrotron-related studies on the dynamic and structural aspects of zirconia synthesis for ceramic and catalytic applications. *Radiat. Phys. Chem.*, **45**(3), 491 (1995).
- [81] Hu, M. Z. C., Zielke, J. T., Lin, J. S. and Byers, C. H. Small-angle X-ray scattering studies of early-stage colloid formation by thermohydrolytic polymerization of aqueous zirconyl salt solutions. *J. Mat. Res.*, **14**(1), 103 (1999).

- [82] Southon, P. D., Bartlett, J. R., Woolfrey, J. L. and Ben-Nissan, B. Formation and characterization of an aqueous zirconium hydroxide colloid. *Chem. Mat.*, **14**(10), 4313 (2002).
- [83] Veyland, A. *Propriétés thermodynamiques, cinétiques et structurales de complexes simples et mixtes du zirconium(IV) avec les ions hydroxyle et carbonate*. Ph.D. thesis, Univ. of Reims Champagne-Ardenne (1999).
- [84] Johnson, J. S. and Kraus, K. A. Hydrolytic behaviour of metal ions. VI. Ultra-centrifugation of zirconium(IV) and hafnium(IV); effect of acidity on the degree of polymerisation. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3937 (1956).
- [85] Angstadt, R. and Tyree, S. The Nature of Zirconyl Chloride in Strong Hydrochloric acid: light scattering. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 913 (1962).
- [86] Bilinski, H., Branica, M. and Sillen, L. Precipitation and hydrolysis of metallic ions II Studies on zirconium hydroxide in dilute solutions and in 1M NaClO₄. *Acta Chem. Scand.*, **20**, 853 (1966).
- [87] Walther, C., Rothe, J., Fuss, M., Büchner, S., Koltsov, S. and Bergmann, T. Investigation of polynuclear Zr(IV) hydroxide complexes by nanoelectrospray mass-spectrometry combined with XAFS. *Anal. Bioanal. Chem.*, **388**(2), 409 (2007).
- [88] Hoffman, D. C. *Advances in Plutonium Chemistry, 1967-2000*. American Nuclear Society, La Grange park, Illinois (2002).
- [89] Rabideau, S. W. and Kline, R. J. Kinetics of Oxidation-Reduction Reactions of Plutonium. The Reaction between Plutonium(VI) and Plutonium(III) in Perchlorate Solution. *J. Phys. Chem. A*, **62**(5), 617 (1958).
- [90] Cho, H. R., Jung, E. C., Park, K. K., Song, K. and Yun, J. I. Effect of reduction on the stability of Pu(VI) hydrolysis species. *Radiochim. Acta*, **98**(9-11), 555 (2010).
- [91] Cho, H. R., Jung, E. C., Park, K. K., Kim, W. H., Song, K. and Yun, J. I. Spectroscopic study on the mononuclear hydrolysis species of Pu(VI) under oxidation conditions. *Radiochim. Acta*, **98**(12), 765 (2010).
- [92] Reilly, S. D. and Neu, M. P. Pu(VI) Hydrolysis: Further Evidence for a Dimeric Plutonyl Hydroxide and Contrasts with U(VI) Chemistry. *Inorg. Chem.*, **45**(4), 1839 (2006).
- [93] Madic, C., Begun, G. M., Hobart, D. E. and Hahn, R. L. Raman spectroscopy of neptunyl and plutonyl ions in aqueous solution: Hydrolysis of Np(IV) and Pu(VI) and disproportionation of Pu(V). *Inorg. Chem.*, **23**, 1914 (1984).
- [94] Okajima, S. and Reed, D. Initial Hydrolysis of Plutonium(VI). *Radiochim. Acta*, **60**(4), 173 (1993).
- [95] Reilly, S. D., Neu, M. P. and Runde, W. Solubility and speciation of plutonium(VI) carbonates and hydroxides. In *Plutonium Futures - The Science*, Band 532, 269–71. AIP Conference Proceedings (2000).

- [96] Cassol, A., Tondello, E., Portanova, R. and Magnon, L. Hydrolysis of Plutonium(VI) - Acidity Measurements in Perchlorate Solutions. *Radiochim. Acta*, **17**, 28 (1972).
- [97] Pearson, R. G. The HSAB Principle – more quantitative aspects. *Inorg. Chim. Acta*, **240**(1-2), 93 (1995).
- [98] Rizkalla, E. N. and Choppin, G. R. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Band 15. Elsevier (1991).
- [99] Actinide and fission product partitioning and transmutation, status and assessment report. Technical report, OECD Nuclear Energy Agency (1999).
- [100] Baron, P., Lecomte, M., Boullis, B., Simon, N. and Warin, D. In *Proc. GLOBAL 2003*, 508. New Orleans, U.S.A. (2003).
- [101] Status and trends in Spent Fuel Reprocessing. Technical report, International Atomic Energy Agency (1999).
- [102] Musikas, C. Solvent extraction for the chemical separations of the 5f elements. *Inorg. Chim. Acta.*, **140**, 197 (1987).
- [103] Musikas, C. and Hubert, H. Extraction by N,N'-tetraalkylmalonamides II. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **5**(5), 877 (1987).
- [104] Malmbeck, R., Courson, O., Pagliosa, G., Römer, K., Sätmark, B., Glatz, J.-P. and Baron, P. Partitioning of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process. Part 2 - 'Hot' continuous counter-current experiment. *Radiochim. Acta*, **88**(12), 865 (2000).
- [105] Geist, A. and Gompper, K. Miniature DIAMEX processes in a hollow fibre module micro-plant: process development and optimisation. *Radiochim. Acta*, **96**(4-5), 211 (2008).
- [106] Madic, C., Hudson, M. J., Liljenzin, J. O., Glatz, J. P., Nannicini, R., Facchini, A., Kolarik, Z. and Odoj, R. New Partitioning techniques for Minor Actinides. Technical Report EUR 19149, European Commission (2000).
- [107] Madic, C., Testard, R., Hudson, M. J., Liljenzin, J. O., Christiansen, B., Ferrando, M., Facchini, A., Geist, A., Modolo, G., Espartero, A. G. and De Mendoza, J. PARTNEW–New Solvent Extraction Processes for Minor Actinides. Technical Report CEA-R-6066, Commissariat à l'Énergie Atomique (2004).
- [108] Serrano-Purroy, D., Christiansen, B., Malmbeck, R., Glatz, J. P., Baron, P. and Madic, C. First DIAMEX partitioning using genuine high active concentrate. In *Proc. ATALANTE 2004*, paper 012–03. Nîmes, France (2004).
- [109] Sorel, C. Technical feasibility of the DIAMEX process. In *Actinides and fission product partitioning and transmutation, 9th Information Exchange Meeting*. Nîmes, France (2006).
- [110] Serrano-Purroy, D., Christiansen, B., Malmbeck, R., Glatz, J. P. and Baron, P. In *Proc. GLOBAL 2003*, 1920. New Orleans, U.S.A. (2003).

- [111] Kolarik, Z., Müllich, U. and Gassner, F. Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **17**(1), 23 (1999).
- [112] Kolarik, Z., Müllich, U. and Gassner, F. Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2,6-Di-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **17**(5), 1155 (1999).
- [113] Madic, C., Boullis, B., Baron, P., Testard, R., Hudson, M. J., Lijenzin, J. O., Christiansen, B., Ferrando, M., Facchini, A., Geist, A., Modolo, G., Espartero, A. G. and De Mendoza, J. Futuristic back-end of the nuclear fuel cycle with the partitioning of minor actinides. *J. Alloy. Comp.*, **444**, 23 (2007).
- [114] Geist, A., Hill, C., Modolo, G., St, M. R., Foreman, J., Weigl, M., Gompper, K., Hudson, M. J. and Madic, C. 6,6'-Bis-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[1,2,4]triazin-3-yl) [2,2']bipyridine, an Effective Extracting Agent for the Separation of Americium(III) and Curium(III) from the Lanthanides. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **24**(4), 463 (2006).
- [115] Drew, M. G. B., Guillaneux, D., Hudson, M. J., Iveson, P. B., Russell, M. L. and Madic, C. Lanthanide(III) complexes of a highly efficient actinide(III) extracting agent - 2,6-bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine. *Inorg. Chem. Commun.*, **4**(1), 12 (2001).
- [116] Berthet, J. C., Miquel, Y., Iveson, P. B., Nierlich, M., Thuery, P., Madic, C. and Ephritikhine, M. The affinity and selectivity of terdentate nitrogen ligands towards trivalent lanthanide and uranium ions viewed from the crystal structures of the 1:3 complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (16), 3265 (2002).
- [117] Denecke, M. A., Rossberg, A., Panak, P. J., Weigl, M., Schimmelpfennig, B. and Geist, A. Characterization and comparison of Cm(III) and Eu(III) complexed with 2,6-di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine using EXAFS, TRFLS, and quantum-chemical methods. *Inorg. Chem.*, **44**(23), 8418 (2005).
- [118] Iveson, P. B., Rivière, M., Nierlich, M., Thuéry, P., Ephritikhine, M., Guillaneux, D. and Madic, C. Selective complexation of uranium(III) over cerium(III) by 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines: ^1H NMR and X-ray crystallography studies. *Chem. Commun.*, (16), 1512 (2001).
- [119] Denecke, M. A., Panak, P. J., Burdet, F., Weigl, M., Geist, A., Klenze, R., Mazzanti, M. and Gompper, K. A comparative spectroscopic study of U(III)/Am(III) and Ln(III) complexed with N-donor ligands. *Compt. Rendus Chem.*, **10**(10-11), 872 (2007).
- [120] Ionova, G., Rabbe, C., Guillaumont, R., Ionov, S., Madic, C., Krupa, J.-C. and Guillaneux, D. A donor acceptor model of Ln(III) complexation with terdentate nitrogen planar ligands. *New J. Chem.*, **26**(2) (2002).
- [121] Colette, S., Amekraz, B., Madic, C., Berthon, L., Cote, G. and Moulin, C. Use of Electrospray Mass Spectrometry (ESI-MS) for the Study of Europium(III) Complexation with Bis(dialkyltriazinyl)pyridines and Its Implications in the Design of New Extracting Agents. *Inorg. Chem.*, **41**(26), 7031 (2002).

- [122] Colette, S., Amekraz, B., Madic, C., Berthon, L., Cote, G. and Moulin, C. Trivalent Lanthanide Interactions with a Terdentate Bis(dialkyltriazinyl)pyridine Ligand Studied by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Inorg. Chem.*, **42**(7), 2215 (2003).
- [123] Colette, S., Amekraz, B., Madic, C., Berthon, L., Cote, G. and Moulin, C. Europium(III) Interaction with a Polyaza-Aromatic Extractant Studied by Time-Resolved Laser-Induced Luminescence: A Thermodynamical Approach. *Inorg. Chem.*, **43**(21), 6745 (2004).
- [124] Foreman, M. R. S. J., Hudson, M. J., Geist, A., Madic, C. and Weigl, M. An Investigation into the Extraction of Americium(III), Lanthanides and D-Block Metals by 6,6'-Bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridinyl (C5-BTBP). *Solv. Extr. Ion Exch.*, **23**(5), 645 (2005).
- [125] Nilsson, M., Andersson, S., Drouet, F., Ekberg, C., Foreman, M. R. S. J., Hudson, M. J., Liljenzin, J. O., Magnusson, D. and Skarnemark, G. Extraction Properties of 6,6'-Bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridinyl (C5-BTBP). *Solv. Extr. Ion Exch.*, **24**(3), 299 (2006).
- [126] Nilsson, M., Ekberg, C., Foreman, M. R. S. J., Hudson, M. J., Liljenzin, J. O., Modolo, G. and Skarnemark, G. Separation of Actinides(III) from Lanthanides(III) in Simulated Nuclear Waste Streams using 6,6'-Bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridinyl (C5-BTBP) in Cyclohexanone. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **24**(6), 823 (2006).
- [127] Fermvik, A., Ekberg, C., Englund, S., Foreman, M. R. S. J., Modolo, G., Retegan, T. and Skarnemark, G. Influence of dose rate on the radiolytic stability of a BTBP solvent for actinide(III)/lanthanide(III) separation. *Radiochim. Acta*, **97**(6), 319 (2009).
- [128] Retegan, T., Ekberg, C., Dubois, I., Fermvik, A., Skarnemark, G. and Wass, T. J. Extraction of Actinides with Different 6,6'-Bis(5,6-Dialkyl-[1,2,4]-Triazin-3-yl)-[2,2']-Bipyridines (BTBPs). *Solv. Extr. Ion Exch.*, **25**(4), 417 (2007).
- [129] Retegan, T., Berthon, L., Ekberg, C., Fermvik, A., Skarnemark, G. and Zorz, N. Electrospray Ionization Mass Spectrometry Investigation of BTBP - Lanthanide(III) and Actinide(III) Complexes. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **27**(5), 663 (2009).
- [130] Magnusson, D., Christiansen, B., Foreman, M. R. S. J., Geist, A., Glatz, J. P., Malmbeck, R., Modolo, G., Serrano-Purroy, D. and Sorel, C. Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors using the CyMe₄-BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **27**(2), 97 (2009).
- [131] Magnusson, D., Christiansen, B., Malmbeck, R. and Glatz, J. P. Investigation of the radiolytic stability of a CyMe₄-BTBP based SANEX solvent. *Radiochim. Acta*, **97**(9), 497 (2009).
- [132] Aneheim, E., Ekberg, C., Fermvik, A., Foreman, M. R. S. J., Retegan, T. and Skarnemark, G. A TBP/BTBP-based GANEX Separation Process. Part 1: Feasibility. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **28**(4), 437 (2010).

- [133] Foreman, J., Hudson, M. J., Drew, M. G. B., Hill, C. and Madic, C. Complexes formed between the quadridentate, heterocyclic molecules 6,6'-bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBP) and lanthanides(III): implications for the partitioning of actinides(III) and lanthanides(III). *Dalton Trans.*, (13), 1645 (2006).
- [134] Hudson, M. J., Boucher, C. E., Braekers, D., Desreux, J. F., Drew, M. G. B., Foreman, M. R. S. J., Harwood, L. M., Hill, C., Madic, C., Marken, F. and Youngs, T. G. A. New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(III). *New J. Chem.*, **30**(8), 1171 (2006).
- [135] Trumm, S., Lieser, G., Foreman, M. R. S. J., Panak, P. J., Geist, A. and Fanghänel, T. A TRLFS study on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with 4-t-butyl-6,6'-bis-(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine in a water/2-propanol mixture. *Dalton Trans.*, **39**(3), 923 (2010).
- [136] Vu, T. H. Étude par spectrométrie de fluorescence de la solvataion et de la complexation des ions Eu(III) en milieu octanol et à l'interface avec l'eau. Technical Report CEA-R-6229, Commissariat à l'énergie atomique (2009).
- [137] Walther, C., Cho, H. R., Marquardt, C. M., Neck, V., Seibert, A., Yun, J. I. and Fanghänel, T. Hydrolysis of plutonium(IV) in acidic solutions: No effect of hydrolysis on absorption-spectra of mononuclear hydroxide complexes. *Radiochim. Acta*, **95**(1), 7 (2007).
- [138] Beitz, J. V. Laser induced fluorescence studies of Cm³⁺ complexes in solution. *Radiochim. Acta*, **52/53**, 35 (1991).
- [139] Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Kluwer, New York (1999).
- [140] Edelstein, N. M., Klenze, R., Fanghänel, T. and Hubert, S. Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation. *Coord. Chem. Rev.*, **250**(7-8), 948 (2006).
- [141] Bünzli, J. C. G. and Choppin, G. R., (Editors) *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Elsevier, Amsterdam (1989).
- [142] Horrocks, W. D. and Sudnick, D. R. Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *J. Ant. Chem. Soc.*, **101**, 334 (1979).
- [143] Kimura, T., Nagaishi, R., Kato, Y. and Yoshida, Z. Luminescence study on solvation of americium(III), curium(III) and several lanthanide(III) ions in nonaqueous and binary mixed solvents. *Radiochim. Acta*, **89**(3), 125 (2001).
- [144] Tanaka, F., Kawasaki, Y. and Yamashita, S. Preferential solvation of the europium(III) ion in water-non-aqueous solvent mixtures. A luminescence lifetime study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 1083 (1988).

- [145] Tsaryuk, V., Savchenko, V. D., Zolin, V. and Kudryashova, V. A. Vibronic interaction in europium nitrates $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{SOR}_2$. *Spectrochim. Acta A*, **56**(6), 1149 (2000).
- [146] Tsaryuk, V., Savchenko, V. D., Aryutkina, N. L. and Chenskaya, T. Vibronic spectra of Europium nitrate hexahydrate. *J. Appl. Spectrosc.*, **60**(3), 185 (1994).
- [147] Tsaryuk, V., Zolin, V., Legendziewicz, J., Szostak, R. and Gawryszewska, P. Optical spectroscopy of europium nitrate with 2,2'-bipyridine $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Bpy}_3$. One more of compounds with outer-sphere Bpy molecule? *J. All. Comp.*, **380**(1-2), 418 (2004).
- [148] Bergmann, T., Martin, T. P. and Schaber, H. High-resolution time-of-flight mass spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**(4), 792 (1989).
- [149] Bergmann, T., Martin, T. P. and Schaber, H. High-resolution time-of-flight mass spectrometers: Part I. Effects of field distortions in the vicinity of wire meshes. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**(3), 347 (1989).
- [150] Bergmann, T., Goehlich, H., Martin, T. P., Schaber, H. and Malegiannakis, G. High-resolution time of-flight mass spectrometers. Part II. Cross beam ion optics. *Rev. Sci. Instrum.*, **61**(10), 2585 (1990).
- [151] Bergmann, T., Martin, T. P. and Schaber, H. High resolution time-of-flight mass spectrometers. Part III. Reflector design. *Rev. Sci. Instrum.*, **61**(10), 2592 (1990).
- [152] Fujimori, H., Matsui, T., Ajiro, T., Yokose, K., Hsueh, Y. M. and Izumi, S. S. Detection of fine particles in liquids by laser breakdown method. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **31**(5A), 1514 (1992).
- [153] Kim, J. I. and Walther, C. Laser-induced Breakdown Detection. In *Environmental colloids and particles: Behaviour, separation and characterisation*, (Edited by J. Lead and K. Wilkinson), Band 10 of *IUPAC series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*, 556–612. John Wiley & Sons, West Sussex (2007).
- [154] Walther, C., Hauser, W., Geckeis, H. and Fanghänel, T. Die Laser-Induzierte Breakdown Detektion zur Analytik von aquatischen Kolloiden im Ultraspuerenbereich. *FZK Nachrichten*, **35**(4), 179 (2003).
- [155] Rothe, J. The INE-beamline for actinide research at ANKA. *Radiochim. Acta*, **94**(9-11), 691 (2006).
- [156] Cars. <http://cars9.uchicago.edu/~ravel/software/aboutathena.html> (2006).
- [157] Stern, E. A., Newville, M., Ravel, B., Yacoby, Y. and Haskel, D. The Uwxafs Analysis Package - Philosophy and Details. *Physica B*, **209**(1-4), 117 (1995).
- [158] Steppert, M., Walther, C., Geist, A. and Fanghänel, T. Direct nano ESI time-of-flight mass spectrometric investigations on lanthanide BTP complexes in the extraction-relevant diluent 1-octanol. *New J. Chem.*, **33**(12), 2437 (2009).

- [159] Steppert, M., Čisařovà, I., Fanghànel, T., Geist, A., Lindqvist-Reis, P., Panak, P. J., Štěpnička, P., Trumm, S. and Walther, C. Complexation of Europium(III) by Bis(dialkyltriazinyl)bipyridines in 1-Octanol. *Inorg. Chem.*, **51**, 591 (2011).
- [160] Grenthe, I., Wanner, H. and Östhols, E. *Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength*, Band 2 of *Chemical Thermodynamics*. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2000).
- [161] Sasaki, T. personal communication (2010).
- [162] Kobayashi, T., Bach, D., Altmaier, M., Sasaki, T. and Moriyama, H. Effects of temperature on the solubility and solid phase of zirconium hydroxide. In *Migration 2011*. Beijing, China (2011).
- [163] Costanzo, D. A., Biggers, R. E. and Bell, J. T. Plutonium polymerization. I. A spectrophotometric study of the polymerization of plutonium(IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**(2), 609 (1973).
- [164] Icker, M., Walther, C., Neck, V. and Geckeis, H. The redox potential of Pu containing acidic solutions and the fate of "Pu(IV)-colloids": Direct measurement versus optical absorption spectroscopy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **9**(1), 012060 (2010).
- [165] Steppert, M., Rothe, J., Batuk, O., Icker, M., Kalmykov, S. N. and Walther, C. Polymerization processes in Pu(V) chloride solutions. *Plutonium Futures - The Science 2010*, Keystone, Colorado, USA. (2010).
- [166] Romanchuk, A. Y., Kalmykov, S. N. and Aliev, R. A. Plutonium sorption onto hematite colloids at femto- and nanomolar concentrations. *Radiochim. Acta*, **99**(3), 137 (2011).
- [167] Sanchez, A. L., Murray, J. W. and Sibley, T. H. The Adsorption of Plutonium-IV and Plutonium-V on Goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**(11), 2297 (1985).
- [168] Keeney-Kennicutt, W. L. and Morse, J. W. The Redox Chemistry of Pu(V)O_2^+ Interaction with Common Mineral Surfaces in Dilute-Solutions and Seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**(12), 2577 (1985).
- [169] Powell, B. A., Fjeld, R. A., Kaplan, D. I., Coates, J. T. and Serkiz, S. M. Pu(V)O_2^+ adsorption and reduction by synthetic hematite and goethite. *Environ. Sci. Technol.*, **39**(7), 2107 (2005).
- [170] Powell, B. A., Fjeld, R. A., Kaplan, D. I., Coates, J. T. and Serkiz, S. M. Pu(V)O_2^+ adsorption and reduction by synthetic magnetite (Fe_3O_4). *Environ. Sci. Technol.*, **38**(22), 6016 (2004).
- [171] Lujaniene, G., Sapolaite, J., Radziute, E. and Aninkevicius, V. Plutonium oxidation state distribution in natural clay and goethite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **282**(3), 793 (2009).

- [172] Steppert, M., Walther, C., Fuss, M. and Büchner, S. On the Polymerization of Hexavalent Uranium. An Electrospray Mass-Spectrometry Study. *Rapid Commun. Mass Spectr.*, **26**, 583 (2012).
- [173] Gaunt, A., May, I., Neu, M. P., Reilly, S. D. and Scott, B. L. Structural and Spectroscopic Characterization of Plutonyl(VI) Nitrate under Acidic Conditions. *Inorg. Chem*, **50**(10), 4244 (2011).
- [174] Adam, C. and Kaden, P. unveröffentlichte Ergebnisse (2011).