

**Zum Komplexbildungsverhalten ausgewählter Actiniden
(U, Np, Cm) mit mikrobiellen Bioliganden**

Maja Glorius

**Zum Komplexbildungsverhalten ausgewählter Actiniden (U, Np, Cm) mit
mikrobiellen Bioliganden**

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

Diplom-Ingenieurin Maja Glorius

geboren am 12.07.1980 in Berlin

Eingereicht am 08. September 2009

Die Dissertation wurde in der Zeit von September 2005 bis
September 2009 im Institut für Radiochemie, Forschungszentrum Dresden-
Rossendorf angefertigt.

Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems,
was gelöst werden will.

Galileo Galilei

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Zusammenfassung

Summary

1	Motivation und Zielstellung	1
2	Allgemeine Grundlagen.....	4
2.1	Zur Chemie der Actiniden.....	4
2.2	Die Wechselwirkung von Mikroorganismen mit Metallen.....	11
2.2.1	Direkte Wechselwirkungen	11
2.2.2	Indirekte Wechselwirkungen.....	12
2.3	Spezielle Bioliganden - Siderophore und Pyoverdine.....	13
2.4	Modelle für die Funktionalitäten der Pyoverdine	15
2.4.1	Salicylhydroxamsäure (SHA)	15
2.4.2	Benzohydroxamsäure (BHA).....	17
2.4.3	Benzoessäure (BA)	20
2.4.4	Desferrioxamin B (DFO)	21
2.4.5	6-Hydroxychinolin (6HQ).....	24
2.4.6	2,3-Dihydroxynaphthalin (NAP).....	26
3	Methoden	28
3.1	Spektroskopie der Actiniden	28
3.1.1	UV-Vis Spektroskopie	29
3.1.2	Methoden der laserinduzierten Spektroskopie	31
3.1.2.1	Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)	31
3.1.2.2	TRLFS mit ultrakurzen Pulsen (fs-TRFLS).....	36
3.1.2.3	Laserinduzierte Photoakustikspektroskopie (LIPAS)	36
3.1.3	Bestimmung von Stabilitätskonstanten aus spektroskopischen Messungen	37
3.1.3.1	SPECFIT	37
3.1.3.2	Slope-Analyse	38
3.2	Strukturaufklärung in Lösungen und Feststoffen.....	40
3.2.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	41
3.2.1.1	XANES.....	44
3.2.1.2	EXAFS	44

3.2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	47
3.2.3	Infrarot-Spektroskopie (IR).....	48
3.3	Theoretische Modellierungen zur Struktur der Actinidkomplexe.....	49
4	Ergebnisse und Diskussion.....	52
4.1	Dissoziations- und Komplexstabilitätskonstanten	52
4.1.1	Salicylhydroxamsäure (SHA)	53
4.1.1.1	pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren.....	53
4.1.1.2	Komplexierung mit Uran(VI).....	54
4.1.1.3	Komplexierung mit Curium(III).....	58
4.1.1.4	Komplexierung mit Neptunium(V).....	62
4.1.2	Benzohydroxamsäure (BHA).....	64
4.1.2.1	pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren.....	64
4.1.2.2	Komplexierung mit Uran(VI).....	66
4.1.2.3	Komplexierung mit Curium(III).....	69
4.1.3	Benzoessäure (BA)	71
4.1.3.1	pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren.....	71
4.1.3.2	Komplexierung mit Uran(VI).....	72
4.1.4	Desferrioxamin B (DFO)	75
4.1.4.1	pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren.....	76
4.1.4.2	Komplexierung mit Uran(VI).....	77
4.1.5	6-Hydroxychinolin (6HQ).....	81
4.1.5.1	pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren.....	81
4.1.5.2	Komplexierung mit Uran(VI).....	83
4.1.6	2,3-Dihydroxynaphthalin (NAP).....	85
4.1.6.1	pH-Abhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren	85
4.1.6.2	Komplexierung mit Uran(VI).....	87
4.1.7	Pyoverdine.....	91
4.1.7.1	pH-Abhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren	92
4.1.7.2	Komplexierung mit Uran(VI).....	95
4.1.8	Zusammenfassung und Vergleich der ermittelten Stabilitätskonstanten	99
4.2	Strukturergebnisse in Lösungen und Feststoffen	105
4.2.1	Strukturergebnisse der Lösungen	105
4.2.1.1	Ergebnisse der EXAFS-Messungen	106
4.2.1.2	Ergebnisse der ATR-FTIR-Messungen.....	109

4.2.2	Strukturergebnisse der Feststoffe	113
4.2.2.1	Ergebnisse der EXAFS-Messungen	115
4.2.2.2	Ergebnisse der XRD-Messungen	118
4.2.2.3	Ergebnisse der FTIR-Messungen	119
4.2.3	Vergleich mit theoretischen Modellierungen	121
4.2.3.1	1:1-Komplexe	121
4.2.3.2	1:2-Komplexe	126
5	Ausblick	130
6	Experimentelle Details	130
6.1	Chemikalien und Lösungen	132
6.1.1	Verwendete Chemikalien	132
6.1.2	Uran(VI) - Stammlösung	132
6.1.3	Uran-Experimente	132
6.1.4	Curium(III) – Stammlösung	133
6.1.5	Curium-Experimente	133
6.1.6	Neptunium(V)-Stammlösung	133
6.1.7	Neptunium-Experimente	133
6.1.8	Pyoverdin-Experimente	133
6.2	Darstellung der Feststoffe	134
6.3	Analysenmethoden	135
6.3.1	pH-Messung	135
6.3.2	UV-Vis Spektroskopie	135
6.3.3	Fluoreszenzspektroskopie	135
6.3.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie	136
6.3.5	IR-Spektroskopie	136
6.3.6	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	137
6.3.7	Elementaranalyse	137
6.4	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	138
7	Literaturverzeichnis	139

Anhang

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

A	Anion
a. u.	arbitrary unit (beliebige Einheit)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BA	Benzoessäure
BHA	Benzohydroxamsäure
C	Kation
DFO	Desferrioxamin B
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure (kantenferne Röntgenabsorptionsspektroskopie)
ICP	Inductive coupled plasma (induktiv gekoppeltes Plasma)
IR	Infrarot
L	Ligand
LIPAS	Laser-induced photoacoustic spectroscopy (laserinduzierte photoakustische Spektroskopie)
M	Metall
Md.	Medium
MS	Massenspektrometrie
N	Neutrales Molekül
NAP	2,3-Dihydroxynaphthalin
Nd:YAG	Neodym:Yttrium-Aluminium-Granat
OPO	Optical parametric oscillator (optisch parametrischer Oszillator)
p q r	Komplexstöchiometrie mit p - Anzahl der Metallatome, q – Anzahl der Ligandmoleküle und r – Anzahl der Wasserstoffatome
PES	Potential energy surface (Potentialhyperfläche)
PT	Potentiometrische Titration
PYO	Pyoverdin
ROBL	Rosendorf Beamline
SHA	Salicylhydroxamsäure
SPT	Spektrophotometrische Titration
TD	Time-dependent (zeitabhängig)

TOC	Total organic carbon (totaler organischer Kohlenstoff)
TRLFS	Time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie)
UV	ultraviolett
Vis	visible (sichtbar)
XANES	X-ray absorption near edge structure (kanten-nahe Röntgenabsorptionsspektroskopie)
XAS	X-ray absorption spectroscopy (Röntgenabsorptionsspektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)
Z	Zwitterion

Symbole

c	Lichtgeschwindigkeit Konzentration
d	Schichtdicke der Probe Netzebenenabstand
E	Extinktion Energie
f(k)	Rückstreuamplitude
F(R)	Fouriertransformierte
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hat{H}	Hamilton-Operator
i	imaginäre Einheit
I	Intensität Ionenstärke
k	Wellenvektor
K	Komplexbildungskonstante
K_{α}	charakteristische Röntgenlinie, z.B. des Kupfers
L_{III}	charakteristische Röntgenlinie, z.B. des Urans
m	Masse
N	Koordinationszahl
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration
pK _s	negativer dekadischer Logarithmus der Säuredissoziationskonstanten
R	Bindungslänge

S	Singulettzustand
T	Triplettzustand
	Temperatur
V	Volumen
β	Bruttostabilitätskonstante
$\delta(k)$	Phasenverschiebung
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
ν	Frequenz
σ^2	Debye-Waller Faktor
τ	Fluoreszenzlebensdauer
$\chi(k)$	EXAFS-Funktion
$\psi(r,t)$	Wellenfunktion
θ	Glanzwinkel

Indizes

äq	äquatorial
ax	axial
carb	carbonyl
eq	equatorial
ex	excitation (Anregung)
exp	experimentell
f	Fluoreszenz
Lit	Literatur
p	Anzahl der Metallatome
Ph	phenyl
q	Anzahl der Ligandmoleküle
th	theoretisch
r	Anzahl der Wasserstoffatome

Zusammenfassung

Die Endlagerung von radioaktivem Abfall ist eine der vordringlichsten Aufgaben auf dem Gebiet der Kerntechnik. Als Teil der Sicherheitsanforderungen steht dabei der Schutz von Mensch und Umwelt vor den Gefahren der radioaktiven Stoffe selbst im Falle einer Freisetzung dieser Stoffe aus dem Endlager im Vordergrund. Als Basis für Langzeitsicherheitsanalysen dienen Modellierungen. Für diese sind umfassende Kenntnisse der chemisch-physikalischen Effekte und Einflüsse, die eine Mobilisierung und den Transport der Actiniden bewirken können, erforderlich. Diese Arbeit war ein eigenständiger Teil eines Projektes, welches sich mit der Aufklärung des Einflusses von Mikroorganismen auf die Ausbreitung von Actiniden bei einer Freisetzung dieser aus dem Endlager beschäftigt. Dabei wurde der Einfluss von mikrobiell produzierten Substanzen auf die Mobilisierung ausgewählter Actiniden untersucht. Die in diesem Projekt untersuchten mikrobiell produzierten Substanzen, sogenannte Bioliganden, wurden von Bakterien des Genus *Pseudomonas* unter speziellen Bedingungen produziert. Die von den *Pseudomonaden* freigesetzten Bioliganden, hier Siderophore vom Pyoverdine-Typ, haben ein hohes Potential, Metalle, insbesondere Eisen(III), zu komplexieren und so zu transportieren. Es wurde untersucht, in welcher Weise und unter welchen Bedingungen diese Bioliganden in der Lage sind, auch radioaktive Schadstoffe zu komplexieren und damit zu mobilisieren. Für die Untersuchungen wurden die α -strahlenden Actiniden Uran, Curium und Neptunium ausgewählt, weil diese auf Grund ihrer Langlebigkeit und Radiotoxizität von besonderem Interesse sind.

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Wechselwirkung der Actiniden U(VI), Np(V) und Cm(III) mit Modellliganden, die die Funktionalitäten der Pyoverdine simulieren. Für die Metallbindung der Pyoverdine sind die Katecholgruppe des Chromophors und die funktionellen Gruppen der Peptidkette (Hydroxamsäuregruppen und α -Hydroxysäurereste) verantwortlich. Für die Simulation der Hydroxamsäuregruppen kamen dabei die Monohydroxamate Salicylhydroxamsäure (SHA) und Benzohydroxamsäure (BHA) und das natürliche Trihydroxamat Desferrioxamin B (DFO) zum Einsatz und für die Katecholgruppe das 6-Hydroxychinolin (6HQ) und 2,3-Dihydroxynaphthalin (NAP). Als Vergleichsligand wurde außerdem Benzoesäure (BA) untersucht. Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten zur Einschätzung der Stärke der gebildeten Komplexe, die Aufklärung der Struktur der Actinid-Ligand-Verbindungen und die Verfolgung der Änderung der Speziation der Actiniden

vor und nach der Wechselwirkung mit den Modellliganden kamen verschiedene spektroskopische Verfahren wie Absorptionsspektroskopie, Laserfluoreszenzspektroskopie, Röntgenabsorptionsspektroskopie und Schwingungsspektroskopie zum Einsatz. Außerdem wurden erstmals theoretische Modellierungen zur Aufklärung der Struktur der Actinid-Modellligand-Komplexe durchgeführt. Die Ziele dieser Arbeit waren also die spektroskopische Charakterisierung und Bestimmung der Speziation und Komplexbildungskonstanten sowohl der ausgewählten Modellliganden als auch der gebildeten Actinid-Modellligand-Komplexe, die Aufklärung möglicher Strukturen der Komplexe sowie ein Vergleich der Ergebnisse mit denen der Pyoverdine.

Der Vergleich der Stabilitätskonstanten der untersuchten Liganden mit den drei Actiniden U(VI), Cm(III) und Np(V) ergab im Wesentlichen folgende Reihenfolge der Komplexstärke: $PYO \geq DFO > NAP > 6HQ > SHA \geq BHA > BA$.

Benzoessäure (hier wurde nur die Komplexbildung mit U(VI) untersucht) besitzt als einziger Ligand eine Carboxylfunktionalität und weist mit 10^3 die geringste Stabilitätskonstante auf. Die beiden Monohydroxamate SHA und BHA bilden mit allen drei Actiniden ähnlich starke 1:1-Komplexe. Bei den 1:2-Komplexen besitzt SHA mit Cm(III) und Np(V) etwas höhere Stabilitätskonstanten als BHA, wahrscheinlich verursacht durch einen stabilisierenden Einfluss der zusätzlichen phenolischen OH-Gruppe. Dieser Trend wurde auch in den theoretischen Modellierungen für die U(VI)-Komplexe beobachtet. Die natürlichen Siderophore DFO und PYO bilden die stärksten Komplexe mit den Actiniden (Stabilitätskonstanten von 10^{12} bis 10^{34}). Dies liegt in der Struktur und der hohen Anzahl an funktionellen Gruppen begründet; DFO besitzt drei Hydroxamatgruppen, das Pyoverdinmolekül neben den Hydroxamatgruppen noch die Katecholgruppen der Chromophorfunktionalität. Die Modellliganden für die Chromophorfunktionalität, NAP und 6HQ, bilden stärkere Komplexe als die Monohydroxamate SHA und BHA, aber schwächere Komplexe als DFO und PYO. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Chromophorfunktionalität eine wichtige Rolle bei der Anbindung der Actiniden an die Pyoverdine spielt.

Der Vergleich der Stabilitätskonstanten der Komplexe der Liganden SHA, BHA und 6HQ mit den drei untersuchten Actiniden U(VI), Cm(III) und Np(V) untereinander zeigte, dass die Stärke der Komplexe von U(VI) über Cm(III) zu Np(V) abnimmt. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen Ladungsdichten der Actinidionen. Während das UO_2^{2+} -Ion mit einer Koordinationszahl von 5 und einem Ionenradius von ~ 0.6 eine effektive Ladung von +3.3

besitzt, hat das Cm^{3+} -Ion eine effektive Ladung von + 2.6 und das NpO_2^+ -Ion von + 2.3. Damit besitzt das NpO_2^+ -Ion die geringste Ladungsdichte der untersuchten Actinidionen und bildet damit auch die schwächsten Komplexe mit den niedrigsten Stabilitätskonstanten. Die Stärke der Komplexe der Liganden NAP, DFO und PYO nimmt von Cm(III) über U(VI) zu Np(V) ab. Obwohl Cm(III) eine geringere effektive Ladung als U(VI) hat, bildet es stärkere Komplexe als U(VI). Eventuell sind dafür strukturelle Behinderungen der Koordination durch die lineare O=U=O Einheit verantwortlich.

Die Struktur der wässrigen U(VI)-Komplexe wurde mittels EXAFS-Spektroskopie und ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht.

Aus den EXAFS-Spektren ließ sich schließen, dass die Koordination des Uranylions an die Hydroxamsäuregruppen der Liganden SHA, BHA und DFO eine Verkürzung des Abstandes der äquatorialen Sauerstoffatome zur Folge hat. Im Gegensatz dazu resultiert eine Koordination des Uranylions an die Carboxylgruppe des Liganden BA in einer Verlängerung des $\text{U-O}_{\text{äq}}$ Abstandes. Die Ergebnisse des NAP als Modellligand für die Chromophorfunktionalität des Pyoverdins und die Ergebnisse des Pyoverdins selbst zeigten, dass das Uranylion mit großer Wahrscheinlichkeit an die katecholischen OH-Gruppen der Chromophorfunktionalität des Pyoverdinmoleküls gebunden ist.

In den Spektren der ATR-FTIR-Spektroskopie ist besonders der Bereich um die Schwingungsbande des Uranylions (961 cm^{-1}) für die Beobachtung der Komplexbildung interessant. Dabei zeigte sich im U(VI)-BHA- und U(VI)-SHA-System eine Mischung aus zwei Komplexen mit 1:1- und 1:2-Stöchiometrie, die auch durch Speziationsrechnungen nachgewiesen werden konnten. Außerdem ließ sich anhand der Schwingungsbanden des Liganden feststellen, dass die Hydroxamsäuregruppe von SHA und BHA während der Komplexbildung deprotoniert und direkt an der Komplexbildung beteiligt ist. Im Falle von SHA konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass die phenolische OH-Gruppe bei den untersuchten pH-Werten nicht deprotoniert ist. Die pH-abhängigen Spektren des U(VI)-DFO-Systems zeigten bei pH 3 die Bildung eines 1:1-Komplexes ähnlich dem der Monohydroxamate, bei Erhöhung des pH-Wertes bis pH 4 dann die Bildung eines 1:1-Komplexes, bei dem das Uranylion an zwei Hydroxamsäuregruppen gebunden ist. Dies stützt die Annahme einer 1:2-Stöchiometrie des Komplexes, die bei den anderen verwendeten experimentellen Methoden getätigt wurde.

Durch Ausfällung aus wässrigen U(VI)-SHA- und U(VI)-BHA-Lösungen wurden Feststoffe der U(VI)-Komplexe hergestellt. Die Struktur dieser ausgefällten, pulverförmigen Feststoffe wurde mittels EXAFS, XRD und FTIR untersucht. Die Untersuchung der ausgefällten Feststoffe ergab, dass die Feststoffkomplexe mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit den in Lösung gefundenen Komplexen mit 1:2-Stöchiometrie entsprechen. Der Vergleich der Uran- und Kohlenstoffgehalte der Feststoffe mit den in der Literatur beschriebenen Uranverbindungen (zur gravimetrischen Bestimmung von Urangelhalten) zeigte übereinstimmende Werte. In den FTIR-Messungen wurden Banden bei 916 cm^{-1} beobachtet, die denen in der Lösung dem 1:2-Komplex zugeordneten Banden entsprechen. Die Ergebnisse der EXAFS-Messungen deuten auf eine unterschiedliche Nahordnung des U(VI) im Feststoff und in der Lösung hin. So ergab der Vergleich der Strukturparameter der Hydroxamat-Feststoffe mit den U(VI)-Hydroxamat-Komplexen in Lösung deutliche Unterschiede zwischen den Feststoffkomplexen und denen in Lösung. So ist in wässriger Lösung der Abstand der äquatorialen Sauerstoffatome mit 2.41 \AA signifikant kürzer als der der Feststoffkomplexe mit 2.47 \AA (SHA) und 2.44 \AA (BHA). Die röntgendiffraktogrammmischen Messungen der Festphasen ergaben reflexreiche Spektren mit signifikanten Peaks, die sich allerdings keinen bekannten U(VI)-Festphasen zuordnen ließen.

In einer Kooperation mit dem Institut für Theoretische Chemie der Universität zu Köln wurden für die 1:1- und 1:2-Komplexe der wässrigen U(VI)-SHA-, U(VI)-BHA- und U(VI)-BA-Systeme erstmals theoretische Modellierungen durchgeführt. Dabei wurden die Strukturen der Komplexe sowohl in der Gasphase als auch unter Berücksichtigung der Solvation optimiert und die relativen Stabilitäten und Anregungsspektren berechnet.

Die mit DFT berechneten Bindungsenergien bestätigen die experimentell anhand der Stabilitätskonstanten $\log \beta$ ermittelte Reihenfolge der Komplexstabilitäten ($\text{SHA} \geq \text{BHA} > \text{BA}$). Außerdem zeigen die höheren Bindungsenergien der 1:2-Komplexe, dass diese stabiler sind als die 1:1-Komplexe. Dies lässt sich auch anhand der experimentell ermittelten Stabilitätskonstanten nachweisen.

Die Maxima der mit TD-DFT berechneten Anregungsspektren weichen um $0.4 \pm 0.2\text{ eV}$ von den experimentellen UV-Vis Spektren ab. Dies zeigt die gute Übereinstimmung der berechneten Anregungsspektren mit den gemessenen UV-Vis Spektren.

Für den 1:1-Komplex des U(VI)-SHA-Systems konnte mit Hilfe der theoretischen Modellierung die strukturelle Anbindung des Uranylions an die Hydroxamsäuregruppe aufgeklärt werden. Der Vergleich der berechneten Strukturen, Bindungsenergien,

Bindungslängen und Anregungsspektren der beiden möglichen Anbindungsmodi [O,O] und [N,O'] zeigte deutlich, dass das Uranylion bevorzugt über die beiden Sauerstoffatome der Hydroxamsäuregruppe, also den [O,O]-Modus, gebunden wird. Die Methode der DFT konnte also dazu beitragen, Defizite in der experimentellen Aufklärung der Komplexstruktur im Fall des U(VI)-SHA-Systems zu beheben.

Die Modellliganden und deren Komplexe mit U(VI), Cm(III) und Np(V) wurden zum größten Teil erstmals spektroskopisch charakterisiert sowie deren bisher weitgehend unbekanntes Stabilitätskonstanten bestimmt. Außerdem konnte die Struktur der U(VI)-Hydroxamat-Komplexe mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie und der theoretischen Modellierung aufgeklärt werden. Im Vergleich der Ergebnisse der Modellliganden mit denen der Pyoverdine konnte festgestellt werden, dass die Katecholfunktionalität der Pyoverdine eine große Rolle bei der Komplexierung mit den Actiniden spielen wird. Weiterhin ließen sich aus den Ergebnissen Schlussfolgerungen zur Stärke der gebildeten Actinid-Modellligand- und Actinid-Pyoverdin-Komplexe ziehen. Die Pyoverdine bildeten mit U(VI) Komplexe mit Stabilitätskonstanten bis 10^{30} , mit Cm(III) bis 10^{32} und mit Np(V) bis 10^{20} . Die wichtigsten, in höheren Konzentrationen vorkommenden anorganischen Komplexbildner in natürlichen Wässern sind das Hydroxidion OH^- sowie das Carbonation CO_3^{2-} . Diese besitzen eine hohe Komplexierungsfähigkeit und bilden mit den drei Actiniden U(VI), Cm(III) und Np(V) Komplexe mit Stabilitätskonstanten von 10^2 bis 10^{20} . Der Vergleich der Konstanten von OH^- und CO_3^{2-} mit denen der organischen, mikrobiellen Pyoverdin-Liganden zeigt, dass die Pyoverdine ähnlich starke bzw. teilweise stärkere Komplexe mit den Actiniden bilden als die anorganischen Komplexbildner. Daraus lässt sich ableiten, dass die Pyoverdine selbst in niedrigeren Konzentrationen ein hohes Potential besitzen, Actiniden in natürlichen Wässern zu binden und damit zu transportieren. Die untersuchten Bioliganden sind also in der Lage, bei Anwesenheit in der Natur in bestimmten Konzentrationen im Grundwasser Actiniden, z.B. durch Herauslösen aus Festphasen, zu mobilisieren. Damit können solche Bioliganden das Verhalten der Actiniden in der Umwelt entscheidend beeinflussen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen dazu bei, den Einfluss der mikrobiellen Liganden auf die Mobilisierung und Ausbreitung der Actiniden besser einschätzen zu können. Damit können die Ergebnisse zur Quantifizierung des Mobilisierungseffekts der Actiniden durch freigesetzte Bioliganden im Nahfeld genutzt werden.

Summary

One of the urgent tasks in the field of nuclear technology is the final storage of radioactive substances. As a part of the safety requirements the protection of humans and the environment from the danger of radioactive substances in case of the release from the final storage is essential. For performing long-term safety calculations the detailed understanding of the physico-chemical effects and influences which cause the mobilisation and transport of actinides are necessary. The presented work was a discrete part of a project, which was focused on the clarification of the influence of microorganisms on the migration of actinides in case of the release of actinides from a final storage. The influence of microbial produced substances on the mobilisation of selected actinides was studied thereby. The microbial produced substances studied in this project were synthesized by bacteria from the *Pseudomonas* genus under special conditions. Fluorescent *Pseudomonads* secrete bacterial pyoverdinin-type siderophores with a high potential to complex and transport metals, especially iron(III). The aim of the project was to determine how and under which conditions the bioligands are able to complex also radioactive substances and therefore to transport them. For this work the alpha-emitting actinides uranium, curium and neptunium were chosen because their long-life cycle and their radiotoxicity are a matter of particular interest.

This work dealt with the interaction of the actinides U(VI), Np(V) and Cm(III) with model ligands simulating the functionality of the pyoverdins. The functional groups that participate in the metal binding of the pyoverdins are the catechol group of the chromophore and the ligand sites in the peptide chain, i.e. the hydroxamate groups and the α -hydroxy acid moieties. For the simulation of the hydroxamate functionality the monohydroxamates salicylhydroxamic acid (SHA) and benzohydroxamic acid (BHA) and the natural trihydroxamate desferrioxamine B (DFO) and for the simulation of the catechol groups 6-hydroxyquinoline (6HQ) and 2,3-dihydroxynaphthalene (NAP) were used. A further ligand with carboxyl functionality, benzoic acid (BA), was used as a comparison. Absorption spectroscopy, laser fluorescence spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and vibrational spectroscopy were applied for the determination of the stability constants to assess the strength of the formed actinide-model ligand-complexes, for the clarification of the structures of the formed complexes and to observe the variation of the speciation of the actinides during the interaction with the ligands. Furthermore, for the first time density functional theory (DFT) calculations were performed to determine the molecular structure of the actinide-

model ligand-complexes. Thus, the objectives of this work were the determination of the spectroscopic properties, speciation and stability constants of the model ligands and the formed actinide-model ligand-complexes, the clarification of the complex structures and a comparison of the results with those of the pyoverdins.

The comparison of the stability constants of the studied ligands with the three actinides U(VI), Cm(III) and Np(V) systems results mainly in the following order of complex strength: $PYO \geq DFO > NAP > 6HQ > SHA \geq BHA > BA$.

Benzoic acid, the ligand with the carboxyl functionality, has the lowest stability constant of 10^3 . Both monohydroxamates, SHA and BHA, form 1:1 complexes with similar stability. The stability constants of the 1:2 complexes of SHA with Cm(III) and Np(V) are slightly higher than those of BHA, which is probably caused by a stabilizing effect of the additional phenolic OH-group of SHA. This behaviour was also found in the theoretical calculations of the U(VI)-complexes. The natural siderophores DFO and PYO have the highest stability constants with U(VI) and form the strongest complexes (constants from 10^{12} to 10^{34}). The reason therefore is the structure and high number of functional groups of these ligands; DFO has three hydroxamate groups, the pyoverdin molecule has the catechol groups of the chromophore functionality in addition to the hydroxamate groups. The model ligands for the chromophore functionality, NAP and 6HQ, form stronger complexes than SHA and BHA, but weaker complexes than DFO and PYO. From this it can be reasoned that the chromophore functionality probably plays an important role for the coordination of the actinides to the pyoverdins.

The comparison of the stability constants of the complexes of the ligands SHA, BHA and 6HQ with the studied actinides U(VI), Cm(III) and Np(V) shows that the strength of the complex formation decreases from U(VI) via Cm(III) to Np(V). The reason therefore is the different charge density of the actinide ions. The UO_2^{2+} -ion has an effective charge of + 3.3 (with a coordination number of 5 and an ionic radius of ~ 0.6), the Cm^{3+} -ion of + 2.6 and the NpO_2^+ -ion of + 2.3. Therefore, the neptunyl ion has the lowest charge density of the studied actinide ions and on account of this it forms the weakest complexes with the lowest stability constants. The strength of the complex formation of the ligands NAP, DFO and PYO decreases from Cm(III) via U(VI) to Np(V). Cm(III) forms stronger complexes than U(VI) although Cm(III) has a lower effective charge. The reason therefore could be a possible structural hampering of the coordination through the linear O=U=O unit.

The structure of the aqueous U(VI)-complexes was studied using EXAFS spectroscopy and FTIR spectroscopy.

From the results of the EXAFS spectra one can conclude that the coordination of the uranyl ion to the hydroxamic acid groups of the SHA, BHA and DFO ligands results in a shortening of the distance of the equatorial oxygen atoms. In contrast to this the coordination of the uranyl ion to the carboxyl group of BA yields in a longer U-O_{eq} bond length. From the findings of the EXAFS studies with NAP and pyoverdin one can conclude a strong affinity of U(VI) to the catechol functionality of the pyoverdin molecule.

For the observation of the complexation in the ATR-FTIR spectra the region around the vibration band of the uranyl ion (916 cm⁻¹) is interesting to observe. In the spectra of the U(VI)-BHA- and U(VI)-SHA-system a mixture of two complexes with 1:1 and 1:2 stoichiometry was observed, which was also existing in the speciation. Furthermore, on the basis of the vibration bands of the ligands it could be ascertained that the hydroxamate groups of SHA and BHA are deprotonated and directly involved in the complexation. Also, in case of SHA it could be verified that the phenolic OH-group is protonated at the investigated pH values. At pH 3 the pH dependent spectra of the U(VI)-DFO-system showed the formation of a 1:1 complex similar to those of the monohydroxamates. With increasing pH up to 4 the formation of a 1:1 complex was observed, in which the uranyl ion is bound to two hydroxamic acid groups. This underlines the assumption that the complex had a 1:2-stoichiometry, which was concluded on the basis of the other used experimental methods.

Solid phases of U(VI) complexes were assembled by precipitation from the aqueous U(VI)-SHA and U(VI)-BHA solutions. The structure of these powder solids was analyzed using EXAFS, XRD and FTIR. The analysis of the solid phases showed that the solid complexes are most likely consistent with the complexes in aqueous solution with 1:2 stoichiometrie. The comparison of the uranium and carbon percentage of the solids with those of the uranium compounds described in the literature (for the gravimetric estimation of uranium contents) results in analogue values. In the FTIR spectra of the solids vibration bands at 916 cm⁻¹ were observed according to the bands of the 1:2 complexes in aqueous solution. The results of the EXAFS measurements indicated a different short-range order of the U(VI) in solid phases and solutions. The comparison of the structural parameters of the solid phases with those of the aqueous U(VI)-hydroxamate complex species points to strong differences. Thus, in aqueous solution the distance of the equatorial oxygen atoms of 2.41 Å is significant shorter than those of the solid complexes with 2.47 Å (SHA) and 2.44 Å (BHA). The XRD measurements

showed spectra high in reflexes and with significant peaks which could not be assigned to known U(VI) solid phases.

In a cooperation with the Institute of Theoretical Chemistry at the University of Cologne density functional theory (DFT) calculations were performed to determine the molecular structure of 1:1 and 1:2 U(VI)-complexes with SHA, BHA and BA. The precise molecular structures of the complexes in gas phase have been calculated as well as the relative stabilities and the time-dependent DFT excitation spectra with consideration of the solvation effects.

The relative stabilities calculated with DFT confirm the order of strength of the complexes determined using the stability constants $\log \beta$ ($\text{SHA} \geq \text{BHA} > \text{BA}$). Furthermore, the higher binding energies of the 1:2 complexes point to a higher complex stability of these complexes in comparison to the corresponding 1:1 complexes. This could be also demonstrated by means of the stability constants determined by the experimental studies.

The peak maxima of the TD-DFT excitation spectra deviate at 0.4 ± 0.2 eV from the absorption maxima of the experimental UV-vis spectra. Thus, calculated and experimental spectra show a good qualitative agreement.

For the 1:1 complex of the U(VI)-SHA-system the structural coordination of the uranium ion to the hydroxamate group could be clarified with the help of the theoretical modelling. The comparison of the calculated structures, binding energies, bond lengths and excitation spectra of the two possible coordination modes [O,O] and [N,O'] showed clearly that the uranyl ion is bound preferable to the two oxygen atoms of the hydroxamate group ([O,O]-mode). Therefore, the method of DFT could contribute to eliminate shortcomings in the experimental determination of the complex structure in case of the U(VI)-SHA-system.

The model ligands and their complexes with U(VI), Cm(III) and Np(V) were characterized spectroscopically and their widely unknown stability constants were determined for the first time. Furthermore, the structures of the U(VI)-hydroxamate-complexes were clarified using ATR-FTIR spectroscopy and theoretical calculations. The comparison of the results of the model ligands with those of the pyoverdins showed that the chromophore functionality of the pyoverdins probably plays an important role for the coordination of the actinides to the pyoverdins. Furthermore, conclusions to the strength of the formed actinide-model ligand- and actinide-pyoverdin-complexes could be drawn from those results. The pyoverdins formed U(VI)-complexes with stability constants up to 10^{30} , Cm(III)-complexes with constants up to 10^{32} and Np(V)-complexes with values up to 10^{20} . The hydroxide ion OH^- and the carbonato

ion CO_3^{2-} are the most important inorganic complexing agents in natural aquatic systems. They are highly concentrated and have great complexing ability. With the three studied actinides U(VI), Cm(III) and Np(V) complexes with stability constants from 10^2 to 10^{20} were formed. The comparison of the constants of OH^- and CO_3^{2-} with those of the organic microbial ligands showed that the pyoverdins complexes the actinides with similar and particularly higher strength than the inorganic complexing agents. Thus, it appears that the pyoverdins have a high potential to bind actinides and transport them in natural aquatic systems even though the pyoverdins exist in lower concentrations. Therefore, the studied bioligands are able to mobilize the actinides in natural aquatic systems, for example through dissolving them from solid phases, if they are present in the nature in specific concentrations. So, such bioligands can essentially influence the behaviour of actinides in the environment. The results of this work contribute to a better understanding and assessment of the influence of the microbial ligands to the mobilisation and migration of the radionuclides. The outcomes could be used to quantify the actinide-mobilising effect of the bioligands, which are released, for example, in the vicinity of a nuclear waste disposal site.

1 Motivation und Zielstellung

Die Endlagerung von radioaktivem Abfall ist eine der vordringlichsten Aufgaben auf dem Gebiet der Kerntechnik. Sowohl in Deutschland als auch weltweit wird an vielfältigen Konzepten zur Endlagerung geforscht. Die Forschung in Deutschland konzentriert sich auf die Untersuchung der Möglichkeiten der Endlagerung in tiefen geologischen Formationen wie Salz, Ton und kristallines Gestein. Als Teil der Sicherheitsanforderungen steht dabei der Schutz von Mensch und Umwelt vor den Gefahren der radioaktiven Stoffe selbst im Falle einer Freisetzung dieser Stoffe aus dem Endlager im Vordergrund. Im Safety Case wird nachgewiesen, dass das Endlager mit dem zugrunde gelegten Sicherheitskonzept die Sicherheitsanforderungen erfüllt. Zur Führung und Erarbeitung eines umfassenden Sicherheitsnachweises als Bestandteil des Safety Case ist die Schaffung wissenschaftlicher Grundlagen von Bedeutung [1]. Dabei dienen als Basis für Langzeitsicherheitsanalysen Modellierungen, für die umfassende Kenntnisse der chemisch-physikalischen Effekte und Einflüsse, die eine Mobilisierung und den Transport der Actiniden bewirken können, erforderlich sind. Um diese Kenntnisse zu erweitern, gibt es vielfältige und umfangreiche Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Wechselwirkung von Actiniden mit Gesteinen, Ton und Barrierematerialien, dem kolloidalen Transport von Actiniden in natürlichen Wässern (Grundwasser) und den Einfluss von Algen, Pflanzen, Mikroorganismen und organischen Verbindungen auf die Mobilisierung und damit auch Ausbreitung der Actiniden.

Diese Arbeit ist Bestandteil eines vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) geförderten Projektes mit dem Titel „Die Mobilisierung von Actiniden durch mikrobiell produzierte Liganden unter Berücksichtigung der Endlagerung von radioaktivem Abfall“. Das Projekt beschäftigt sich mit dem Einfluss von mikrobiell produzierten Substanzen auf die Mobilisierung ausgewählter Actiniden. Bei der Aufklärung des Einflusses von Mikroorganismen auf die Ausbreitung von Actiniden bei einer Freisetzung dieser aus dem Endlager besteht Forschungsbedarf. Innerhalb des Projektes besteht eine enge Zusammenarbeit mit schwedischen Wissenschaftlern der Universität Göteborg. Das Vorhaben ist Teil einer internationalen Kooperation des BMWi mit dem Äspö Hard Rock Laboratory. Im Rahmen dieser Kooperation untersuchten die schwedischen Kollegen die mikrobielle Diversität im tiefen granitischen Gestein des Äspö Hard Rock Laboratory. Dabei konnten Mikroben in Konzentrationsbereichen von $1 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^6$ Zellen/ml bis zu einer Tiefe von mehreren Kilometern nachgewiesen werden. Unter den identifizierten Mikroorganismen waren Bakterien des Genus *Pseudomonas* [2]. Es konnte nachgewiesen werden, dass die im

Äspö Hard Rock Laboratory isolierten Mikroorganismen des Genus *Pseudomonas fluorescens* Bioliganden freisetzen. Bioliganden können von Bakterien unter Mangelbedingungen freigesetzt werden und sind in der Lage, Metalle außerhalb der Zelle zu binden und zu dieser zu transportieren. Untersuchungen ergaben, dass die von den *Pseudomonaden* freigesetzten Bioliganden Siderophore vom Pyoverdin-Typ sind. Diese besitzen ein hohes Potential, Metalle, insbesondere Eisen(III) zu komplexieren und zu transportieren [3, 4]. Untersuchungen zeigten, dass Pyoverdine aufgrund ihrer guten Uranbindungseigenschaften [4-6] dieses aus uranhaltigem Erz herauslösen und mobilisieren können [5]. Ihre Wechselwirkungen mit anderen Actiniden wie zum Beispiel Curium und Neptunium sind dagegen noch nicht erforscht. Im Rahmen des Projektes sollte untersucht werden, in welcher Weise und unter welchen Bedingungen die von *Pseudomonas fluorescens* (CCUG 32456) freigesetzten Pyoverdine in der Lage sind, auch radioaktive Schadstoffe zu komplexieren und damit zu mobilisieren. Für die Untersuchungen wurden die α -strahlenden Actiniden Uran, Curium und Neptunium ausgewählt, weil diese aufgrund ihrer Langlebigkeit und Radiotoxizität von besonderem Interesse sind. Um die Stärke der gebildeten Komplexe und die damit verbundene mobilisierende Wirkung auf die Actiniden beurteilen zu können, ist die spektroskopische Bestimmung der Speziation der Actiniden vor und nach der Wechselwirkung mit den Bioliganden ein wesentlicher Parameter.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich eigenständig innerhalb des Projektes mit der Wechselwirkung von ausgewählten Modellliganden mit Actiniden. Die Modellliganden simulieren die verschiedenen Funktionalitäten der Pyoverdine, die Hydroxamsäurefunktion und die Chromophorfunktionalität, und sollen erste Einschätzungen über die zu erwartende Stärke der Komplexe der Actiniden mit den Bioliganden ermöglichen sowie helfen, die Struktur und Bildung der Actinid-Bioligand-Verbindungen aufzuklären. Für die Simulation der Hydroxamsäurefunktion kommen dabei sowohl einfache Monohydroxamsäuren (Salicylhydroxamsäure und Benzohydroxamsäure) als auch das natürliche Trihydroxamat Desferrioxamin B zum Einsatz. Die Verwendung von zwei nur durch eine phenolische OH-Gruppe verschiedenen Monohydroxamsäuren soll dabei helfen, den Einfluss dieser auf die Komplexbildung aufzuklären. Anhand der beiden Liganden 6-Hydroxychinolin und 2,3-Dihydroxynaphthalin soll die Chromophorfunktionalität der Pyoverdine simuliert werden. Die Komplexbildung der Modellliganden mit U(VI) wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen, meist mit potentiometrischer Titration, untersucht; die dabei bestimmten Stabilitätskonstanten unterscheiden sich allerdings teilweise stark (Kapitel 2.4). Gänzlich unbekannt sind dagegen

Erkenntnisse zur Komplexierung der Modellliganden mit höheren Actiniden wie Np(V) und Cm(III). Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten zur Einschätzung der Stärke der gebildeten Komplexe, die Aufklärung der Struktur der Actinid-Ligand-Verbindungen und die Verfolgung der Änderung der Speziation der Actiniden vor und nach der Wechselwirkung mit den Modellliganden kommen verschiedene spektroskopische Verfahren wie Absorptionsspektroskopie, Laserfluoreszenzspektroskopie, Röntgenabsorptionsspektroskopie und Schwingungsspektroskopie zum Einsatz. In einer Kooperation mit dem Institut für Theoretische Chemie der Universität zu Köln werden erstmals theoretische Modellierungen zur Struktur der Actinid-Modellligand-Komplexe durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Modellierungen können helfen, die Struktur der untersuchten Komplexe aufzuklären und die experimentell ermittelten Komplexstabilitäten zu bestätigen. Im Anschluss können die Ergebnisse der Modellliganduntersuchungen mit denen, der von der schwedischen Arbeitsgruppe isolierten Pyoverdinen verglichen werden.

Zusammenfassend lassen sich die Ziele dieser Arbeit wie folgt darstellen:

- Spektroskopische Charakterisierung und Bestimmung der Speziation der ausgewählten Modellliganden
- Bestimmung der Komplexbildungskonstanten und spektroskopische Charakterisierung der gebildeten Actinid-Modellligand-Komplexe sowie Verfolgung der Speziation der Actiniden vor und nach der Wechselwirkung mit den Liganden
- Aufklärung möglicher Strukturen der Komplexe, unter anderem mit Hilfe theoretischer Modellierungen
- Vergleich der Ergebnisse der Modellliganden mit denen der Pyoverdine, um den Einfluss der verschiedenen funktionellen Gruppen auf die Komplexbildung einschätzen zu können und Schlussfolgerungen zur Struktur und Stärke der Actinid-Bioligand-Komplexe ziehen zu können

Diese Untersuchungen zum Komplexierungsverhalten von ausgewählten Bioliganden mit Actiniden sind wichtig, um sowohl den Einfluss der Siderophore auf die Mobilität der Actiniden als auch die Wechselwirkungsprozesse der Actiniden mit Mikroorganismen auf einer molekularen Ebene aufzuklären. Die bestimmten Stabilitätskonstanten können direkt in Sicherheitsberechnungen zur Quantifizierung des Mobilisierungseffekts der Actiniden durch in der Umgebung von Endlagern freigesetzte Bioliganden genutzt werden. Damit können die Ergebnisse dazu beitragen, das Prozessverständnis für Langzeitsicherheitsanalysen für Endlager zu verbessern im Hinblick auf die Einschätzung des Einflusses von mikrobiellen Liganden auf die Mobilisierung und Ausbreitung der Actiniden.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Zur Chemie der Actiniden

Als Actiniden werden alle Elemente mit den Ordnungszahlen 90 – 103 bezeichnet. Alle Actiniden sind radioaktiv. Von den Actiniden kommen lediglich Thorium, Protactinium und Uran natürlich vor. Alle schwereren Actiniden (Transurane) können nur durch künstliche Kernumwandlung erzeugt werden. Durch die friedliche und militärische Nutzung der Kernspaltung sind Spuren von Neptunium, Plutonium, Americium und Curium in der Natur nachweisbar.

Die Actiniden werden aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration auch als 5f-Elemente bezeichnet. Die Elektronenstruktur der Actiniden ist gekennzeichnet durch die schrittweise Auffüllung der 5f-Elektronenschale. Eine Übersicht über die Elektronenkonfiguration der Actiniden im gasförmigen Zustand ist in Tabelle 2.1.1 dargestellt.

Tabelle 2.1.1 Elektronenkonfiguration der Actiniden einschließlich Actinium [6].

Ordnungszahl	Symbol	Name des Elements	Elektronenkonfiguration
89	Ac	Actinium	[Rn] 6d 7s ²
90	Th	Thorium	[Rn] 6d ² 7s ²
91	Pa	Protactinium	[Rn] 5f ² 6d 7s ²
92	U	Uran	[Rn] 5f ³ 6d 7s ²
93	Np	Neptunium	[Rn] 5f ⁵ 7s ²
94	Pu	Plutonium	[Rn] 5f ⁶ 7s ²
95	Am	Americium	[Rn] 5f ⁷ 7s ²
96	Cm	Curium	[Rn] 5f ⁷ 6d 7s ²
97	Bk	Berkelium	[Rn] 5f ⁸ 6d 7s ²
98	Cf	Californium	[Rn] 5f ¹⁰ 7s ²
99	Es	Einsteinium	[Rn] 5f ¹¹ 7s ²
100	Fm	Fermium	[Rn] 5f ¹² 7s ²
101	Md	Mendelevium	[Rn] 5f ¹³ 7s ²
102	No	Nobelium	[Rn] 5f ¹⁴ 7s ²
103	Lr	Lawrencium	[Rn] 5f ¹⁴ 6d 7s ²

Aufgrund der ähnlichen Elektronenkonfiguration aller Actiniden besitzen diese auch ähnliche chemische Eigenschaften. Die Oxidationsstufen der Actinide sind in Tabelle 2.1.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.1.2 Oxidationsstufen der Actiniden. Die stabilsten Oxidationsstufen sind fett dargestellt, solche, die nur in Feststoffen gefunden wurden, als Kreuz [7, 8].

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
+ 2						X			x	x	O	O	O	
+ 3	O	x	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
+ 4	O	O	O	O	O	O	O	O	x					
+ 5		O	O	O	O	O								
+ 6			O	O	O	O								
+ 7			O	O	O									

Die Oxidationsstufen der Actiniden haben einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion in wässrigen Systemen. Natürliche Grundwässer sind der wichtigste Transportpfad zur Ausbreitung von Radionukliden in der Biosphäre. Die in diesen natürlichen Wässern herrschenden physikalischen und chemischen Bedingungen (z.B. Redoxpotential, pH-Wert, Temperatur, Partialdruck des CO₂) bestimmen das chemische Verhalten der Actiniden. Das Redoxpotential und der pH-Wert sind dabei die wesentlichen Parameter, die die Oxidationsstufen der Actiniden in Lösung beeinflussen. Natürliche Grundwässer haben einen fast neutralen pH-Wert (pH-Bereich 4-9) und Redoxpotentiale von 0.6 bis -0.2 V. Unter diesen Bedingungen zeigen die leichteren Actiniden eine Vielzahl von stabilen Oxidationsstufen (z.B. U(IV), U(VI), Np(IV), Np(V)) [9]. Drei- und vierwertige Actiniden liegen in saurer Lösung als hydratisierte Kationen $An^{3+}_{(aq)}$ und $An^{4+}_{(aq)}$ vor. Höhere Oxidationsstufen (An^{5+} , An^{6+}) sind in Lösung instabil und bilden daher kinetisch und thermodynamisch sehr stabile Oxokomplexe (AnO_2^+ , AnO_2^{2+}) [10]. Allerdings können z.B. auch durch Anwesenheit von komplexierenden Liganden die Oxidationsstufen verändert werden [9]. Die Löslichkeit der Actiniden in natürlichen Wässern und die Komplexbildungseigenschaften mit anorganischen und organischen Liganden als Grundwasserinhaltsstoffe werden demnach entscheidend durch die unter natürlichen Bedingungen stabilen Oxidationsstufen bestimmt. Dies beeinflusst direkt das Migrationsverhalten der Actiniden in natürlichen Wässern.

In dieser Arbeit wurde die Komplexbildung der Actiniden Uran, Curium und Neptunium mit organischen Liganden untersucht. Aus diesem Grund soll im Weiteren genauer auf die Eigenschaften und Speziation dieser drei Elemente eingegangen werden. Als Speziation bezeichnet man den chemischen Zustand eines Elements unter definierten chemisch-physikalischen Bedingungen (pH, Ionenstärke, Redoxpotential, Zusammensetzung der Lösung u.a.) [11]. Die Speziationsrechnungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm Medusa [12] durchgeführt.

Uran

Aufgrund seiner Elektronenkonfiguration kann Uran in seinen Verbindungen die Oxidationsstufen + 3 bis + 7 bilden. Die stabilsten und wichtigsten Formen in wässriger Lösung sind dabei das sechswertige Uran UO_2^{2+} (gelb) und das vierwertige Uran als U^{4+} (smaragdgrün). Bei schwach sauren bis basischen und reduzierenden Bedingungen sind U(IV)-Verbindungen nur sehr schwer löslich, was zu einer Immobilisierung des Urans führt. Wässrige U(IV)-Lösungen sind in Abwesenheit von Oxidationsmitteln wie gelöstem Sauerstoff stabil. Die drei- und fünfwertigen Verbindungen, U^{3+} und UO_2^+ , werden sehr schnell oxidiert. Wässrige U(V)-Lösungen neigen zur Disproportionierung, also zur teilweisen Oxidation in U(VI) und Reduktion in U(IV) während einer Redoxreaktion. Sechswertiges Uran existiert nur als Dioxokation (UO_2^{2+}). Es gibt zahlreiche anorganische Uranverbindungen, von denen die Fluoride und Oxide nur sehr schwer in Wasser löslich sind und die Chloride, die Uranylalze sowie das Uranylacetat, -nitrat und -sulfat gut in Wasser löslich sind [13]. Die Komplexbildung von Uran mit anorganischen Liganden wurde umfassend untersucht. So konnten z.B., um nur einige wenige Beispiele zu nennen, die Komplexbildungseigenschaften und Bindungsverhältnisse der U(VI)- und U(IV)-Sulfatkomplexe [14, 15], der U(VI)-Chloridkomplexe [16], der U(VI)-Chlorokomplexe [17] sowie der U(VI)-Carbonatkomplexe [18, 19] aufgeklärt werden. Uranminerale haben eine vielfältige strukturelle und chemische Variabilität resultierend aus den verschiedenen chemischen Bedingungen, bei denen sie gebildet werden [20].

Im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit stand das sechswertige UO_2^{2+} -Ion. Die Verbindungen des UO_2^{2+} sind sehr gut löslich, was zu einer großen Mobilität des sechswertigen Uranylions führt. In Grundwassersystemen kann das U(VI) zu U(IV) reduziert werden, sofern ein Reduktionsmittel (z.B. H_2S , Fe(II)) vorliegt. Das lineare UO_2^{2+} -Ion ist thermodynamisch und kinetisch sehr stabil. Es koordiniert in der äquatorialen Ebene 4-6 Liganden. Da das Uranylion als harte Lewisäure definiert ist, bildet es starke Komplexe mit

harten Lewisbasen wie Wasser, Carbonaten oder Phosphaten. Das hydratisierte UO_2^{2+} -Ion ist in der äquatorialen Ebene von 5 Wassermolekülen umgeben [21].

Die Hydrolyse und Carbonatkomplexierung des Uranylions UO_2^{2+} wurde intensiv untersucht. In der NEA-Datenbank [22] sind die Bildungskonstanten der Hydroxid- und Carbonatkomplexe des UO_2^{2+} zusammengefasst. Die Hydrolyse des UO_2^{2+} lässt sich mit der allgemeinen Reaktionsgleichung {1} beschreiben, die Carbonatkomplexierung mit Gleichung {2}[23]:

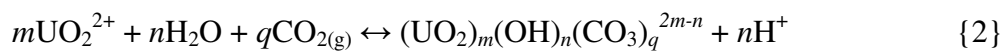
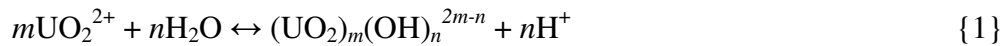


Abbildung 2.1.1 links zeigt das Speziationsdiagramm von UO_2^{2+} unter Berücksichtigung einer möglichen Carbonatkomplexierung (d.h. im offenen System) und unter der Annahme, dass keine Festphasen im System ausfallen. Bis zu einem pH-Wert von 4 dominieren die Hydrolysespezies des UO_2^{2+} -Ions. Bei steigendem pH-Wert löst sich bei offenen Systemen (d.h. Kontakt mit der Atmosphäre) zunehmend mehr Kohlendioxid in der wässrigen Phase, das im ersten Schritt in Kohlensäure umgewandelt wird. Diese dissoziiert in Hydrogencarbonat- und Carbonationen, die aufgrund der großen Komplexbildungsaffinität von UO_2^{2+} [24] mit diesem komplexieren. Bei pH-Werten größer 5 dominieren die starken Carbonatkomplexe des UO_2^{2+} die Speziation. Bei Arbeiten unter Inertgasbedingungen unter CO_2 -Ausschluss kann die die Speziation dominierende Carbonatkomplexierung minimiert werden; die Speziation wird ab pH 4 nur noch von den Hydroxokomplexen des U(VI) bestimmt (Abbildung 2.1.1 rechts).

Die Komplexbildungsuntersuchungen mit U(VI) in dieser Arbeit wurden im offenen System durchgeführt. Aus diesem Grund muss der Einfluss der Uranylhydrolyse und Carbonatkomplexierung beachtet werden und die experimentellen Bedingungen so gewählt werden, dass deren Einfluss minimiert wird. Damit lässt sich aus den in den Spektren beobachteten Effekten direkt auf eine Actinid-Ligand-Wechselwirkung schließen.

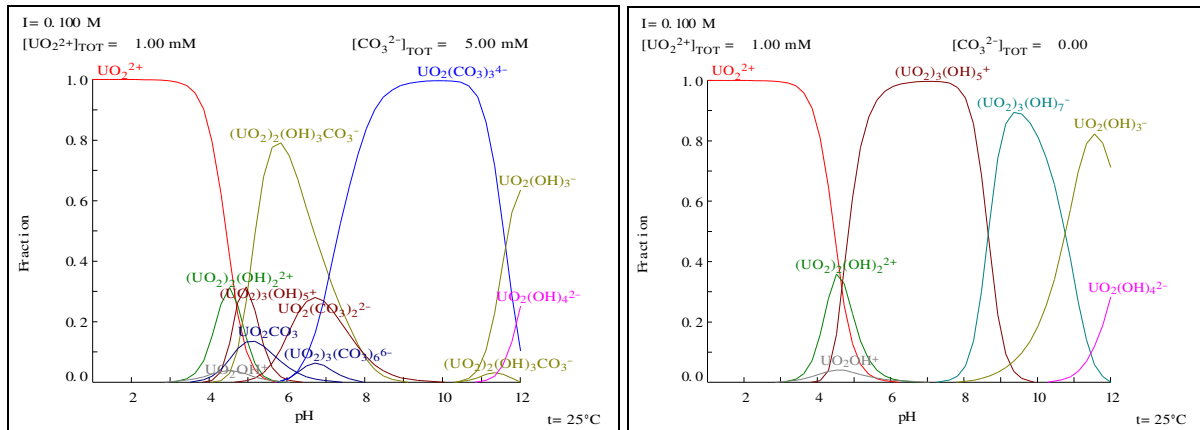
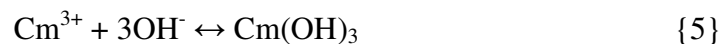
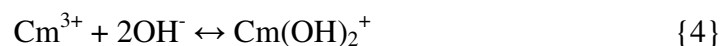
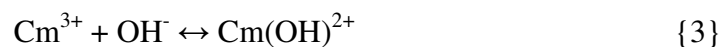


Abbildung 2.1.1 Speziation des UO_2^{2+} bei einer Ionenstärke von 0.1 M NaClO_4 und einer UO_2^{2+} -Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ M; links: unter Einbeziehung der Carbonatkomplexierung bei einer CO_3^{2-} -Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ M, rechts: unter Inertgasbedingungen unter CO_2 -Ausschluss.

Curium

Curium tritt in Verbindungen in den Oxidationsstufen +3 und +4 auf. Aufgrund des halbbesetzten 5f-Niveaus ist der Oxidationszustand +3 sehr stabil und damit die bevorzugte Oxidationsstufe des Curiums in Verbindungen. Das wässrige Cm^{3+} -Kation ist blassgrün. Bei den anorganischen Verbindungen des Cm(III) finden sich in Wasser schwerst lösliche (Fluoride, Hydroxide, Phosphate, Oxalate) und gut lösliche (Chloride, Bromide, Iodide, Perchlorate, Sulfate, Nitrate) Verbindungen. Es sind drei Oxide des Curiums bekannt, CmO , Cm_2O_3 und CmO_2 [25]. Mit organischen Liganden bildet Cm^{3+} sehr stabile Komplexe [26-34]. Curium in der Oxidationsstufe +3 besitzt eine Koordinationszahl von 9. Das hydratisierte Cm(III)-Aquoion ist in der ersten Koordinationssphäre von neun Wassermolekülen in trigonal-prismatischer Struktur umgeben [35]. Die Hydrolyse des Curiums führt zu drei Curium-Hydroxiden nach folgenden Hydrolyse-Reaktionen [36]:



Die Speziation von Cm^{3+} unter Berücksichtigung einer möglichen Carbonatkomplexierung (d.h. im offenen System) ist in Abbildung 2.1.2 links dargestellt. In diesem Fall kann bis zu einem pH-Wert von 6 sowohl die Hydrolyse als auch die Carbonatkomplexierung vernachlässigt werden, mehr als 99% des Curiums liegen als Cm^{3+} vor. Mit steigendem pH-Wert nimmt der Anteil der Hydroxo- und Carbonatkomplexe zu. Zwischen pH 6 und 10 liegt eine Mischung aus Cm^{3+} , dem Monohydroxokomplex $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$, dem Dihydroxokomplex $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ und den vier Carbonatkomplexen vor. Im stark basischen pH-Bereich dominiert

der neutrale Trihydroxokomplex $\text{Cm}(\text{OH})_3$. Die Carbonatkomplexe des Cm(III) haben im Gegensatz zur U(VI)-Speziation einen geringeren Einfluss. Die Cm(III)-Speziation wird vom Cm^{3+} -Ion und den drei Hydroxokomplexen dominiert. Unter Inertgasbedingungen (Abbildung 2.1.2 rechts) wird die Speziation im neutralen pH-Bereich von dem Monohydroxokomplex $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ und im alkalischen pH-Bereich bis pH 11 von dem Dihydroxokomplex $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ bestimmt, im stark alkalischen Bereich ab pH 11 dominiert dann der Trihydroxokomplex $\text{Cm}(\text{OH})_3$. Die Speziation im neutralen, umweltrelevanten pH-Bereich unter Inertgasbedingungen ist aufgrund der nicht vorhandenen Carbonatkomplexe übersichtlich und trägt somit zu einer überschaubareren Auswertung der Spektren aus den Komplexbildungsuntersuchungen bei.

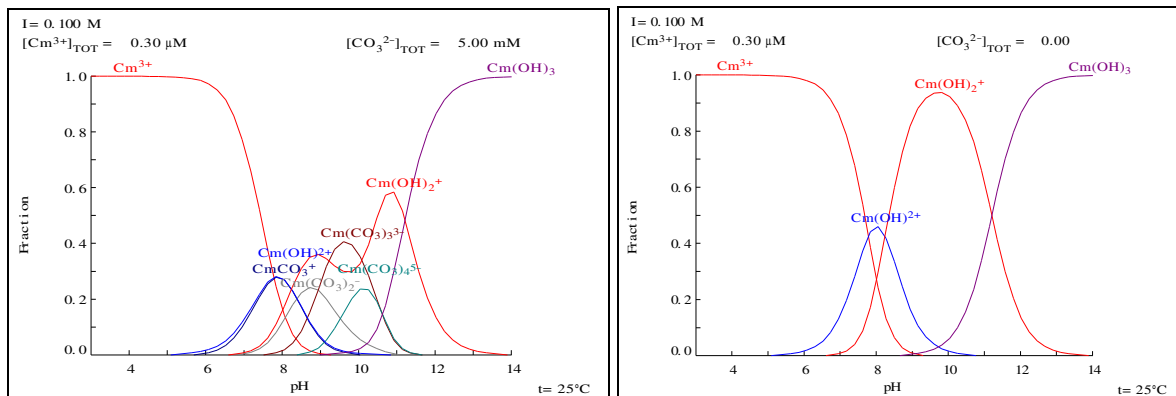


Abbildung 2.1.2 Speziation des wässrigen Cm^{3+} bei einer Ionenstärke von 0.1 M NaClO_4 und einer Cm^{3+} -Konzentration von $3 \cdot 10^{-7}$ M; links: unter Einbeziehung der Carbonatkomplexierung bei einer CO_3^{2-} -Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ M, rechts: unter Inertgasbedingungen unter CO_2 -Ausschluss.

Neptunium

Neptunium kann in seinen Verbindungen alle Oxidationsstufen von + 3 bis + 7 bilden. Drei- und vierwertiges Neptunium existieren als hydratisiertes Np^{3+} bzw. Np^{4+} in sauren Lösungen. Das Np^{3+} -Ion wird durch Luft oxidiert zu Np^{4+} . In schwach sauren wässrigen Lösungen bilden Np(III) und Np(IV) schwerst lösliche Hydroxide. Np(V) und Np(VI) sind starke Lewisäuren und liegen in sauren Lösungen als Dioxo-Spezies NpO_2^+ bzw. NpO_2^{2+} vor. Das NpO_2^{2+} -Ion ist in sauren Lösungen stabil, wird jedoch leicht zu NpO_2^+ reduziert. Die Oxidationsstufe + 7 des Neptuniums existiert in stark alkalischen Lösungen als $\text{NpO}_4(\text{OH})_2^{3-}$ [37] oder in basischen und oxidierenden Lösungen als NpO_3^+ , was durch Wasser sehr schnell zu NpO_2^{2+} reduziert wird [20]. Das Neptunyl-Ion NpO_2^+ ist die stabilste Oxidationsstufe des Neptuniums mit einer Oxidationszahl von + 5. Es besitzt in wässriger Lösung eine grüne Farbe, die vor allem durch Charge-Transfer-Übergänge verursacht wird. Neptunium bildet vor allem Oxide,

es wurden aber auch Hydride, Halogenide, Sulfide, Carbide, Nitrate, Neptunate sowie einige metall-organische Verbindungen synthetisiert. Np(III)-Verbindungen sind gegen Wasser stabil, Np(IV)-Verbindungen wirken als Reduktionsmittel, Np(VI)-Verbindungen dagegen als Oxidationsmittel [38]. Die Oxide des Neptuniums entsprechen in ihrer Zusammensetzung denen des Urans. Es existieren zwei Np(V)-Hydrolysespezies, NpO_2OH und $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ [39].

In Abbildung 2.1.3 links ist die Speziation von Neptunium unter Berücksichtigung einer möglichen Carbonatkomplexierung bei einer Ionenstärke von 0.1 M (NaClO_4) im pH-Bereich 3-14 angegeben. Ähnlich dem Uranylion zeigen Neptunyl(V)-Ionen eine hohe Komplexbildungsaffinität zu Carbonationen. Bis zu pH-Werten kleiner 6 können die Hydrolyse- und Carbonatkomplexierungsreaktionen vernachlässigt werden. Bei pH-Werten zwischen 6 und 11 dominieren die Np(V)-Carbonatkomplexe die Speziation. Im stark basischen pH-Bereich ($\text{pH} > 12$) dominieren dann die beiden Hydrolysespezies des Np(V). Unter Inertgasbedingungen (Abbildung 2.1.3 rechts) ist ab pH-Werten größer 6 lediglich der Np(V)-Hydroxokomplex $\text{NpO}_2(\text{OH})$ bei den Komplexbildungsuntersuchungen zu berücksichtigen.

Aufgrund der zu erwartenden relativ hohen Stabilitätskonstanten von Np(V) mit den Bioliganden ist davon auszugehen, dass die Np(V)-Komplexe der Bioliganden die Speziation unter Inertgasbedingungen über einen weiten pH-Bereich dominieren.

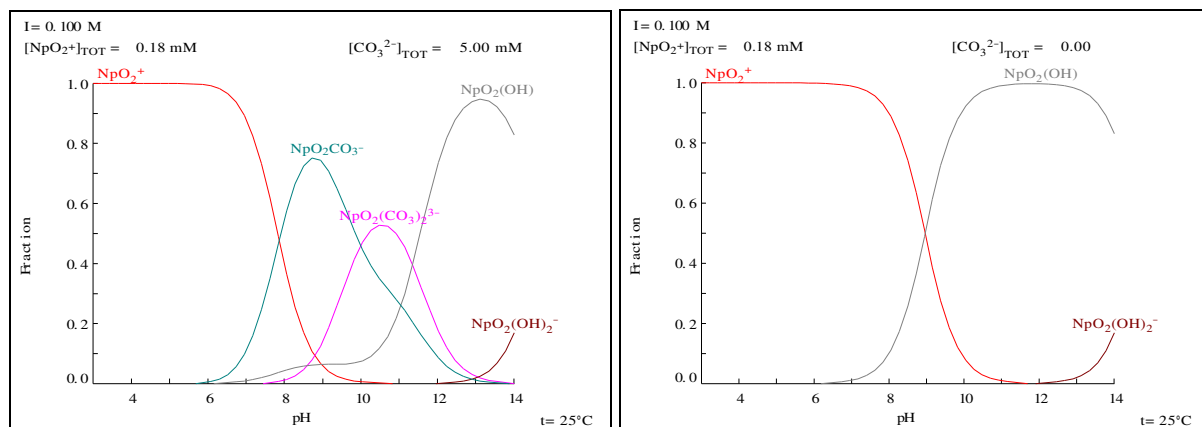


Abbildung 2.1.3 Speziation des Np(V) bei einer Ionenstärke von 0.1 M NaClO_4 und einer NpO_2^+ -Konzentration von $1.8 \cdot 10^{-4}$ M; links: unter Berücksichtigung der Carbonatkomplexierung bei einer CO_3^{2-} -Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ M, rechts: unter Inertgasbedingungen unter CO_2 -Ausschluss.

2.2 Die Wechselwirkung von Mikroorganismen mit Metallen

Mikroorganismen sind ubiquitäre, teilweise an extreme Lebensbedingungen angepasste Lebewesen. So sind sie äußerst widerstandsfähig gegen Kälte und Wärme, können unter aeroben und anaeroben Bedingungen leben und widerstehen auch radioaktiver Strahlung.

Durch vielfältige Forschungsaktivitäten in den letzten 20 Jahren zeigte sich der Einfluss der Mikroorganismen auf das Verhalten von Metallen, insbesondere Actiniden, in der Umwelt [3, 40-49]. Die Mikroorganismen können dabei auf verschiedene Art und Weise mit Metallen in Wechselwirkung treten. Dadurch beeinflussen sie die Speziation der Metalle (z.B. über Veränderung chemischer Parameter wie pH-Wert oder Konzentration von organischen und anorganischen Verbindungen) und damit auch deren Mobilität. Allgemein kann man die komplexen Wechselwirkungsprozesse in direkte und indirekte Wechselwirkungen unterteilen. In Abbildung 2.2.1 sind die verschiedenen Mechanismen dargestellt. Dabei sind Biosorption, Bioakkumulation und Biotransformation den direkten, die Wechselwirkung mit freigesetzten Bioliganden den indirekten Wechselwirkungen zuzuordnen.

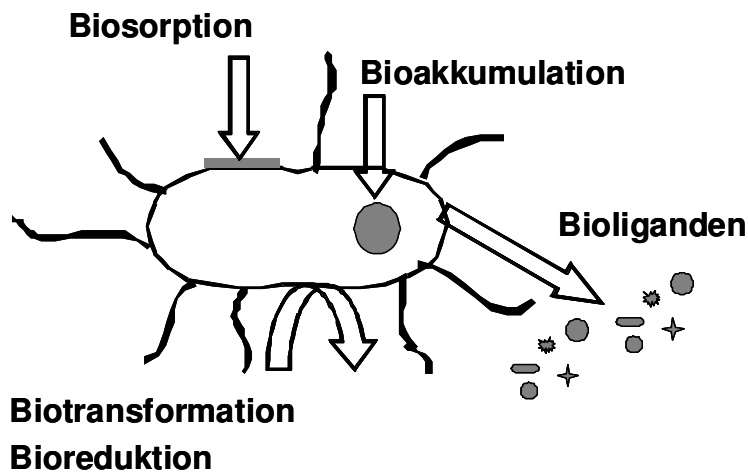


Abbildung 2.2.1 Wechselwirkungsmechanismen von Mikroorganismen mit Metallen.

2.2.1 Direkte Wechselwirkungen

Biosorption, Bioakkumulation und Biotransformation/Bioreduktion sind direkte Wechselwirkungsmechanismen zwischen Mikroorganismen und Metallen.

Als Bioakkumulation bezeichnet man die Aufnahme von Metallen in die lebende Zelle und die anschließende Ablagerung durch intrazelluläre Komplexierung mit metallbindenden Zellbestandteilen oder Präzipitation. Die durch diesen energieabhängigen Prozess immobilisierten Metalle können nur schwer wieder desorbiert werden.

Biosorption ist ein chemischer Prozess, bei dem Metalle über Ionenaustausch oder Wechselwirkung mit Liganden an der Oberfläche von Mikroorganismen sorbieren. Die Anbindung erfolgt über funktionelle Gruppen der Bakterienoberfläche wie zum Beispiel Carboxyl-, Hydroxyl-, Phosphat- und Aminogruppen.

Bei der Biotransformation wird die Speziation des Metalls direkt verändert zum Beispiel durch Oxidations-Reduktionsreaktionen oder Bildung von Mineralen (Biomineralisation). Durch die Änderung des Oxidationszustandes kann die Löslichkeit, Stabilität und Mobilität der Metalle beeinflusst werden [43, 50].

2.2.2 Indirekte Wechselwirkungen

Mikroorganismen können auch indirekt mit Metallen wechselwirken. Dabei können organische Verbindungen, meist Stoffe des Sekundärmetabolismus der Zelle, freigesetzt werden. Diese sogenannten Bioliganden können mit den Metallen sowohl lösliche als auch schwer lösliche Komplexe bilden. In Abhängigkeit des Zwecks ihrer Freisetzung werden Bioliganden in zwei Gruppen unterteilt. Die erste Gruppe umfasst Bioliganden, die als Nebenprodukte des Metabolismus der Zelle freigesetzt werden. Dazu gehören zum Beispiel organische Säuren oder Alkohole. Zur zweiten Gruppe der Bioliganden gehören solche, deren Freisetzung durch die An- bzw. Abwesenheit von spezifischen Metallionen induziert wird. Steigt die Konzentration von für die Zelle giftigen Metallionen in der Umgebung über ein bestimmtes Niveau, antwortet die Zelle mit der Freisetzung von Bioliganden, welche mit dem Metall Komplexe bilden können und dieses damit immobilisieren und unschädlich für die Zelle machen. Ist die Konzentration von für die Zelle essentiellen Metallen zu gering, werden von den Mikroorganismen metallspezifische Liganden produziert, welche nach ihrer Freisetzung mit den Metallen komplexieren und diese in die Zelle transportieren. Die bekanntesten dieser Bioliganden sind die Siderophore, welche unter Eisenmangelbedingungen freigesetzt werden [50].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der Wechselwirkung von Metallionen mit den Siderophoren. Im nächsten Kapitel wird die Gruppe dieser speziellen Bioliganden im Detail behandelt.

2.3 Spezielle Bioliganden - Siderophore und Pyoverdine

Siderophore werden von verschiedenen Mikroorganismen (z.B. *Pseudomonaden*) unter Eisenmangelbedingungen produziert und freigesetzt, um Eisen aus der Umgebung aufzunehmen und damit einen Mangel an diesem für viele Stoffwechselfvorgänge essentiellen Element auszugleichen. Siderophore (griechisch: sidero – Eisen, phor – Träger) sind niedermolekulare Sekundärmetabolite mit Massen zwischen 0.5 und 1.5 kDa. Sie sind in der Lage, Eisen(III) aus Festphasen zu lösen, das gelöste Eisen(III) zur Zelle zu transportieren und in diese einzulagern. Dabei bilden sich entweder Eisen(III)-Siderophor-Komplexe in Lösung oder das Eisen wird direkt in der Festphase an das Siderophor komplexiert. Aufgrund der hohen Ladungsdichte, des kleinen Ionenradius und der geringen Polarisierbarkeit ist Eisen(III) eine starke Lewisäure. Diese können besonders gut an starke Lewisbasen wie Oxide binden. Da die funktionellen Gruppen der Siderophore oft Sauerstoff enthalten, haben Eisen(III)-Siderophor-Komplexe sehr hohe Stabilitätskonstanten bis 10^{52} (z.B. das Siderophor Enterobactin). Da das Verhältnis von Ladung zu Radius von Eisen(III) mit dem der Actiniden vergleichbar ist, sollten Siderophore auch ein hohes Potential, Actiniden zu binden, besitzen. Siderophore werden nach der Struktur ihrer funktionellen Gruppen in Hydroxamate, Katecholate und Pyoverdine unterschieden [3, 4, 44, 50, 51].

Pyoverdine werden von fluoreszenten *Pseudomonaden* (z.B. *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*) gebildet. *Pseudomonaden* sind ubiquitäre, stäbchenförmige, bewegliche gramnegative Bakterien. *Pseudomonas*-Bakterien konnten z.B. in mit Uran kontaminierten Böden und Wässern von Halden des ehemaligen Uranerzbergbaus in Sachsen und Thüringen nachgewiesen werden [52]. Es ist bekannt, dass *Pseudomonaden* Uran mit hohen Sorptionsraten (z.B. 202 mg U / g Trockenmasse) sorbieren können [53-55]. Dabei erfolgt eine intrazelluläre Speicherung, bei der zelleigenes Calcium und Kalium durch Uran ersetzt wird. Die Einbeziehung von zellulären Phosphat-, Carboxyl- und Amidgruppen bei der Uranbindung konnte nachgewiesen werden [55]. Unter Eisenmangelbedingungen produzieren aerobe, fluoreszente *Pseudomonaden* bakterielle Siderophore vom Pyoverdin-Typ. Diese Pyoverdin-Chelatoren können aufgrund ihrer guten Uranbindungseigenschaften [56-58] dieses aus uranhaltigem Erz herauslösen und damit mobilisieren [5]. Die Komplexierungseigenschaften der Pyoverdine hinsichtlich anderer Actinide (z.B. Np, Cm) sind bisher noch nicht erforscht.

Pyoverdine enthalten mehrere funktionelle Gruppen. Sie setzen sich aus drei Struktureinheiten zusammen: einem Chromophor vom Katechol-Typ ((1S)-5-amino-2,3-dihydro-8,9-dihydroxy-1H-pyrimido-[1,2-a]chinolin-1-Carboxylsäure), einer über die Aminogruppe des

Chromophors angebundene Seitenkette (Dicarboxylsäure) und einer Peptidkette mit 6 bis 12 Aminosäuren, die über ihre N-terminale α -Aminogruppe an der Carboxylgruppe des Chromophors lokalisiert ist [3, 4, 58, 59]. In Abhängigkeit des produzierenden Stammes kann die Zusammensetzung der Peptidkette sehr stark variieren. Zurzeit sind ungefähr 50 unterschiedliche Pyoverdine bekannt [4].

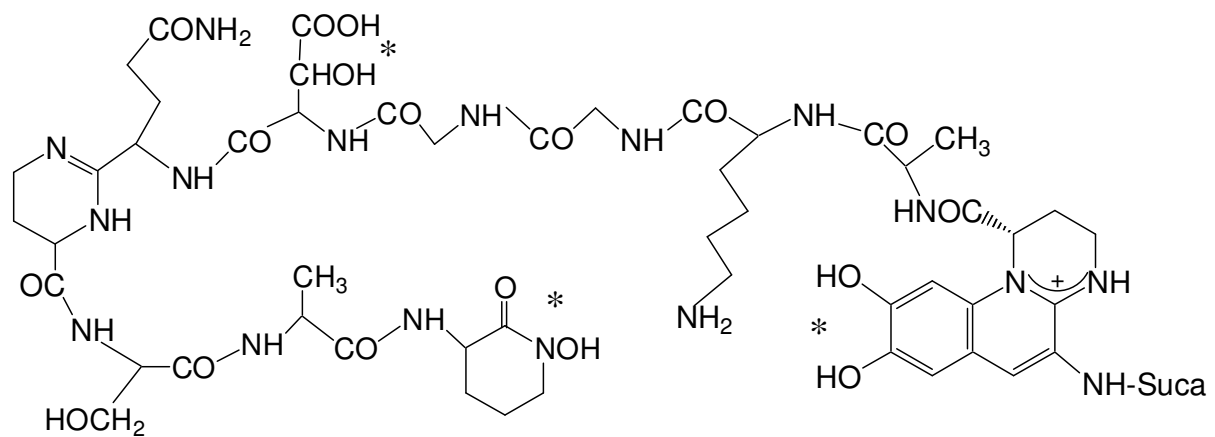


Abbildung 2.3.1 Strukturmodell eines von *Pseudomonas fluorescens* gebildeten Pyoverdins mit einer Succinamid-Seitenkette (Suca). Mögliche Komplexierungsstellen sind mit einem Stern gekennzeichnet [59].

Für die Metallbindung der Pyoverdine sind die Katecholgruppe des Chromophors und die funktionellen Gruppen der Peptidkette (Hydroxamsäuregruppen oder die α -Hydroxysäurereste) verantwortlich [3, 4].

Die Komplexbildung von Siderophoren mit Actiniden wurde bisher nur von wenigen Gruppen untersucht.

Ein natürliches und kommerziell erhältliches Siderophor vom Hydroxamattyp ist das Desferrioxamin B. Die Wechselwirkung dieses linearen Siderophors mit Actiniden wie U(VI), Pu(IV) und Th(IV) wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. Eine ausführliche Zusammenstellung der Untersuchungen ist in Kapitel 2.4.4 zu finden.

Bouby et al. [56, 57] untersuchten die Komplexbildung von Th(IV) und U(VI) mit dem Siderophor Pyoverdin A (extrahiert von *Pseudomonas aeruginosa*). Sie beobachteten eine Komplexbildung des Pyoverdins mit den Actiniden unter Freisetzung von zwei Wasserstoffionen.

Die Komplexbildung von Cm(III) mit Pyoverdinen von *Pseudomonas fluorescens* wurde von Moll et al. [59] untersucht. Drei verschiedene Cm(III)-Pyoverdin-Spezies mit Bildungskonstanten von 19.3 bis 32.5 konnten identifiziert werden und zeigen die einzigartigen Komplexbildungseigenschaften von Siderophoren des Pyoverdin-Typs.

Zur Komplexbildung von Pyoverdinen mit Np(V) liegen noch keine Literaturdaten vor.

2.4 Modelle für die Funktionalitäten der Pyoverdine

In diesem Kapitel werden die Modellliganden für die Funktionalitäten der aus *Pseudomonas fluorescens* isolierten Pyoverdine, die Katecholfunktionalität und die Hydroxamsäuregruppen der Peptidkette, näher behandelt. Zu jedem Modellligand ist die Struktur sowie eine Literaturzusammenstellung der Säuredissoziationskonstanten pK_S und der bereits bestimmten Komplexbildungskonstanten $\log \beta_{pqr}$ dargestellt. Dabei werden die Komplexe in der Stöchiometrie $M_pL_qH_r$ angegeben, wobei p die Anzahl der Metallatome, q die Anzahl der Ligandmoleküle und r die Anzahl der Wasserstoffatome angibt.

2.4.1 Salicylhydroxamsäure (SHA)

Die Salicylhydroxamsäure (2-Hydroxybenzohydroxamsäure) steht im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit. Salicylhydroxamsäure ist ein Modellligand für die Hydroxamsäurefunktion der Pyoverdine.

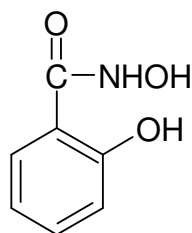


Abbildung 2.4.1 Salicylhydroxamsäure

Die Funktionalität wird durch zwei acide Gruppen, die Hydroxamat-Gruppe und die phenolische Hydroxidgruppe dargestellt. In Tabelle 2.4.1 sind die aus der Literatur bekannten Dissoziationskonstanten zusammengefasst.

Tabelle 2.4.1 Dissoziationskonstanten $pK_{1/2}$ von Salicylhydroxamsäure.

Referenz	$pK_{1/2}$	Methode	I [M]	Medium	T [°C]
Dutt [60]	7.46 9.61	Potentiometrie	0.1	NaClO ₄	30 ± 0.5
Khairy [61]	7.34 ± 0.01 9.68 ± 0.01	Potentiometrie	0.1	NaNO ₃	25 ± 0.1
Khalil [62]	7.40 ± 0.02 9.78 ± 0.01	Potentiometrie	0.1	NaNO ₃	25

Referenz	pK _{1/2}	Methode	I [M]	Medium	T [°C]
O'Brien [63]	7.40 ± 0.02	Potentiometrie	0.2	KCl	25 ± 0.1
	9.81 ± 0.04				
Leporati [64]	7.369 ± 0.004	Potentiometrie	0.5	KCl	25
	9.722 ± 0.003				

Die Komplexierung von Salicylhydroxamsäure mit Actiniden insbesondere mit Ordnungszahlen größer 92 ist bisher nicht untersucht. In Tabelle 2.4.2 sind die aus der Literatur bekannten Komplexbildungskonstanten zusammengefasst. Als Vergleich sind auch Konstanten mit anderen Metallen aufgenommen. Besonders interessant ist dabei Eisen(III), da dessen Verhältnis von Ladung zu Radius mit dem der Actiniden vergleichbar ist und die verwendeten Liganden Modelle für eisenbindende Siderophore sind.

Tabelle 2.4.2 Komplexbildungskonstanten log β von Salicylhydroxamsäure.

Ref.	M	Komplex M _p L _q H _r		log β	Meth.	I [M]	Md.	T [°C]
		<i>p</i>	<i>q</i>					
Khairy [61]	U(VI)	110	UO ₂ [OC ₆ H ₄ CONHO]	11.93 ± 0.03	PT	0.1	NaNO ₃	25
		120	UO ₂ [OC ₆ H ₄ CONHO] ₂ ²⁻	17.78 ± 0.06				
Khalil [62]	U(VI)	110	UO ₂ [OC ₆ H ₄ CONHO]	11.90 ± 0.02	PT	0.1	NaNO ₃	25
		120	UO ₂ [OC ₆ H ₄ CONHO] ₂ ²⁻	21.60 ± 0.02				
Dutt [60]	U(VI)	111	UO ₂ [HOC ₆ H ₄ CONHO] ⁺	7.71	PT	0.1	NaClO ₄	30
		122	UO ₂ [HOC ₆ H ₄ CONHO] ₂	14.51				
O'Brien [63]	Fe(III)	111	Fe[HOC ₆ H ₄ CONHO] ₂ ²⁺	11.93 ± 0.02	PT	0.2	KCl	25
		122	Fe[HOC ₆ H ₄ CONHO] ₂ ⁺	22.66 ± 0.04				
Khalil [65]	Fe(III)	111	Fe[HOC ₆ H ₄ CONHO] ₂ ²⁺	14.08 ± 0.08	PT	0.1	NaNO ₃	25
		122	Fe[HOC ₆ H ₄ CONHO] ₂ ⁺	26.04 ± 0.06				
Leporati [64]	Cu(II)	110	Cu[OC ₆ H ₄ CONHO]	13.31 ± 0.03	PT	0.5	KCl	25
		120	Cu[OC ₆ H ₄ CONHO] ₂ ²⁻	25.78 ± 0.09				

Die in der Literatur mit potentiometrischer Titration bestimmten Stabilitätskonstanten und die Komplexstöchiometrie der von den verschiedenen Arbeitsgruppen identifizierten U(VI)-SHA-Komplexe unterscheiden sich stark. Khairy [61] und Khalil [62] gehen unter ihren gewählten Versuchsbedingungen im pH-Bereich 2-11 von einer Komplexbildung des U(VI) mit der vollständig deprotonierten SHA aus und ermittelten so ähnliche Stabilitätskonstanten. Dutt et

al. [60] bestimmten die U(VI)-Komplexe nur im sauren pH-Bereich von 2-4 und ermittelten so zwei Komplexe mit der einfach deprotonierten SHA. Die Stabilitätskonstanten dieser U(VI)-Komplexe unterscheiden sich aufgrund der Stöchiometrie um drei bis vier Größenordnungen von denen von Khairy [61] und Khalil [62] bestimmten Werten. Es ist daher notwendig, die Komplexbildung von SHA mit U(VI) mit anderen, z.B. spektroskopischen, Methoden zu untersuchen. Die Komplexbildung von Salicylhydroxamsäure mit Curium und Neptunium wurde bisher nicht untersucht.

Die Kenntnisse über Strukturen von Hydroxamat-Actiniden-Komplexe sind spärlich. Gez et al. [66] untersuchten die Koordination von Übergangsmetallen an Hydroxamsäuren. Die Ergebnisse ihrer Studien zur Komplexbildung von Cr(V) an SHA zeigen, dass Cr(V) über die zwei Sauerstoffatome der Hydroxamatfunktionalität an SHA bindet. Dieser Anbindungsmodus wird in der Literatur als [O,O]-Anbindung bezeichnet. Eine andere Koordinationsmöglichkeit wäre die [N,O']-Anbindung, welche über das Stickstoffatom der Hydroxamatgruppe und das Sauerstoffatom der phenolischen OH-Gruppe erfolgt. Die [O,O]-Anbindung wurde auch von Hall et al. [67] für die Komplexbildung von Pt(II) an SHA beschrieben. Kurzak et al. [68] stellen die Hydroxamsäuren als bidentate Donoren dar, welche in den meisten Fällen über die zwei Sauerstoffatome der Hydroxamsäuregruppe an Metalle binden. Vor diesem Hintergrund wird für die Komplexbildung der Actiniden an SHA die [O,O]-Anbindung als die bevorzugte zu erwarten sein.

Die Eisen(III)-Komplexe der Salicylhydroxamsäure haben etwas höhere Stabilitätskonstanten als die Komplexe mit Uran(VI), liegen aber in einer vergleichbaren Größenordnung, was das Potential der Hydroxamsäuren zeigt, Actiniden zu binden. Im Vergleich mit starken anorganischen Komplexbildnern wie Hydroxid und Carbonat, die mit Uran(VI) Komplexe mit Stabilitätskonstanten im Bereich 10^{20} bilden [20], zeigt sich, dass Salicylhydroxamsäure auch mit den Actiniden ähnlich starke Komplexe bilden wird.

2.4.2 Benzohydroxamsäure (BHA)

Die Benzohydroxamsäure ist ein weiterer Modellligand für die Hydroxamat-Gruppe der Pyoverdine. Sie besitzt im Gegensatz zu Salicylhydroxamsäure keine phenolische Hydroxyl-Gruppe.

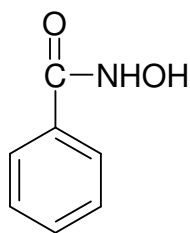


Abbildung 2.4.2 Benzohydroxamsäure

In Tabelle 2.4.3 sind die aus der Literatur bekannten Dissoziationskonstanten zusammengefasst.

Tabelle 2.4.3 Dissoziationskonstanten pK von Benzohydroxamsäure.

Referenz	pK	Methode	I [M]	Medium	T [°C]
Garcia [69]	8.78 ± 0.01	Potentiometrie	0.2		25
Schwarzenbach [70]	8.79	Potentiometrie	0.1	NaClO ₄	20
Farkas [71]	8.69 ± 0.01	Potentiometrie	0.2	KCl	25
Buglyo [72]	8.65 ± 0.01	Potentiometrie	0.2	KCl	25
Baroncelli [73]	8.97 ± 0.03	Potentiometrie	1.0	HClO ₄	25
Dutt [60]	8.43	Potentiometrie	0.1	NaClO ₄	30 ± 0.5
Khalil [62]	8.63 ± 0.03	Potentiometrie	0.1	NaNO ₃	25
Khairy [61]	8.60	Potentiometrie	0.1	NaNO ₃	25 ± 0.1
O'Brien [63]	8.71 ± 0.03	Potentiometrie	0.2	KCl	25
Ghosh [74]	8.80	Potentiometrie			

In Tabelle 2.4.4 sind die wichtigsten Komplexbildungskonstanten zusammengefasst. Als Vergleich sind auch die Konstanten mit Eisen(III) aufgenommen.

Tabelle 2.4.4 Komplexbildungskonstanten log β von Benzohydroxamsäure.

Ref.	M	Komplex M _p L _q H _r		log β	Meth.	I [M]	Md.	T [°C]
		<i>p q r</i>						
Khairy [61]	U(VI)	110	UO ₂ [C ₆ H ₄ CONHO] ⁺	7.42 ± 0.01	PT	0.1	NaNO ₃	25
		120	UO ₂ [C ₆ H ₄ CONHO] ₂	14.19 ± 0.01				
Khalil [62]	U(VI)	110	UO ₂ [C ₆ H ₄ CONHO] ⁺	7.42 ± 0.03	PT	0.1	NaNO ₃	25
		120	UO ₂ [C ₆ H ₄ CONHO] ₂	14.12 ± 0.02				

Ref.	M	Komplex $M_pL_qH_r$		log β	Meth.	I [M]	Md.	T [°C]
		<i>p q r</i>						
Dutt [60]	U(VI)	110	$UO_2[C_6H_4CONHO]^+$	9.03	PT	0.1	NaClO ₄	30
		120	$UO_2[C_6H_4CONHO]_2$	17.94				
Baroncelli [73]	U(VI)	110	$UO_2[C_6H_4CONHO]^+$	8.72	PT	0.1	HClO ₄	25
		120	$UO_2[C_6H_4CONHO]_2$	16.77				
Barocas [75]	U(IV)	110	$U[C_6H_4CONHO]^{3+}$	9.89	PT	0.1	HClO ₄	25
		120	$U[C_6H_4CONHO]_2^{2+}$	18				
		130	$U[C_6H_4CONHO]_3^+$	26.32				
		140	$U[C_6H_4CONHO]_4$	32.94				
Baroncelli [73]	Fe(III)	110	$Fe[C_6H_4CONHO]^{2+}$	12.18	PT	1.0	HClO ₄	25
O'Brien [63]	Fe(III)	110	$Fe[C_6H_4CONHO]^{2+}$	11.08 ± 0.01	PT	0.2	KCl	25
		120	$Fe[C_6H_4CONHO]_2^+$	19.90 ± 0.03				
		130	$Fe[C_6H_4CONHO]_3$	27.20 ± 0.04				
Farkas [71]	Fe(III)	110	$Fe[C_6H_4CONHO]^{2+}$	11.08 ± 0.02	PT	0.2	KCl	25
		120	$Fe[C_6H_4CONHO]_2^+$	21.20 ± 0.08				
		130	$Fe[C_6H_4CONHO]_3$	28.80 ± 0.01				
Khalil [65]	Fe(III)	110	$Fe[C_6H_4CONHO]^{2+}$	11.25 ± 0.02	PT	0.1	NaNO ₃	25
		120	$Fe[C_6H_4CONHO]_2^+$	21.60 ± 0.03				

Die von Khairy [61] und Khalil [62] mit potentiometrischer Titration unter ähnlichen Versuchsbedingungen bestimmten Stabilitätskonstanten von BHA mit U(VI) stimmen sehr gut miteinander überein. Die Stabilitätskonstanten der von Dutt et al. [60] in einem sehr engen pH-Bereich von 2 bis 3.5 und bei höherer Temperatur bestimmten U(VI)-BHA-Komplexe sind um 2-3 Größenordnungen größer als die Werte von Khairy [61] und Khalil [62], stimmen aber gut mit den von Baroncelli et al. [73] bei ähnlichen Versuchsbedingungen (pH 2-4) bestimmten Konstanten überein. Zu spektroskopischen Komplexbildungsuntersuchungen von Benzohydroxamsäure mit Uran(VI) liegen allerdings bisher keine Daten vor. Die Stabilitätskonstanten der Fe(III)-BHA-Komplexe sind größer als die mit U(VI). Mit Eisen(III) bildet BHA also stärkere Komplexe. Auch die U(IV)-Konstanten sind größer als die U(VI)-Konstanten. Die Komplexbildung mit höheren Actiniden wie Curium und Neptunium wurde bisher nicht untersucht.

Die Struktur der Actinid-BHA-Komplexe wird ähnlich der der SHA-Komplexe sein. Die Anbindung der Metalle an BHA erfolgt über die zwei Sauerstoffatome der Hydroxamsäuregruppe. Garcia et al. [69] untersuchten die Komplexierung und Struktur von verschiedenen Metall-BHA-Komplexen. Dabei beobachteten sie, dass die Wechselwirkung von BHA mit Ni(II) durch Änderungen in den Absorptionsspektren ausgedrückt wird.

2.4.3 Benzoessäure (BA)

Benzoessäure ist ein einfacher aromatischer Ligand mit einer Carboxylgruppe als Funktionalität. Sie wurde als Modellligand ausgewählt, um den Einfluss der Carboxylfunktionalitäten von Bioliganden auf die Komplexierung von Metallionen abschätzen zu können. Außerdem lässt sich aus einem Vergleich der verschiedenen Funktionalitäten (wie z.B. mit den Hydroxamsäuregruppen) die Stärke des Einflusses der einzelnen Funktionalitäten auf die Metallbindung besser beurteilen.

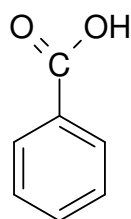


Abbildung 2.4.3 Benzoessäure

Eine ausführliche und detaillierte Literaturübersicht über Protonierungskonstanten von Benzoessäure ist in der Promotionsarbeit von D. Vulpius [76] zu finden. Aus diesem Grund wird auf eine erneute Zusammenstellung hier verzichtet.

Der von D. Vulpius auf spektroskopischem Wege bestimmte pK_S -Wert für Benzoessäure ist 4.00 ± 0.02 bei einer Ionenstärke von 0.1 M NaClO₄ (23°C). Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Literaturdaten überein und kann somit als verlässlich angenommen werden.

Die Komplexbildung von Benzoessäure mit Actiniden ist bisher wenig untersucht. In Tabelle 2.4.5 sind die Literaturdaten zur Komplexierung mit Uran und Neptunium zusammengefasst.

Tabelle 2.4.5 Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ von Benzoesäure.

Ref.	M	Komplex $M_pL_qH_r$		$\log \beta$	Meth.	I [M]	Md.	T [°C]
		<i>p q r</i>						
Vulpus [76]	U(VI)	110	$UO_2[C_6H_4COO]^+$	2.82 ± 0.08	PT	0.1	NaClO ₄	25
Bismondo [77]	U(VI)	110	$UO_2[C_6H_4COO]^+$	2.10 ± 0.04	PT	1.0	NaClO ₄	25
Rizkalla [78]	Np(V)	110	$NpO_2[C_6H_4COO]$	0.82 ± 0.02	SP	2.0	NaClO ₄	25
Stöber [79]	Np(V)	110	$NpO_2[C_6H_4COO]$	0.80 ± 0.13	SP	1.0	NaClO ₄	25

Die Stabilitätskonstanten der U(VI)-BA-Komplexe sind größer als die der Np(V)-BA-Komplexe. Np(V) bildet infolge seiner speziellen chemisch-physikalischen Eigenschaften (effektive Ladung von + 2.3) schwächere Komplexe als U(VI) mit einer effektiven Ladung von + 3.3 (siehe Kapitel 4.1.8). Dieses Verhalten ist demzufolge auch für die Komplexbildung von U(VI) und Np(V) mit den anderen Modellliganden zu erwarten.

Die Komplexbildungskonstanten von Benzoesäure mit den Actiniden sind um Größenordnungen kleiner als die Konstanten mit den Hydroxamat-Liganden SHA und BHA. Es ist also davon auszugehen, dass die Modellliganden für die Hydroxamsäurefunktionalität mit den Actiniden sehr viel stärkere Komplexe bilden als Benzoesäure.

Sowohl Vulpus [76] als auch Lam et al. [80] untersuchten die Komplexbildung und Struktur von Benzoesäure-Komplexen mit U(VI) (Vulpus) und Eu(III) (Lam). Beide beschrieben eine bidentate Koordination der Metalle über die zwei Sauerstoffatome der Carboxylgruppe der Benzoesäure.

2.4.4 Desferrioxamin B (DFO)

Desferrioxamin B ist ein natürliches, lineares Siderophor mit drei Hydroxamsäuregruppen und einer endständigen Aminogruppe als Funktionalität. Das Trihydroxamat-Siderophor DFO wird mikrobiell z.B. durch *Actinomyceten* [81] und *Pseudomonaden* [82] gebildet und ist in natürlichen Böden und Wässern in Konzentrationen von 0.01 bis 0.2 μ M [83] zu finden. *Pseudomonaden* sind ubiquitäre Mikroben, die in Böden und Grundwasser vorkommen und auch Pyoverdine produzieren (Kapitel 2.3).

Desferrioxamin B wurde als Modellligand ausgewählt, um dessen Stabilitätskonstanten und spektroskopischen Eigenschaften mit denen der Pyoverdine zu vergleichen. In beiden Fällen handelt es sich um natürliche Siderophore, die sich jedoch durch ihre Struktur stark voneinander unterscheiden. DFO besitzt eine lineare Struktur mit drei Hydroxamsäuregruppen als Funktionalität, während die Pyoverdine eine größere Struktur mit verschiedenen funktionellen Gruppen aufweisen. Ein Vergleich dieser Liganden liefert also Informationen über die Stärke des Einflusses der Hydroxamsäuregruppen auf die Komplexbildung der Pyoverdine mit den Actiniden.

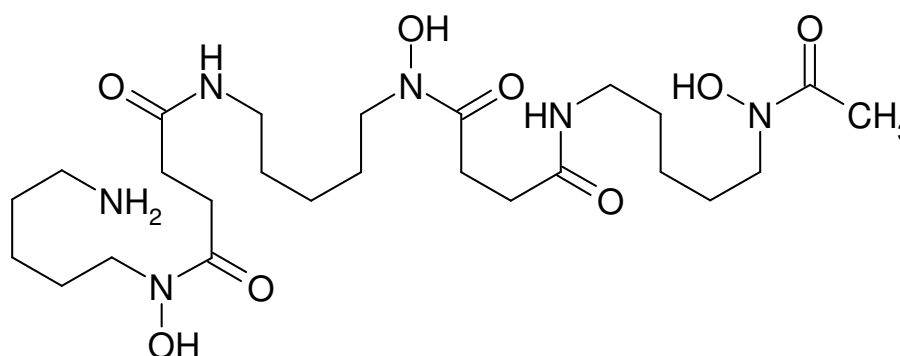


Abbildung 2.4.4 Desferrioxamin B

Eine Zusammenfassung der aus der Literatur bekannten Dissoziationskonstanten von Desferrioxamin B ist in Tabelle 2.4.6 dargestellt.

Tabelle 2.4.6 Dissoziationskonstanten von Desferrioxamin B.

Referenz	$pK_{1/2/3/4}$	Methode	I [M]	Medium	T [°C]
Farkas [84]	8.30 ± 0.01 9.00 ± 0.01 9.46 ± 0.01 10.84 ± 0.03	Potentiometrie	0.2	KCl	25
Evers [85]	8.32 ± 0.001 8.96 ± 0.001 9.55 ± 0.001 10.79 ± 0.001	Potentiometrie	0.1	KCl	20
Boukhalfa [86]	8.35 ± 0.10 8.97 ± 0.16 9.71 ± 0.16	Potentiometrie	0.1	NaNO ₃	25

Referenz	$pK_{1/2/3/4}$	Methode	I [M]	Medium	T [°C]
Schwarzenbach [70]	8.39 9.03 9.70	Potentiometrie	0.1	NaClO ₄	20

Die Komplexierung von Desferrioxamin B mit den Actiniden Uran, Thorium und Plutonium wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. In Tabelle 2.4.7 sind die Komplexbildungskonstanten zusammengefasst. Als Vergleich ist auch hier die Komplexierung mit Eisen(III) aufgenommen.

Tabelle 2.4.7 Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ von Desferrioxamin B.

Ref.	M	Komplex $M_pL_qH_r$		$\log \beta$	Meth.	I [M]	Md.	T [°C]
		<i>p q r</i>						
Mullen [87]	U(VI)	110	UO ₂ [HDFO]	17.10 ± 0.4	SPT	0.1	NaClO ₄	20
		111	UO ₂ [H ₂ DFO]	22.90 ± 0.1				
		11-1	UO ₂ [OHDFOH]	22.80 ± 0.3				
Brainard [40]	U(IV)	111	U[HDFO] ⁴⁺	18	PT			
Whisenhunt [88]	Th(IV)	110	Th[DFO] ⁺	18.9	PT	0.1	NaClO ₄	30
		111	Th[HDFO] ²⁺	26.6				
		112	Th[H ₂ DFO] ³⁺	29.3				
		113	Th[H ₃ DFO] ⁴⁺	31.1				
Jarvis [89]	Pu(IV)	111	Pu[DFO] ²⁺	30.80 ± 0.1	SP			22
Boukhalfa [86]	Pu(IV)	110	Pu[DFO] ²⁺	33.98 ± 0.50	PT	0.1	NaNO ₃	25
		111	Pu[HDFO] ³⁺	34.87 ± 0.30				
		112	Pu[H ₂ DFO] ⁴⁺	35.48 ± 0.50				
		122	Pu[HDFO] ₂ ²⁺	62.30 ± 0.19				
Farkas [84]	Fe(III)	110	Fe[DFO]	30.40 ± 0.1	PT/SPT	0.2	KCl	25
		111	Fe[HDFO] ⁺	41.01 ± 0.1				
		112	Fe[H ₂ DFO] ²⁺	42.40 ± 0.1				
Schwarzen- bach [70]	Fe(III)	111	Fe[HDFO] ⁺	39.3	PT	0.1	NaClO ₄	20
		112	Fe[H ₂ DFO] ²⁺	57.4				

Desferrioxamin B bildet mit Eisen(III) sehr starke Komplexe. Dies ist nicht verwunderlich, da es als natürliches Siderophor von Mikroorganismen gebildet wird, um Eisen(III) zu komplexieren und zum Mikroorganismus zu transportieren. Die Stabilitätskonstanten von Desferrioxamin B mit den vierwertigen Actiniden Pu(IV), Th(IV) und U(IV) sind geringer als mit Fe(III), im Vergleich zu den Konstanten der Monohydroxamsäuren aber größer. Die geringsten Stabilitätskonstanten weisen die U(VI)-DFO-Komplexe auf. Zur Komplexierung von DFO mit Cm(III) und Np(V) liegen noch keine Literaturdaten vor. Der Vergleich der Literaturdaten zeigt, dass DFO stärkere Komplexe mit Actiniden bilden wird als die Monohydroxamate SHA und BHA, was in der höheren Anzahl an funktionellen Gruppen (hier Hydroxamsäuregruppen) begründet liegt.

Die Komplexstrukturen von DFO mit Fe(III) und den Actiniden Pu(IV), Th(IV) und U(VI) sowie den Lanthaniden Eu(III), Yb(III) und La(III) wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht [40, 86, 88, 90-94]. Die Anbindung des Fe(III) erfolgt hexadentat über sechs Sauerstoffatome der drei Hydroxamsäuregruppen über den [O,O]-Anbindungsmodus. Dabei lagert sich das lineare DFO ringförmig um das zentral gebundene Fe(III)-Ion; es wird dann als Ferrioxamin B bezeichnet (siehe Abbildung 2.4.5). Bindet DFO an andere Metallionen mit anderen Koordinationszahlen als Fe(III), z.B. Pu(IV) mit einer Koordinationszahl von 8-12, bilden sich Komplexe anderer Stöchiometrie.

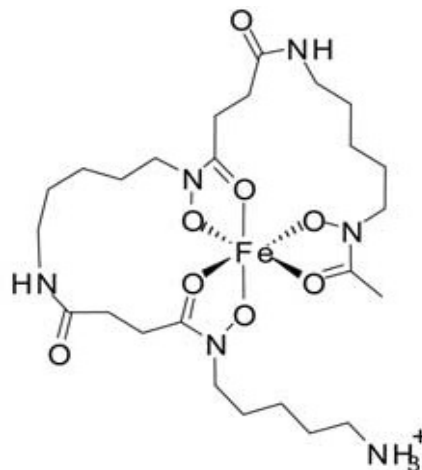


Abbildung 2.4.5 Ferrioxamin B, aus Edwards et al. [92]

2.4.5 6-Hydroxychinolin (6HQ)

6-Hydroxychinolin wurde als Modellligand für die Chromophorfunktionalität der Pyoverdine ausgewählt.

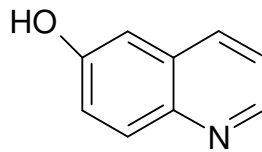


Abbildung 2.4.6 6-Hydroxychinolin

Das 6-Hydroxychinolin bildet vier Ionenarten, ein neutrales Molekül (N), das Kation (C), das Anion (A) und das Zwitterion (Z). In hydroxyllischen Lösungen coexistieren meist zwei oder mehr dieser Ionen im Gleichgewicht unter entsprechenden Bedingungen der Acidität. Dabei bestimmen die Säuredissoziationskonstanten die verschiedenen Gleichgewichte zwischen den Spezies.

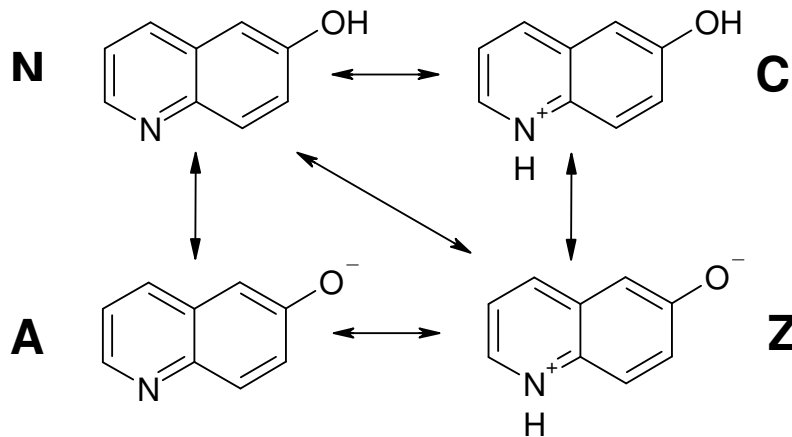


Abbildung 2.4.7 Ionenarten des 6-Hydroxychinolins.

Die pK_s -Werte [95] des Ionengleichgewichts in wässriger Lösung sind:

$N + H^+ \leftrightarrow C$	5.18
$Z + H^+ \leftrightarrow C$	7.03
$A + H^+ \leftrightarrow N$	8.87
$A + H^+ \leftrightarrow Z$	7.02
$N \leftrightarrow Z$	1.85

Bei pH-Werten kleiner 3 ist die kationische Form, bei pH-Werten größer 11 die anionische Form und um pH 7 die neutrale Form die vorherrschende Ionenart [96].

Komplexe von 6-Hydroxychinolin mit Actiniden sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.

2.4.6 2,3-Dihydroxynaphthalin (NAP)

Als weiterer Modellligand für die Chromophorfunktionalität der Pyoverdine wurde 2,3-Dihydroxynaphthalin ausgewählt.

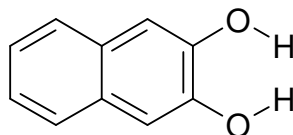


Abbildung 2.4.8 2,3-Dihydroxynaphthalin

Die Dissoziationskonstanten von 2,3-Dihydroxynaphthalin wurden bisher nur einmal von Bartusek 1967 [97] mittels potentiometrischer Titration bestimmt. Bei einer Temperatur von 20 °C und einer Ionenstärke von 0.1 M KNO₃ betragen die pK_s-Werte 8.68 und 12.50.

Komplexe von 2,3-Dihydroxynaphthalin mit Uran sind bisher nur in älteren Arbeiten von 1967 und 1972 beschrieben. Die mit potentiometrischer Titration ermittelten Stabilitätskonstanten mit Uran sind in Tabelle 2.4.8 zusammengefasst.

Tabelle 2.4.8 Komplexbildungskonstanten log β von 2,3-Dihydroxynaphthalin.

Ref.	M	Komplex M _p L _q H _r		log β	Meth.	I [M]	Md.	T [°C]
		<i>p q r</i>						
Jejurkar [98]	U(VI)	110	UO ₂ [C ₁₀ H ₆ O ₂]	15.56 ± 0.05	PT			30
		120	UO ₂ [C ₁₀ H ₆ O ₂] ₂ ²⁻	26.70 ± 0.05				
Bartusek [97]	U(VI)	110	UO ₂ [C ₁₀ H ₆ O ₂]	15.00	PT	0.1	KNO ₃	20
		120	UO ₂ [C ₁₀ H ₆ O ₂] ₂ ²⁻	25.80				

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Komplexbildung der ausgewählten Modellliganden mit U(VI) bisher nur mit potentiometrischer Titration untersucht wurde. Die aus der Literatur bekannten Daten weichen aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen teilweise stark voneinander ab. Es ist deshalb notwendig, die U(VI)-Komplexierung mit den ausgewählten Modellliganden direkt mit spektroskopischen Methoden zu untersuchen und damit zu validieren. Daten zur Komplexbildung der Modellliganden mit höheren Actiniden wie Curium und Neptunium sind fast gänzlich unbekannt. Hier besteht Forschungsbedarf. Die durchzuführenden Speziationsuntersuchungen geben erste Hinweise, welche funktionellen Gruppen der Pyoverdine eine besondere Affinität,

Actiniden zu binden, besitzen. Die erwähnten Datenlücken zu schließen, ist ein Ziel dieser Arbeit.

3 Methoden

3.1 Spektroskopie der Actiniden

Die Spektroskopie umfasst alle Methoden, bei denen die Wechselwirkungen elektromagnetischer Strahlung oder nichtelektromagnetischer Strahlung (wie z.B. Schallwellen, Ionen, Elektronen) mit Materie ausgenutzt werden.

Das gemeinsame Prinzip aller spektroskopischen Methoden, die über die verschiedenen Formen der elektromagnetischen Strahlung erfolgen, ist dabei die Überführung von Elektronen von Atomen (Valenzelektronen) oder Molekülen (Bindungselektronen) aus dem Grundzustand in einen angeregten Energiezustand durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung. Nach der Quantentheorie sind die möglichen Energieniveaus der angeregten Zustände diskret. Die Anhebung eines Atoms oder Moleküls in einen angeregten Energiezustand bezeichnet man als Absorption, die Abgabe von Energie und damit das Zurückfallen auf ein niedrigeres Energieniveau als Emission. Die Bohr'sche Beziehung, als Grundgleichung der Spektroskopie bezeichnet, beschreibt die angeregten Energiezustände auf der Grundlage des Teilchencharakters der elektromagnetischen Strahlung:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

mit E – Strahlungsenergie

h – Planck'sches Wirkungsquantum

ν – Frequenz

c – Lichtgeschwindigkeit

λ - Wellenlänge

Das elektromagnetische Spektrum erstreckt sich von den langwelligigen Funk- und Radiowellen bis hin zu den energiereichen γ -Strahlen. Tabelle 3.1.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen spektroskopischen Methoden, ihren Spektralbereich und die Art der verwendeten Anregung [99].

Tabelle 3.1.1 Übersicht über spektroskopische Methoden [99].

Spektroskopieart	Spektralbereich	Art der Anregung
γ -Strahlen-Emission	0.005 - 1.4 Å	Kern
Röntgenspektroskopie	0.1 - 100 Å	Innere Elektronen
Vakuum UV-Spektroskopie (VUV)	10 - 180 nm	Valenzelektronen

Spektroskopieart	Spektralbereich	Art der Anregung
UV-Spektroskopie (UV)	180 - 400 nm	Valenzelektronen
Sichtbare Spektroskopie (VIS)	400 - 780 nm	Valenzelektronen
Nahe Infrarot-Spektroskopie (NIR)	780 - 2500 nm	Kombinations- und Oberschwingungen von Molekülen
Infrarot-Spektroskopie (IR)	2.5 - 25 μm	Rotation und Schwingungen von Molekülen
Terahertz-Spektroskopie (THz)	100 - 1000 μm	Rotation von Molekülen
Mikrowellen-Spektroskopie	0.75 – 3.75 mm	Rotation von Molekülen
Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)	3 cm	Elektronenspin in Magnetfeld
Kernmagnetische Resonanz (NMR)	0.6 - 10 m	Kernspin in Magnetfeld

Alle Actiniden zeigen im Absorptionsspektrum schmale Banden im UV-Vis- und NIR-Bereich, die durch elektronische Übergänge in der 5f-Schale verursacht werden. Fluoreszenzeigenschaften zeigen dagegen nicht alle Actiniden, was die Anwendbarkeit der Fluoreszenzspektroskopie begrenzt. Von den in dieser Arbeit untersuchten Radionukliden weisen Uran und Curium gute Fluoreszenzeigenschaften auf [8].

In den nächsten Kapiteln werden die verschiedenen, in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Methoden detaillierter beschrieben und die spezifischen spektroskopischen Eigenschaften von Uran, Curium und Neptunium näher erläutert. Außerdem ist jeweils ein typisches Spektrum mit den charakteristischen Bandenlagen dargestellt.

3.1.1 UV-Vis Spektroskopie

Bei der UV-Vis Spektroskopie werden elektromagnetische Wellen des ultravioletten (180-400 nm) und des sichtbaren (400-780 nm) Lichts genutzt, um Valenzelektronen (bei Metallionen *d*- oder *f*-Elektronen) von Atomen anzuregen. Der Zusammenhang zwischen der dabei auftretenden Lichtabsorption und der Konzentration der absorbierenden Substanz wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$E = \varepsilon(\lambda) \cdot d \cdot c \quad (2)$$

mit E – Extinktion

$\varepsilon(\lambda)$ – molarer dekadischer Extinktionskoeffizient in $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

d – Schichtdicke der Küvette in cm

c – Konzentration in mol L^{-1}

Ein Nachteil der UV-Vis Spektroskopie ist die Überlagerung von Einzelspektren bei mehreren im gleichen Wellenlängenbereich absorbierenden Spezies in einer Lösung. Dieses Mehrkomponentenspektrum ist oft nicht eindeutig zerlegbar. Ein weiteres Problem kann ein zu geringes Messsignal sein, wenn die absorbierende Spezies einen geringen Extinktionskoeffizienten aufweist oder in zu niedriger Konzentration vorliegt (Grenzen für Speziationsuntersuchungen: UO_2^{2+} $1 \cdot 10^{-3}$ M, NpO_2^+ $5 \cdot 10^{-5}$ M).

Absorptionsspektren von U(VI), Np(V), Cm(III)

Actinidionen weisen im UV-Vis-Spektrum charakteristische Absorptionsbanden auf. Das Absorptionsspektrum von UO_2^{2+} ist durch Banden im Wellenlängenbereich von 370 bis 520 nm charakterisiert. Die fünf Hauptpeaks liegen bei 391, 402, 414, 427 und 439 nm (Abbildung 3.1.1 A). Der molare Extinktionskoeffizient ϵ des Hauptmaximums bei 414 nm beträgt $9.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [100].

Das Neptunyl-Ion NpO_2^+ (Abbildung 3.1.1 B) besitzt eine charakteristische Bande bei 980 nm mit einem Extinktionskoeffizienten ϵ von $395 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [20].

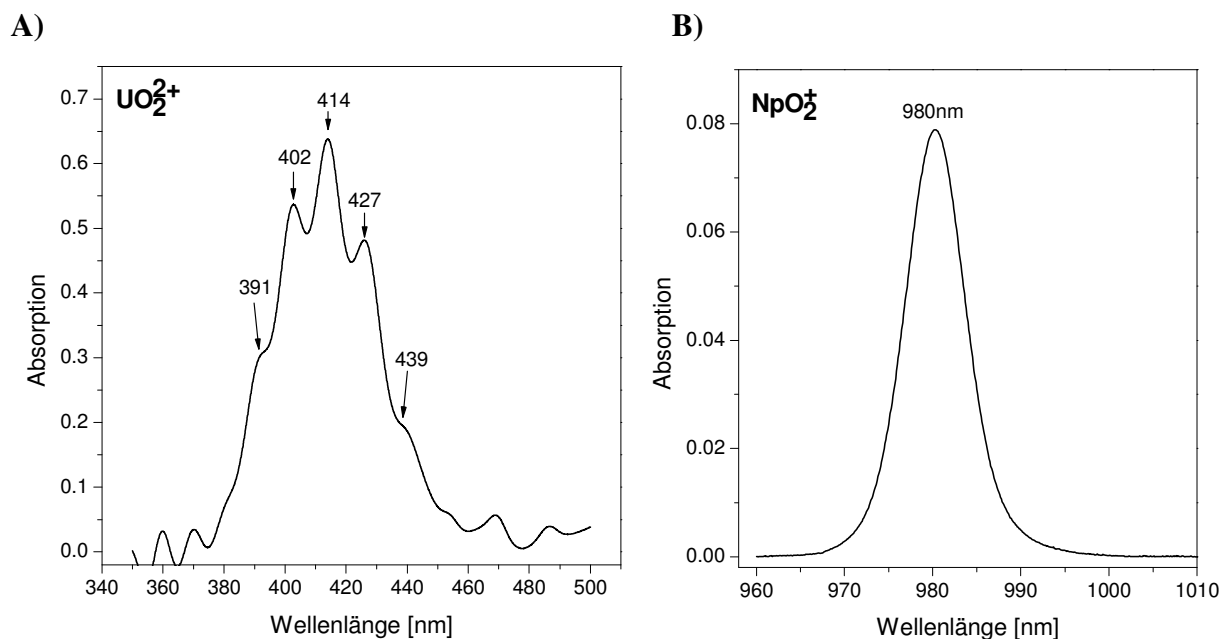


Abbildung 3.1.1 A) UV-Vis Spektrum von 0.1 M UO_2^{2+} bei pH 0.8 und einer Ionenstärke von 0.1 M NaClO_4 , B) UV-Vis Spektrum von $1.94 \cdot 10^{-4} \text{ M NpO}_2^+$ bei pH 3 und einer Ionenstärke von 0.1 M NaClO_4 .

Aufgrund der Bildung von Zersetzungsprodukten der Lösung durch die α -Strahlung des Cm(III) in dem für UV-Vis Messungen notwendigen höheren Konzentrationsbereich gibt es nur wenige Angaben zum Absorptionsspektrum von Cm(III). Carnall et al. [101, 102] bestimmten 1958/1959 in 1 M Perchlorsäurelösung drei Banden bei 375.4 nm , 381.1 nm und

396.4 nm mit Extinktionskoeffizienten ϵ von 28.9, 32.7 und 55.2 L mol⁻¹ cm⁻¹ (Abbildung 3.1.2). Aufgrund des erwähnten Problems und aus Gründen des Strahlenschutzes wurde die UV-Vis Spektroskopie nicht zur Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) verwendet.

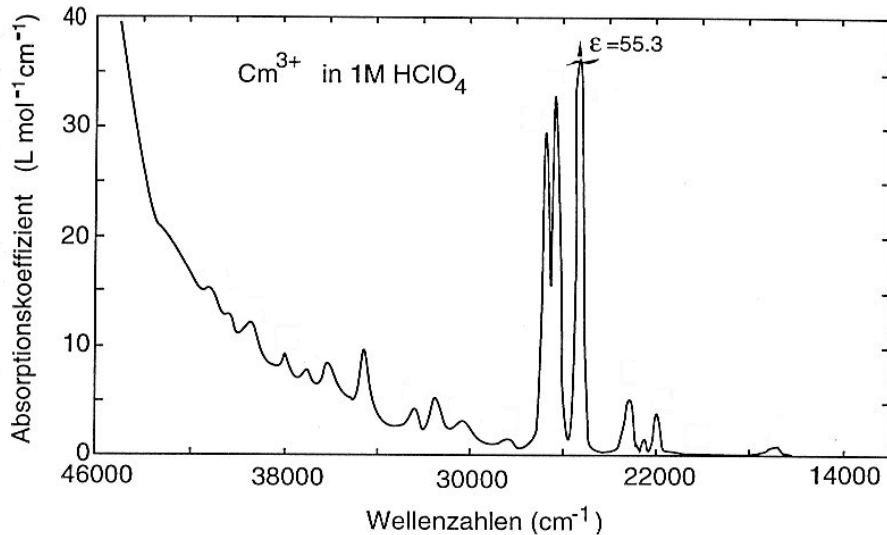


Abbildung 3.1.2 Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1.0 M HClO₄ (nach Carnall et al. [103]).

3.1.2 Methoden der laserinduzierten Spektroskopie

Die Methoden der laserinduzierten Spektroskopie kann man allgemein in drei Arten einteilen:

- zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) / zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie mit ultrakurzen Pulsen (fs-TRLFS)
- laserinduzierte photoakustische Spektroskopie (LIPAS)
- laserinduzierte Breakdown Spektroskopie (LIBD/LIBS)

Im Weiteren wird auf die Prinzipien der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten TRLFS und fs-TRLFS näher eingegangen. In Kapitel 3.1.2.3 wird kurz die Methode der photoakustischen Spektroskopie vorgestellt, auf die LIBD wird aufgrund ihrer speziellen Anwendung in kolloidalen Systemen nicht eingegangen.

3.1.2.1 Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Die Fluoreszenzspektroskopie ist eine emissionsspektroskopische Methode, die auf der Abgabe von Lumineszenz (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) durch angeregte Atome oder Moleküle beruht. Dabei werden Elektronen von Atomen oder Molekülen durch Absorption von Strahlung angeregt, was zum Übergang des Elektrons vom Grundzustand S₀ in ein

energetisch höher gelegenes Orbital führt. Durch verschiedene Elektronen-, Schwingungs- und Rotationszustände kann das Elektron eine große Anzahl verschiedener Energiezustände einnehmen. Die Übergänge zwischen den Energiezuständen werden als photophysikalische Primärprozesse bezeichnet und mit Hilfe so genannter Jablonski-Termschemata dargestellt (Abbildung 3.1.3). In Abbildung 3.1.3 sind die elektronischen Zustände S_0 , S_1 und T_1 als fette Linien und die vibratorischen Niveaus (Schwingungszustände) durch feinere Linien dargestellt. Die Elektronen in den Singulettzuständen haben antiparallelen Spin, die Elektronen in den Triplettzuständen parallelen.

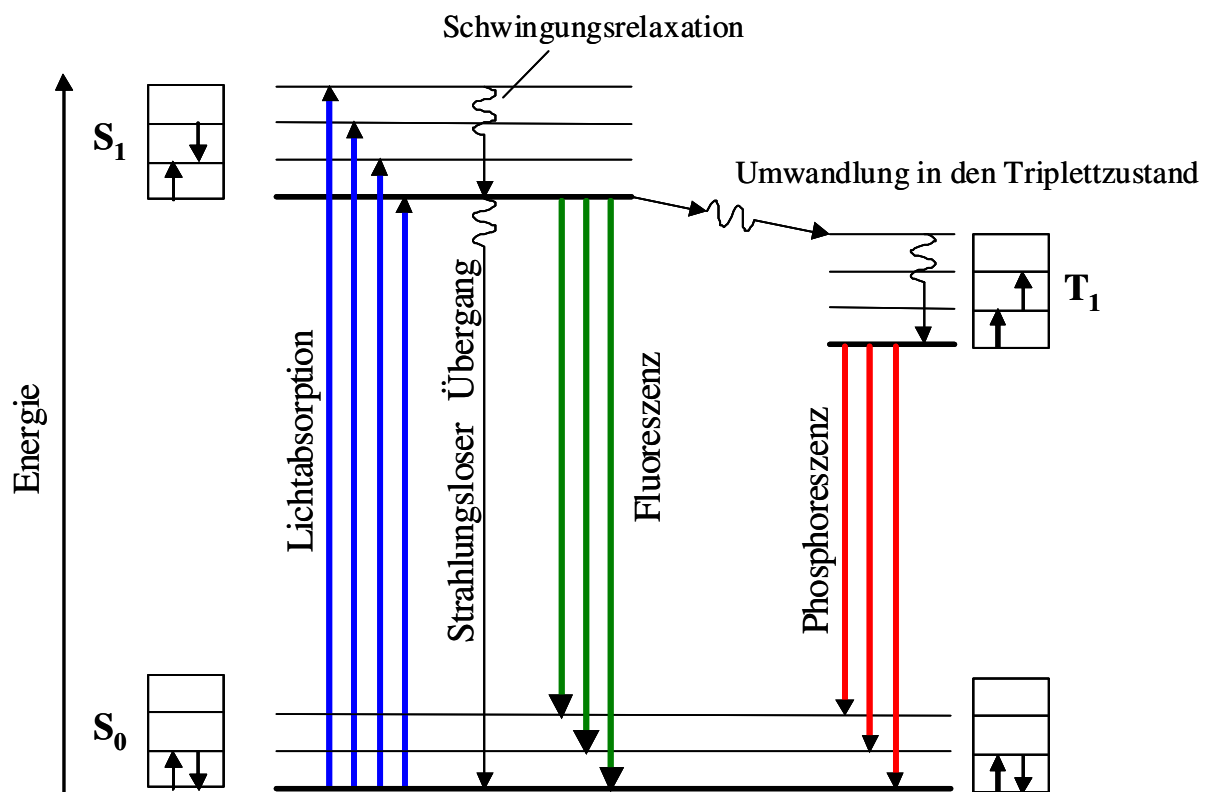


Abbildung 3.1.3 Jablonski-Termschema für die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzstrahlung (S_0 – Grundzustand, S_1 – erster angeregter Singulettzustand, T_1 – Triplettzustand).

Werden Moleküle durch Strahlungsabsorption angeregt, erreichen sie einen höheren Schwingungszustand als den Grundzustand des ersten angeregten Singulettzustandes. Zur Rückkehr des Moleküls vom angeregten Zustand in den Grundzustand gibt es mehrere Möglichkeiten. Prinzipiell unterscheidet man dabei in strahlungslose Übergänge und Desaktivierung durch Strahlung.

Die strahlungslose Energieabgabe kann ohne oder mit Änderung des Elektronenzustandes erfolgen. Eine Desaktivierung ohne Änderung des Elektronenzustandes ist durch

Schwingungsrelaxation oder thermische Equilibrierung durch Kollision mit anderen Atomen und Molekülen möglich. Dabei wird der Grundzustand des ersten angeregten Singulettzustandes S_1 erreicht und nachfolgende Emissionsvorgänge vom niedrigsten Schwingungszustand aus betrachtet. Strahlungslose Übergänge mit Änderung des Elektronenzustandes können in Form von interner und externer Konversion auftreten.

Eine Desaktivierung durch Emission von Strahlung erfolgt durch Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Bei der Emission von Fluoreszenzstrahlung wird die Energie in Form eines Photons emittiert und so das Atom vom S_1 in den S_0 -Zustand relaxiert. Die Lebensdauer dieser Übergänge liegt bei 10^{-9} bis 10^{-7} s, die Fluoreszenz tritt nur während der Anregung eines Moleküls auf. Aufgrund der strahlungslosen Energieverluste im angeregten Zustand ist das emittierte Fluoreszenzspektrum im Vergleich zum Absorptionsspektrum in den höheren Wellenlängenbereich verschoben (Stokessche Verschiebung) (Abbildung 3.1.4). Eine Umwandlung in den Triplettzustand mit anschließender Desaktivierung von T_1 zu S_0 wird als Phosphoreszenzstrahlung bezeichnet. Die Lebensdauer solcher phosphoreszierender Übergänge beträgt 10^{-3} bis 10 s.

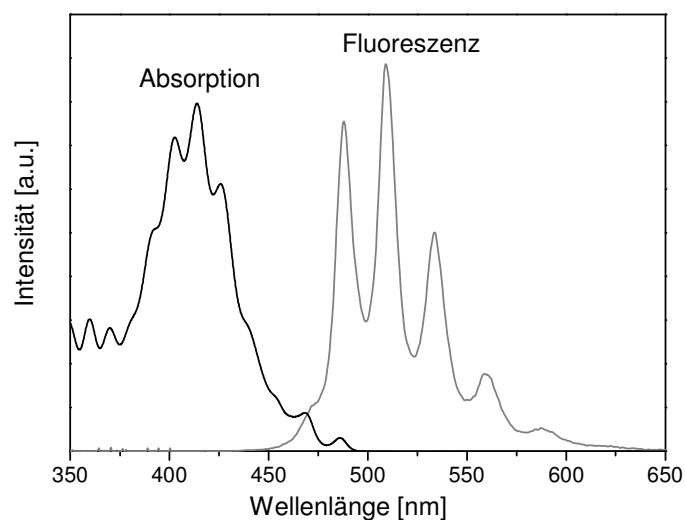


Abbildung 3.1.4 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Uranylperchlorat ($\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$).

Eine spezielle Methode der Fluoreszenzspektroskopie ist die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (engl. time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy, TRLFS).

Zur Anregung der Fluoreszenz bei der TRLFS kommen durchstimmbare schmalbandige Laser (meist Feststofflaser, aber auch Farbstofflaser, Gaslaser) zum Einsatz. Diese eignen sich besonders gut für spektroskopische Untersuchungen, da sie eine hohe Monochromasie, extrem schmale Linienbreiten, eine hohe spektrale Leistungsdichte sowie eine Kohärenz der

Strahlung aufweisen. Außerdem bieten sie die Möglichkeit, extrem kurze Anregungspulse zu erzeugen, mit Hilfe derer die nachfolgenden Fluoreszenzabklingprozesse mit hoher zeitlicher Auflösung gemessen werden können [99, 104].

Die TRLFS weist gegenüber der statischen Fluoreszenzspektroskopie einige Vorteile auf:

- geringe Nachweisgrenzen ($c < 10^{-7}$ M für das freie Uranylion, da dieses eine sehr gute Fluoreszenzausbeute besitzt)
- Analyse von Mehrkomponentensystemen (Unterschiedliche Spezies besitzen je ein charakteristisches Fluoreszenzspektrum und eine charakteristische Fluoreszenzlebensdauer. Somit kann aus einem zeitaufgelösten Summenspektrum die Anzahl der fluoreszierenden Spezies und ihre Konzentration ermittelt werden.)
- Unterscheidung von statischer und dynamischer Fluoreszenzlöschung anhand von Änderungen der Fluoreszenzintensitäten und Lebensdauern (Quenchprozesse, siehe Kapitel 3.1.3.2)
- Identifizierung ultraschneller Reaktionen im angeregten Zustand

Man kann bezüglich des fluoreszierenden Stoffes in Metall- und Ligandfluoreszenz differenzieren. Sie unterscheiden sich unter anderem in den zu erwartenden Lebensdauern. Während die Fluoreszenzlebensdauer von Metallen wie z.B. UO_2^{2+} im Mikrosekundenbereich liegt, ist die von organischen Verbindungen im Piko- bis unteren Nanosekundenbereich zu finden. Da die Pulsdauer des Lasers eine Größenordnung unterhalb der Fluoreszenzlebensdauer des anzuregenden Stoffes liegen sollte, kann man die Fluoreszenz von Metallen mit der klassischen TRLFS mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich und die Fluoreszenz von organischen Verbindungen mit der fs-TRLFS (Femtosekunden-TRLFS oder TRLFS mit ultrakurzen Pulsen) untersuchen. In beiden Fällen wird die Fluoreszenz bei einer feststehenden Wellenlänge angeregt und über einen Spektrographen rechtwinklig zur Probe detektiert.

Fluoreszenzeigenschaften von U(VI) und Cm(III)

U(VI) und Cm(III) zeigen sehr gute Fluoreszenzeigenschaften. Sie weisen eine charakteristische langlebige Lumineszenz auf, die durch die Koordination von Liganden stark beeinflusst wird (Peakverschiebung, Intensitätszunahme, Quenching, Änderung der Lebensdauer). Dadurch lässt sich die Komplexbildung der beiden Actiniden mit TRLFS gut untersuchen.

In Abbildung 3.1.5 ist ein zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum des UO_2^{2+} -Ions bei pH 2 zu sehen. Bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm weist das Spektrum sechs

charakteristische Emissionsmaxima bei 473, 488, 509, 534, 560 und 588 nm auf. Das freie Uranylion besitzt eine Fluoreszenzlebensdauer von 1.9 μs [105].

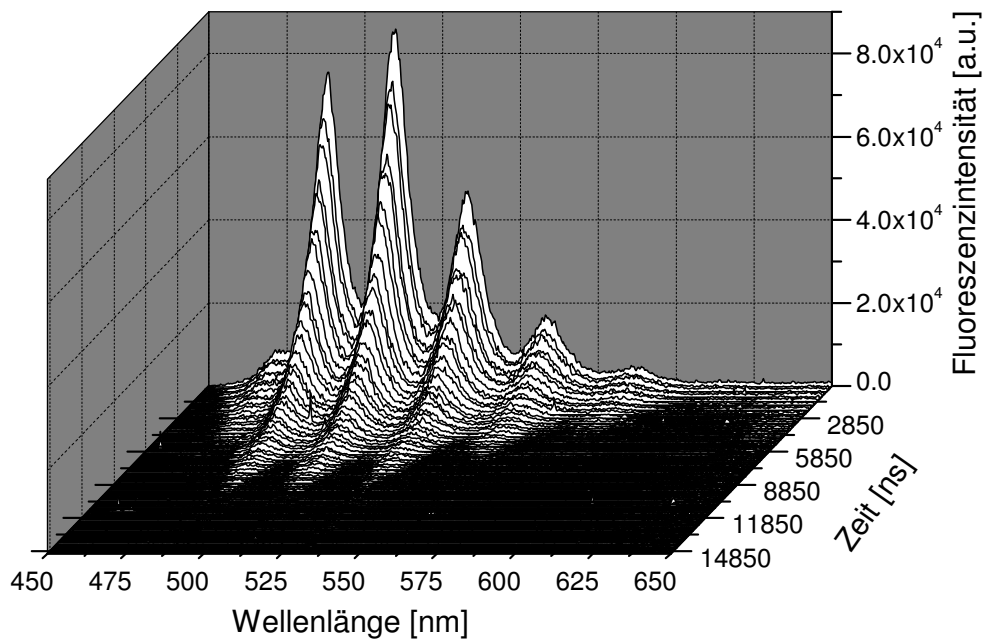


Abbildung 3.1.5 Zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum von $5 \cdot 10^{-5}$ M UO_2^{2+} in 0.1 M HClO_4 , pH 2.

Abbildung 3.1.6 zeigt ein zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum des Cm^{3+} -Aquoions bei pH 2.98. Bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm hat das Cm(III)-Ion in wässriger Lösung ein charakteristisches Peakmaximum bei 593.8 nm und eine Lebensdauer von 68 μs [26].

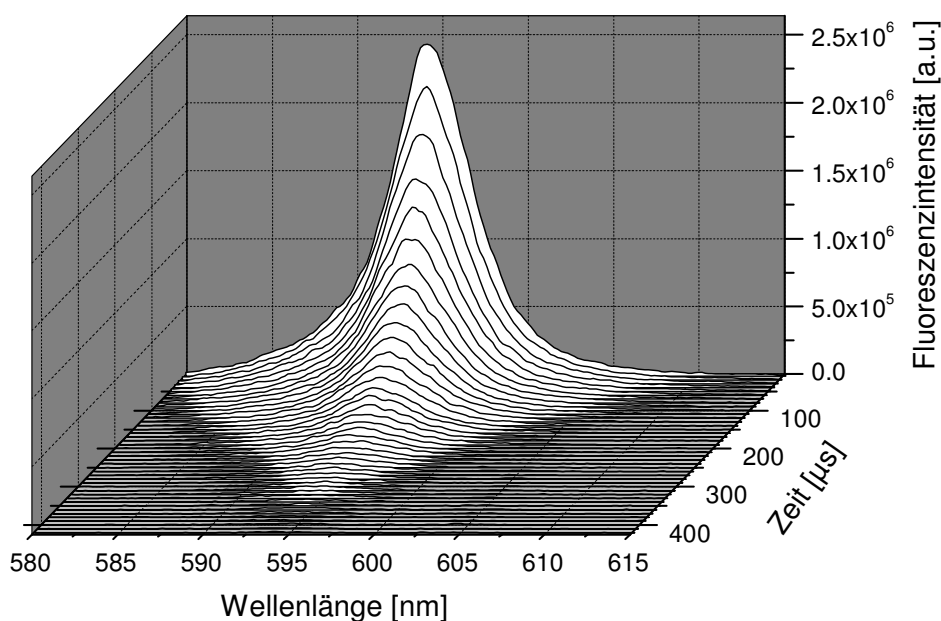


Abbildung 3.1.6 Zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm^{3+} in 0.1 M HClO_4 , pH 2.98.

Die Fluoreszenz von Neptunium in Lösung wurde bisher nur von Talbot-Eeckelaers et al. [106] an Np(VI)-Spezies in deuterierter Lösung (D_2O) gezeigt. In Lösungen mit mehr als 15% H_2O -Anteil konnte aufgrund des Quenchens von H_2O keine Lumineszenz mehr detektiert werden. Bei einer Anregung von 337 nm konnten für das Neptunyl(VI)-Ion zwei Banden bei 1490 und 1580 nm beobachtet werden. Die Lumineszenzlebensdauer des Np(VI)-Ions ist sehr kurz (unter 10 ns).

Aufgrund der sehr geringen Fluoreszenzeigenschaften von Np (die für das in dieser Arbeit verwendete Np(V) auch noch nicht beobachtet wurden), wurden die spektroskopischen Komplexbildungsuntersuchungen mit dem Neptunyl-Ion NpO_2^+ nur mit UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt.

3.1.2.2 *TRLFS mit ultrakurzen Pulsen (fs-TRFLS)*

Die fs-TRLFS ist eine spezielle Methode der TRLFS. Sie wird zur Untersuchung von Komplexen von nicht fluoreszierenden Metallen (z.B. Np, Pu) mit fluoreszierenden organischen Verbindungen eingesetzt. Die Fluoreszenz solcher organischen Verbindungen wird meist durch delokalisierte π -Elektronen hervorgerufen, die Lebensdauer liegt im Piko- bis unteren Nanosekundenbereich. Die Anregung solcher Systeme erfolgt mit einem Ultrakurzzeit-Laserfluoreszenzspektrometer, welches Laserpulse im Femtosekundenbereich erzeugt.

3.1.2.3 *Laserinduzierte Photoakustikspektroskopie (LIPAS)*

Die laserinduzierte photoakustische Spektroskopie macht sich das Phänomen der strahlungslosen Übergänge (siehe Jablonski-Termschema Abbildung 3.1.3) zu Nutze. Dabei wird die überschüssige Energie durch Schwingungen und Stöße mit anderen Atomen und Molekülen abgeführt, um ein thermisches Gleichgewicht zu erreichen. Diese thermische Equilibrierung führt zu einer Erwärmung des Mediums und damit zu einer Volumenänderung. Wird nun eine Probe mit monochromatischem Licht angeregt, entstehen phasenverschoben Druckschwankungen, dessen Folge Schallwellen sind, die dann mit einem Mikrofon registriert werden können. Die Intensität der Schallwellen hängt von der Anzahl der Moleküle ab, die strahlungslos desaktivieren [104]. Die Sensitivität der Methode wird also direkt vom Extinktionskoeffizienten des untersuchten Moleküls bestimmt. Die Entwicklung von durchstimmbaren Feststofflasern in den letzten 15 Jahren hat zu einer vermehrten Anwendung von LIPAS, vor allem zur Untersuchung von Actiniden, geführt [18].

3.1.3 Bestimmung von Stabilitätskonstanten aus spektroskopischen Messungen

3.1.3.1 SPECFIT

SPECFIT [107] ist ein Faktoranalyseprogramm zum Fitten einer Vielzahl von unterschiedlichen Komplexspektren mit mehreren Komponenten, zur Berechnung von Protonierungs- und Stabilitätskonstanten und zur Berechnung von Einzelkomponentenspektren. Eingabeparameter für das Programm sind neben den mit einem physiko-chemischen Parameter variierten Spektren die Konzentrationen und Säuredissoziationskonstanten der an der Reaktion beteiligten Stoffe und der pH-Wert jeder Probe. Außerdem ist es möglich, genau definierte und bekannte Spektren als Ausgangspunkt für den Fit vorzugeben. Der Fit wird über die Chi-Quadrat-Minimierung unter Verwendung von einem von fünf verschiedenen Algorithmen (z.B. Marquardt, Gridfit, Alternate) durchgeführt.

Die Faktorenanalyse ist ein datenreduzierendes Verfahren, das dazu dient, aus empirischen Beobachtungen verschiedener Variablen auf zugrunde liegende latente Variablen (Faktoren) zu schließen. Das Faktoranalyseprogramm SPECFIT arbeitet auf der Grundlage der Hauptkomponentenanalyse, bei der eine Eigenwertzerlegung (Single Value Decomposition – SVD) durchgeführt wird und dem anschließenden Globalfit. Die Matrix der Originaldaten Y wird bei der Eigenwertzerlegung in ein Produkt aus drei Matrizen U , S , V zerlegt. Die Eigenvektoren der Eigenwertzerlegung bestehen aus:

- a) der Matrix U ($N_m \times N_e$) der Konzentrationseigenvektoren
- b) der Matrix V ($N_e \times N_w$) der Spektroskopieeigenvektoren
- c) dem Vektor S (N_e) der Eigenwerte (gewichtet)

mit N_m – Anzahl der Messungen (Scans), N_w – Anzahl der Wellenlängen in den Scans und N_e – Anzahl der signifikanten Eigenvektoren.

Die aus der Eigenwertzerlegung resultierenden Faktorenfiles entsprechen der Eigenvektordarstellung der originalen Daten. Das Matrix-Produkt $Y' = U \times S \times V$ stellt die beste Schätzung der originalen Daten nach der Methode der kleinsten Quadrate dar.

Die Hauptkomponentenanalyse liefert eine Anzahl von Eigenvektoren n (äquivalent zur Anzahl der differenzierbaren Spezies), die als Basis für den Fit dienen. Unter Berücksichtigung der Beziehungen zwischen den Konzentrationen der verschiedenen Spezies analog der Gleichgewichte und des vorgegebenen Fit-Modells berechnet das Programm über den Globalfit die Stabilitätskonstanten und die Spektren der einzelnen Spezies. SPECFIT stellt sowohl die Eigenvektoren als auch die Differenz zwischen den originalen Scans und den

Faktorenfiles graphisch dar. Die Qualität des Fits mit Hilfe der Eigenwertzerlegung lässt sich an dieser Differenz, also dem Rauschen, abschätzen [108-112].

3.1.3.2 Slope-Analyse

Die Slope-Analyse ist eine Methode, um die Stöchiometrie von chemischen Komplexbildungsreaktionen zu bestimmen und die Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe zu berechnen. Sie beruht auf der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und kann eingesetzt werden, wenn sich nur ein Komplex bildet. Bei der spektroskopischen Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen können in den Spektren prinzipiell zwei verschiedene Phänomene beobachtet werden:

- Bandenverschiebung und Intensitätszunahme im Vergleich zum reinen Metall- oder Ligandspektrum
- Fluoreszenzlöschung (Quenching), d.h. die Verminderung der Fluoreszenzintensität eines Stoffes durch Zugabe einer weiteren Substanz. Der gebildete Komplex emittiert keine Fluoreszenzstrahlung.

Die Slope-Analyse zur Bestimmung von Komplexbildungsreaktionen kann bei beiden Fällen angewendet werden. Da sie in dieser Arbeit aber nur auf den speziellen Fall der Fluoreszenzlöschung angewendet wurde, wird im Weiteren (nach einem kurzen Überblick über das Quenching) lediglich die Vorgehensweise der Slope-Analyse bei Fluoreszenzlöschung beschrieben.

Die Fluoreszenzlöschung kann man allgemein in statisches und dynamisches Quenchen unterteilen. Beim statischen Quenchen werden Moleküle des fluoreszierenden Stoffes durch Komplexierung mit einem quenchenden Stoff fluoreszenzunfähig. Dadurch nimmt die Fluoreszenzintensität ab, das Lebensdauer Verhältnis bleibt jedoch konstant. Im Gegensatz dazu werden beim dynamischen Quenchen die Moleküle des fluoreszierenden Stoffes chemisch nicht verändert, es findet eine Energieübertragung von den angeregten Molekülen auf den quenchenden Stoff statt. Dabei werden die mittlere Anregungsdauer der Moleküle und die Fluoreszenzlebensdauer verringert. Treten in einem untersuchten System sowohl eine Verringerung der Fluoreszenzintensität als auch eine Verringerung der Lebensdauer auf, liegen statisches und dynamisches Quenchen gemeinsam vor.

Die fluoreszenzspektroskopische Bestimmung von Komplexbildungskonstanten beruht auf dem Prinzip der Fluoreszenzabnahme durch die Komplexbildung (statisches Quenchen). Dieser Prozess kann durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden. Liegen in einem

System sowohl statisches als auch dynamisches Quenchen vor, muss der dynamische Anteil der Fluoreszenzlöschung durch Messung der Fluoreszenzlebensdauer des fluoreszierenden Stoffes in Abhängigkeit der Konzentration des Quenchers ermittelt werden.

Die Fluoreszenzintensität ohne den Anteil des dynamischen Quenchens kann nach der Stern-Volmer-Gleichung berechnet werden [76, 113]:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} \quad (3)$$

mit I_0 – Fluoreszenzintensität ohne dynamisches Quenchen

I – Fluoreszenzintensität, verringert durch dynamisches Quenchen

τ_0 – Lebensdauer ohne dynamisches Quenchen

τ – Lebensdauer, verringert durch dynamisches Quenchen

Die allgemeine Komplexbildungsreaktion lässt sich wie folgt darstellen:



mit M – fluoreszierendes Metall

L – quencher Komplexbildungsligand

Das Massenwirkungsgesetz für die Bildung des Komplexes ML_n mit der Komplexbildungskonstante K lautet dann:

$$K = \frac{[ML_n] \cdot [H^+]^m}{[M] \cdot [LH_m]^n} \quad (4)$$

In logarithmierter Form lässt sich diese Gleichung als Geradengleichung wie folgt darstellen:

$$\log \frac{[ML_n]}{[M]} - m \cdot pH = n \cdot \log [LH_m] + \log K \quad (5)$$

Eine Auftragung des logarithmierten Konzentrationsverhältnisses von Komplex und freiem fluoreszierenden Metall über der logarithmierten Konzentration des freien Liganden ergibt eine Gerade mit dem Anstieg n (Abbildung 3.1.7). Dieser entspricht der Stöchiometrie des gebildeten Komplexes (ist $n \sim 1$ liegt eine 1:1-Komplexierung vor). Der Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse entspricht $\log K$, der Stabilitätskonstanten für die angenommene Reaktionsgleichung bei einer definierten Ionenstärke.

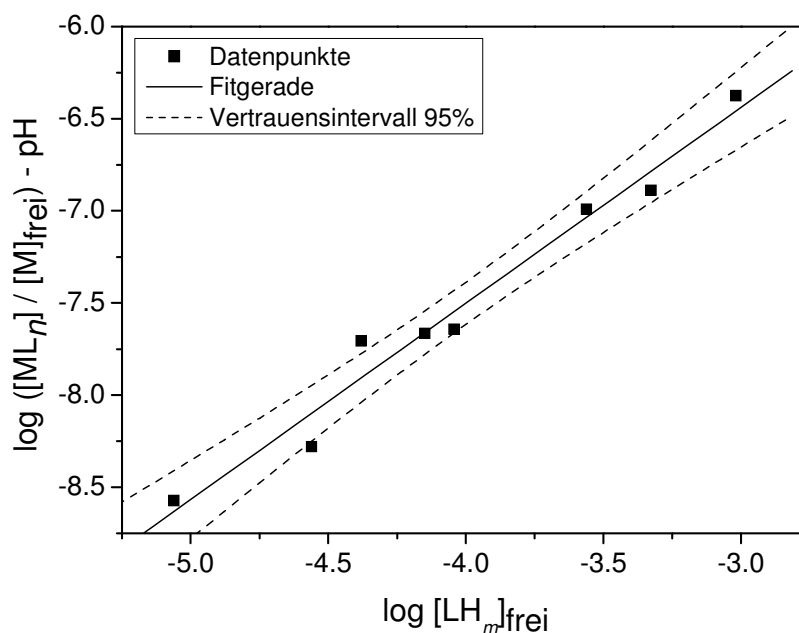


Abbildung 3.1.7 Slope-Analyse einer Komplexbildungsreaktion.

Zur Bestimmung der Bruttostabilitätskonstante $\log \beta_n$ der Gesamtreaktion bis zur Bildung des Komplexes ML_n müssen alle individuellen Stabilitätskonstanten $\log K$ der einzelnen an der Komplexbildung beteiligten Reaktionen (z.B. Protonierung/Deprotonierung des Liganden) einbezogen werden. Die Bruttostabilitätskonstante $\log \beta_n$ ist die Summe der logarithmierten individuellen Stabilitätskonstanten $\log K_1 \dots \log K_n$.

Liegen mehrere Komplexe des Typs ML_n nebeneinander vor, so kann die Slope-Analyse für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten nicht angewendet werden. Der Anstieg der Geraden gibt lediglich Hinweise auf das Vorliegen mehrerer Komplexe. In diesem Fall wurde für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten das Faktoranalyseprogramm SPECFIT eingesetzt (Kapitel 3.1.3.1).

3.2 Strukturaufklärung in Lösungen und Feststoffen

Zur Strukturaufklärung von Feststoffen oder Verbindungen in Lösungen gibt es vielfältige Möglichkeiten. Direkte und quantitative Informationen zur Molekülstruktur liefern Beugungsmethoden, wie z.B. die Röntgenbeugung (XRD), da bei diesen Methoden eine Abbildung der Struktur resultiert. Über die Darstellung der Elektronendichte erhält man die Anordnung der Atome im Kristall sowie ihre Anordnung in den Molekülen. Optimal für eine Strukturanalyse sind dabei Einkristalle, deren Kristallstrukturen direkt mit Röntgenbeugung bestimmt werden können. Mit den Beugungsmethoden lassen sich allerdings keine Aussagen

zur Molekülstruktur in Lösungen treffen, da sich die Kristallstrukturen nicht auf die anderen Phasen übertragen lassen. Außerdem ist es bei einzelnen Stoffklassen (z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe) schwer, gut ausgebildete Kristalle zur Strukturanalyse zu erhalten. Zur Strukturanalytik in Flüssigkeiten und (nicht kristallinen) Feststoffen werden daher spektroskopische Methoden (wie z.B. Infrarot-Spektroskopie, magnetische Kernresonanzspektroskopie, Röntgenabsorptionsspektroskopie u.a.) eingesetzt. Über die Abhängigkeit der Energieniveaus der Moleküle von bestimmten Bedingungen (Geometrie, Nachbaratome, Bindungsarten usw.) lassen sich damit Aussagen zur Struktur der Moleküle treffen [114].

In dieser Arbeit wurden die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), die Röntgenbeugung (XRD) und die Infrarot-Spektroskopie (IR) zur Strukturanalyse eingesetzt.

Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie kann man die Nahordnung um ein Atom elementspezifisch untersuchen. Diese Methode eignet sich sowohl für Feststoffe als auch für Flüssigkeiten. Die XAS ist damit eine der wenigen Methoden, mit der man Strukturparameter in Lösungen bestimmen kann. Mit der Röntgenbeugung lässt sich die Struktur von kondensierter Materie, insbesondere Kristallen und Quasikristallen aufklären. Die Infrarot-Spektroskopie wird zur Identifikation und Strukturaufklärung unbekannter Substanzen eingesetzt. In den folgenden drei Kapiteln werden die Prinzipien dieser drei Strukturaufklärungsmethoden genauer erläutert.

3.2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist es möglich, mit Hilfe von Röntgenstrahlen die physikalische und chemische Struktur von Molekülen auf atomarer Ebene zu untersuchen. Dazu wird eine Röntgenstrahlungsquelle mit veränderlicher Energie benötigt. Dies wird heutzutage meist durch monochromatisierte Synchrotronstrahlung (z.B. an der ESRF, Grenoble) gewährleistet. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine element-spezifische Methode, es können je nach Energie der Synchrotronstrahlungsquelle Elemente von der Ordnungszahl 13 (Al) bis 47 (Ag) sowie 51 (Sb) bis 96 (Cm) untersucht werden. Für XAS-Messungen von sehr leichten Elementen (C, O, N) wird der Monochromator durch ein Beugungsgitter ersetzt.

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie unterscheidet man zwei Messverfahren:

- XANES (engl. x-ray absorption near edge structure) liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Probe (z.B. Oxidationszustände)

- EXAFS (engl. extended x-ray absorption fine structure) gibt Auskunft über Bindungsabstände und Art und Anzahl der Nachbaratome um ein Zentralatom

Bei beiden Methoden wird die Absorption der Röntgenstrahlung im Bereich einer Absorptionskante gemessen. Die Messung des Röntgenabsorptionskoeffizienten erfolgt durch Transmissions- oder Fluoreszenzmessung (Abbildung 3.2.1). Bei der Transmissionsmessung werden mit Hilfe von Ionisationszählkammern die Intensitäten des Röntgenstrahls vor (I_0) und nach der Wechselwirkung mit der Probe (I_1) gemessen. Es wird die Absorption der Röntgenstrahlung durch die Probe bestimmt. Die Fluoreszenzmessung wird zur Messung von Proben mit geringen Konzentrationen eingesetzt. Dabei wird die durch die Probe ausgesandte Fluoreszenzintensität (I_f) im 45° Winkel gemessen. Zur Energiekalibrierung der Messung wird simultan die Röntgenabsorption einer Referenzfolie gemessen (I_2) [115-119].

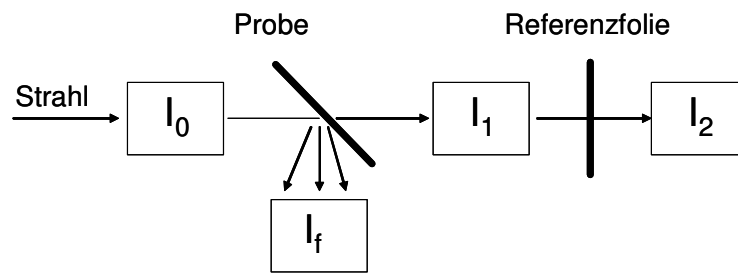


Abbildung 3.2.1 Messprinzip der Röntgenabsorptionsspektroskopie.

Die Änderung des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit der einfallenden Röntgenstrahlung wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben [120]:

$$\log \frac{I_0}{I} = \mu(E) \cdot d \quad (6)$$

- mit I_0 – Intensität des einfallenden Strahls
 I – Intensität des Strahls nach Wechselwirkung mit der Probe
 $\mu(E)$ – Absorptionskoeffizient
 d – Schichtdicke der Probe

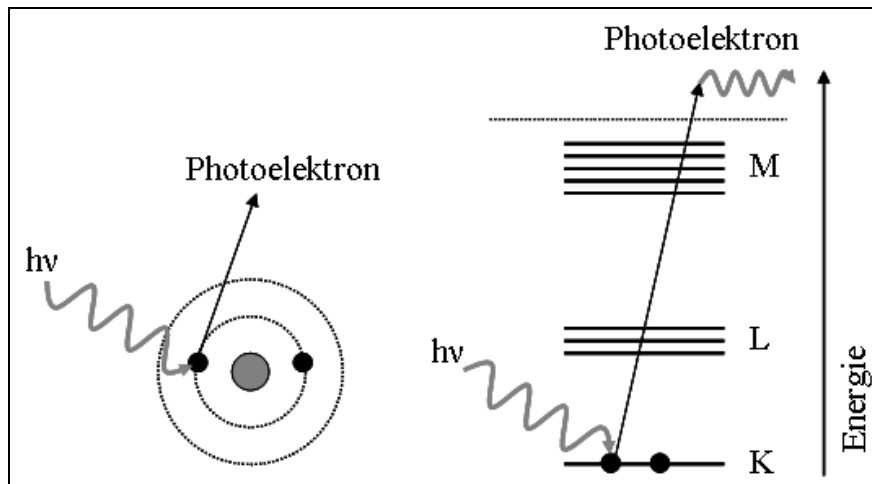


Abbildung 3.2.2 Photoelektrischer Effekt (Absorption von Röntgenstrahlung und Freisetzung eines Photoelektrons).

Der lineare Absorptionskoeffizient nimmt kontinuierlich mit zunehmender Röntgenstrahlung ab, bis die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung gleich der Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons ist. Infolge dessen wird ein Photoelektron freigesetzt (photoelektrischer Effekt, Abbildung 3.2.2) und die Absorption steigt sprunghaft an. Den dabei im Spektrum auftretenden Sprung in der Absorption nennt man Absorptionskante. Sie ist für jedes Element spezifisch und gibt in ihrem Namen die Herkunft des herausgeschlagenen Elektrons an. Für Uran liegt die L_{III} -Kante bei 17 166 eV, es wird ein 2p-Elektron freigesetzt [121].

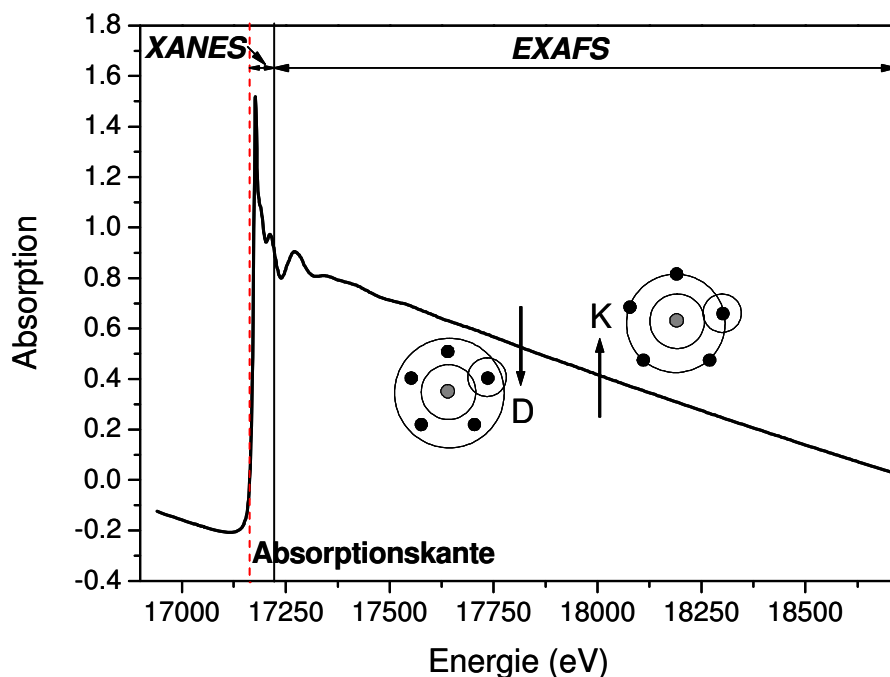


Abbildung 3.2.3 Typisches Röntgenabsorptionsspektrum des Uranylions (0,05 M UO_2^{2+} in 0,1 M $NaClO_4$ bei pH 2). Die XANES- und EXAFS-Bereiche sowie die Absorptionskante sind markiert. Die EXAFS-Oszillationen werden durch destruktive (D) und konstruktive Interferenzen (K) verursacht (Kapitel 3.2.1.2).

Das in Abbildung 3.2.3 dargestellte Absorptionsspektrum besteht aus zwei Bereichen, dem kantennahen XANES-Bereich, der sich von ca. - 10 eV (pre-edge Bereich) bis + 40 eV oberhalb der Kante erstreckt, und der darauf folgenden EXAFS-Region bis etwa 1000 eV oberhalb der Absorptionskante.

In den nächsten beiden Kapiteln wird auf die beiden röntgenabsorptionsspektroskopischen Messverfahren XANES und EXAFS genauer eingegangen, wobei der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der EXAFS-Spektroskopie lag.

3.2.1.1 XANES

Der XANES-Bereich erstreckt sich von - 10 eV (pre-edge Bereich) bis ca. + 40 eV oberhalb der Absorptionskante (Abb. 3.2.2). XANES-Spektren liefern Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Probe, also zum Beispiel über Oxidationszustände. Dies ist möglich, da die energetische Lage der Absorptionskante von der Wertigkeit des absorbierenden Atoms und der Elektronegativität der Liganden abhängig ist. XANES Spektroskopie kann bei niedrigeren Konzentrationen als EXAFS durchgeführt werden, da das Signal größer ist als bei EXAFS-Messungen. Allerdings ist XANES auch schwieriger zu interpretieren, da es zurzeit keine einfache physikalische Beschreibung von XANES gibt. XANES wird deshalb zur qualitativen Auswertung oder als fingerprint zur Identifizierung unbekannter Phasen herangezogen. Oxidationszustände können über die Höhe und Position von sog. pre-edge peaks zuverlässig bestimmt werden. Dies wurde z.B. bei der Bestimmung der Oxidationszustände von Plutonium in verschiedenen Pu-Verbindungen (z.B. Chalkogenide, Hydroxide, Chloride, Nitrate, Karbonate) [122] und in mikrobiellen Plutonium-Verbindungen [123], hergestellt durch die Wechselwirkung von Pu(IV)-Polymeren mit Mikroben, angewendet.

3.2.1.2 EXAFS

Als EXAFS-Bereich bezeichnet man den Bereich im Absorptionsspektrum oberhalb der Absorptionskante bis ca. 1000 eV. In diesem Bereich treten im Spektrum feine Oszillationen auf, sofern um die Atome eine Nahordnung besteht. Durch die Absorption der Röntgenstrahlung wird ein Photoelektron freigesetzt, welches die Überschussenergie der Röntgenstrahlung als kinetische Energie erhält und sich als Materiewelle vom Zentralatom weg in die Umgebung ausbreitet. Diese Welle trifft auf Nachbaratome in der Umgebung des absorbierenden Atoms und wird von diesen zurückgestreut. Je nach Abstand der

Nachbaratome und Wellenlänge des freigesetzten Photoelektrons kommt es bei einer Überlagerung der Wellen zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz (Abbildung 3.2.4). Diese Interferenz zwischen der ausgesandten und der zurück gestreuten Photoelektronwelle ist die Ursache für die Maxima und Minima im Spektrum (Abbildung 3.2.3). Dabei ist die Oszillationsfrequenz dem Abstand zum Rückstreuatom (Bindungslänge R) und die Oszillationsamplitude der Anzahl der Rückstreuer (Koordinationszahl N) proportional [118].

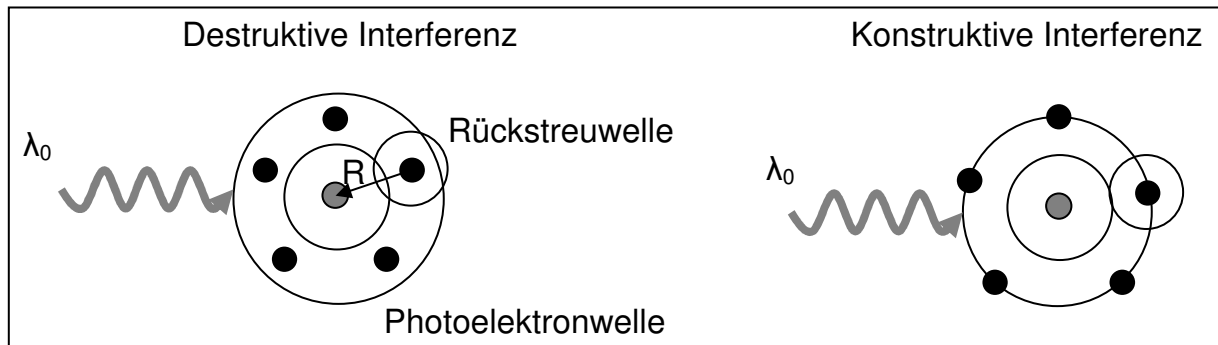


Abbildung 3.2.4 Destruktive und konstruktive Interferenz der ausgesandten und zurück gestreuten Photoelektronwellen.

Die Oszillationen oberhalb der Absorptionskante werden als Feinstruktur bezeichnet und können wie folgt mathematisch definiert werden [120]:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (7)$$

mit $\mu(E)$ – gemessener Absorptionskoeffizient

$\mu_0(E)$ – Untergrundabsorption

$\Delta\mu_0(E)$ – gemessener Sprung in der Absorption an der Absorptionskante

Da das freigesetzte Photoelektron sich wie eine Materiewelle verhält, ist es üblich, die Röntgenenergie E in den Wellenvektor des Photoelektrons k umzuwandeln. Der Wellenvektor k des Photoelektrons ergibt sich aus der Energie des Röntgenphotons und der Lage der Absorptionskante [120]:

$$k = \sqrt{\frac{2\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0)} \quad (8)$$

mit m_e – Masse des Elektrons

E – Energie des Röntgenphotons

E_0 – Energie der Absorptionskante

h – Planck'sches Wirkungsquantum

Die sich daraus ergebende Funktion $\chi(k)$, die EXAFS-Gleichung, beschreibt die Oszillationen als Funktion des Wellenvektors des Photoelektrons k . Da die EXAFS-Oszillationen mit steigendem k schnell abnehmen, wird die Funktion $\chi(k)$ zur besseren Darstellung oft mit k^3 gewichtet. Die verschiedenen Frequenzen der Oszillationen korrespondieren mit den verschiedenen Nachbarkoordinationsschalen. Die EXAFS-Funktion $\chi(k)$ ist wie folgt definiert [120]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (9)$$

mit $f(k)$ – Rückstreuamplitude

$\delta(k)$ – Phasenverschiebung

N – Anzahl der Nachbaratome

R – Abstand des angeregten Atoms zu den Nachbaratomen

σ^2 – Debye-Waller Faktor

Mit Hilfe der EXAFS-Gleichung und der bekannten Rückstreuamplitude und Phasenverschiebung lassen sich die Anzahl der Nachbaratome N , der Abstand des angeregten Atoms zu den Nachbaratomen R und der Debye-Waller Faktor σ^2 bestimmen.

Um die Funktion $\chi(k)$ anschaulich darzustellen und besser auswertbar zu machen, wird diese durch eine Fouriertransformation vom k - in den R -Raum überführt (Abbildung 3.2.5). Dabei gibt das Maximum der Fouriertransformierten $F(R)$ die Verteilung der Rückstreuatome in der näheren Umgebung des absorbierenden Atoms an.

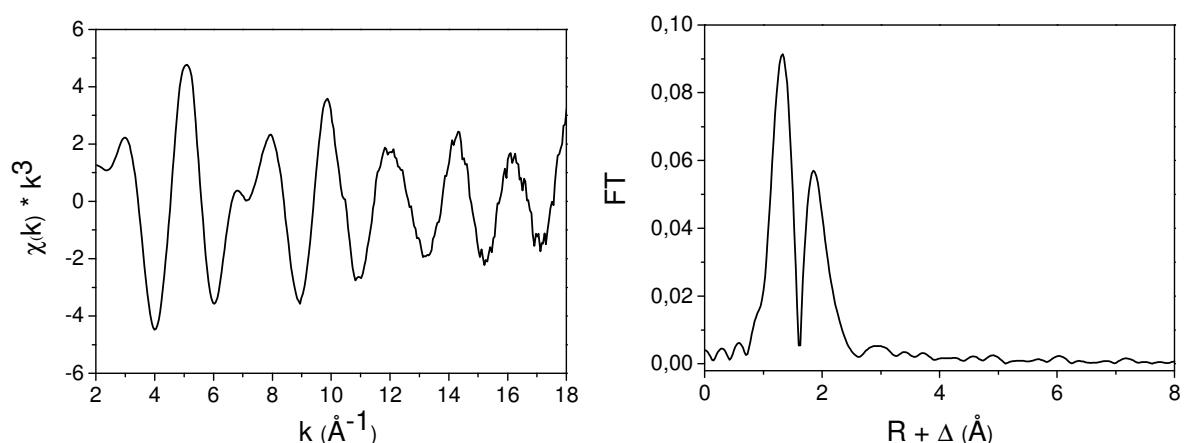


Abbildung 3.2.5 Darstellung der EXAFS-Funktion $\chi(k)$ (gewichtet mit k^3) und der dazugehörigen Fourier-Transformierten von 0.05 M UO_2^{2+} in 0.1 M NaClO_4 bei pH 2.

Die Fehlergrenzen von EXAFS liegen in folgendem Bereich:

- Bindungslängen $R \pm 0.02 \text{ \AA}$
- Koordinationszahl $N \pm 20 \%$
- Art der Nachbaratome $Z \pm 1$

Eine genaue Beschreibung des Vorgehens bei der Auswertung von EXAFS-Spektren ist bei Rossberg [124] und Moll [23] gegeben, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wird.

3.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Als Röntgenbeugung (engl. x-ray diffraction, XRD) bezeichnet man die Beugung von Röntgenstrahlen an geordneten Strukturen wie Kristallen oder Quasikristallen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Beugung von Röntgenstrahlung für bestimmte kristalline Substanzen typisch ist.

Durch die einfallenden Röntgenstrahlen werden die Elektronen der Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt und strahlen Röntgenstrahlen mit gleicher Frequenz als kugelförmige Wellen ab. Die von den einzelnen Atomen ausgehenden Sekundärwellen interferieren miteinander. Dabei kommt es je nach Abstand der Atome zueinander zu konstruktiver und destruktiver Interferenz. Einzelne Schichten von identischen Atomen innerhalb eines Kristalls kann man zu Netzebenen zusammenfassen. Der Abstand dieser Ebenen bestimmt den Gangunterschied der entstehenden interferierenden Röntgenstrahlung.

Die Bragg-Gleichung ist die zugrunde liegende mathematische Beziehung für die Ermittlung der Struktur aus dem bei der Röntgenbeugung erhaltenen Beugungsbild [99]:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (10)$$

mit λ – Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls

n – Vielfaches des Gangunterschiedes (als ganze Zahl)

d – Abstand der Netzebenen

θ – Winkel, unter dem die Strahlung auf die Netzebene auftrifft (Glanzwinkel)

Die Röntgenbeugung kann auch zur Strukturbestimmung pulverisierter Substanzen genutzt werden (Pulverdiffraktometrie). Dabei geht man davon aus, dass die Vielzahl der sehr kleinen Kristalle in einem Pulver in alle Richtungen orientiert ist und die Braggsche Gleichung für eine ausreichende Anzahl von Teilchen erfüllt ist.

Die Auswertung der Beugungsdiagramme und die Substanzidentifizierung erfolgt durch Vergleich mit Daten aus der international geführten Datenbank „Powder Diffraction File“ [125].

3.2.3 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die Infrarot-Spektroskopie wird zur quantitativen Bestimmung bekannter Substanzen, deren Identifizierung mittels Referenzspektren und zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen eingesetzt. Sie beruht auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung von Molekülen. Da die Infrarotstrahlung energetisch im Bereich der Schwingungsniveaus von Molekülbindungen liegt (mittleres Infrarot 2500 - 50000 nm), führt die Absorption zur Schwingungsanregung der Molekülbindungen, die als Form von Ausschlägen im gemessenen Spektrum sichtbar werden (Absorptionsbanden).

Eine besondere Variante der IR-Spektroskopie ist die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR). Dabei werden über Fouriertransformation aus den mit Hilfe eines Michelson-Interferometers gemessenen Interferogrammen IR-Spektren berechnet. Die FTIR-Spektroskopie zeichnet sich besonders durch ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zur dispersiven herkömmlichen IR-Spektroskopie und eine hohe Frequenzgenauigkeit aus. Über die Erfassung charakteristischer Molekülschwingungen im Spektrum und die sich daraus ergebende Zuordnung der Absorptionsbanden zu bestimmten funktionellen Gruppen kann man unbekannte molekulare Strukturen identifizieren. Mit dieser Methode können allerdings nur feste Proben (z.B. in KBr gepresst) untersucht werden [99].

Eine weitere spezielle Variante der IR-Spektroskopie ist die ATR-FTIR-Spektroskopie. Dabei steht die Abkürzung ATR für abgeschwächte Totalreflexion. Bei dieser Technik wird die Strahlung in einem Lichtwellenleiter (ATR-Kristall) in Totalreflexion geführt. An der Oberfläche des Kristalls bildet sich eine evaneszente Welle, mit der die nah an die Oberfläche gebrachten Proben wechselwirken. Die aus dem Wellenleiter austretende Strahlung wird mit einem Spektrometer ausgewertet. Der Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, Flüssigkeiten und Pasten zu untersuchen, die aufgrund der hohen Absorption des Wassers nicht mit FTIR gemessen werden können [99]. Eine Anwendung der ATR-FTIR ist die Untersuchung der Speziation von Actiniden in wässrigen Lösungen im Niedrigkonzentrationsbereich (für UO_2^{2+} $1 \cdot 10^{-4}$ M). Über induzierte Differenzspektroskopie einer reinen Ligand- oder Metalllösung mit einer Komplexlösung lassen sich weiterhin die Struktur von Actinidkomplexen und die Anbindung des Actinidions an die funktionellen Gruppen des Liganden untersuchen und somit Rückschlüsse auf die Struktur der Komplexe ziehen.

3.3 Theoretische Modellierungen zur Struktur der Actinidkomplexe

Die theoretische Modellierung bietet Möglichkeiten zur Strukturaufklärung mit Hilfe von quantenmechanischen Methoden. Die Grundgleichung der nichtrelativistischen Quantenmechanik ist die Schrödingergleichung [126]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t) \quad (11)$$

mit $\Psi(r, t)$ – Wellenfunktion
 $\hbar = h/2\pi$; h – Planck'sches Wirkungsquantum
 \hat{H} – Hamiltonoperator

Die Lösungen dieser Gleichung werden Wellenfunktionen genannt und beschreiben die räumliche und zeitliche Entwicklung des Zustands eines Quantensystems. Eine exakte Lösung der Schrödingergleichung für Systeme mit mehreren Teilchen in einem Potential ist nicht möglich. Daher muss die Schrödingergleichung für Atome bzw. Moleküle mit mehr als einem Elektron vereinfacht oder approximativ gelöst werden. Zur numerischen Lösung der Schrödingergleichung kommen die Hartree-Fock-Methode und ihre Erweiterungen (Configuration-Interaction-Verfahren, Störungstheorie, Coupled-Cluster-Verfahren) oder die Dichtefunktionaltheorie (DFT) zum Einsatz.

In dieser Arbeit wurde zur Modellierung von Komplexstrukturen die Dichtefunktionaltheorie verwendet. Aus diesem Grund wird im Weiteren nur auf diese Methode näher eingegangen.

Die Dichtefunktionaltheorie hat den Vorteil, dass es nicht notwendig ist, die vollständige Schrödingergleichung für das Vielelektronensystem zu lösen. So sinkt der Aufwand an Rechenleistung beträchtlich und es wird möglich, große Moleküle mit Schweratomen wie Actiniden zu berechnen. Die DFT ist ein Verfahren zur Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustandes eines Systems, das auf der Dichte der Elektronen beruht. Mit DFT kann man grundlegende Eigenschaften von Molekülen wie zum Beispiel Bindungslängen und Bindungsenergien berechnen. Die Grundlage der DFT ist das Hohenberg-Kohn-Theorem, welches besagt, dass die Energie und alle anderen molekularen und elektronischen Eigenschaften des Grundzustandes eines Systems durch die ortsabhängige Elektronendichte bestimmt werden können.

Die DFT ermöglicht, die Gesamtenergie einer Atomkonfiguration zu bestimmen und kann deshalb dazu genutzt werden, aus mehreren möglichen Anordnungen die energetisch günstigste zu bestimmen. Außerdem lassen sich z.B. Schwingungs- und Anregungsspektren

berechnen. Im Falle der Anregungsspektren ist die zeitabhängige DFT (time-dependent density functional theory TD-DFT) die am weitesten verbreitete Methode [126].

Die hohe Anzahl an Elektronen, die großen relativistischen Effekte und die meist nur teilweise besetzten (offenen) 4f bzw. 5f, 5d bzw. 6d, 6s bzw. 7s und 6p bzw. 7p Schalen stellen große Schwierigkeiten in der theoretischen Modellierung von f-Elementen dar. Für den Umgang mit diesen Schwierigkeiten hat sich die Methode der relativistischen *ab initio* Pseudopotentiale bewährt. Diese Methode beruht auf der Rumpf-Valenz-Separation. Man nimmt an, dass die Valenzelektronen das chemische Verhalten bestimmen, die Rumpfelektronen also nicht an den chemischen Prozessen beteiligt sind. In den Rechnungen werden deshalb nur die Valenzelektronen explizit behandelt, wobei das Pseudopotential den Einfluss des Atomrumpfes auf die Valenzelektronen näherungsweise ersetzt. Relativistische Effekte werden dadurch berücksichtigt, dass das Pseudopotential an relativistische Referenzdaten angepasst wird [127]. Die Anwendung der relativistischen *ab initio* Pseudopotentiale reduziert den Aufwand zum Lösen der Schrödingergleichung massiv und macht so eine Modellierung von Actinidkomplexen erst möglich.

Zur Einbeziehung von Lösemittelleffekten auf die molekulare und elektronische Struktur kann man Kontinuum-Modelle (Level 1 in Abbildung 3.3.1) anwenden oder diskrete Solvatationsschalen um das gelöste System modellieren (Level 2 in Abbildung 3.3.1). Eine Weiterentwicklung dieser Solvationsstrategien ist der Level 3 Ansatz (Abbildung 3.3.1), in dem beide Möglichkeiten miteinander kombiniert werden. Dabei wird zuerst die Struktur mit diskreter Solvatationsschale optimiert und anschließend die Energie dieses Systems unter Verwendung eines Kontinuum-Modells berechnet. Zur Bestimmung der richtigen Anzahl an Lösemittelmolekülen in der Hydratationssphäre werden die Energien von Strukturen mit unterschiedlicher Anzahl an Lösemittelmolekülen bestimmt bis ein Minimum auf der Potentialhyperfläche gefunden ist [128]. Für die in dieser Arbeit modellierten Komplexe wurden für drei Wasserliganden um das bereits zweizählig komplexierte Uranylion Minima gefunden. Die Modellierung der Solvatation erfolgte also mit 3 Wasserliganden in der ersten Hydratationssphäre und dem Kontinuum-Modell COSMO (Conductor-like Screening Model) [129].

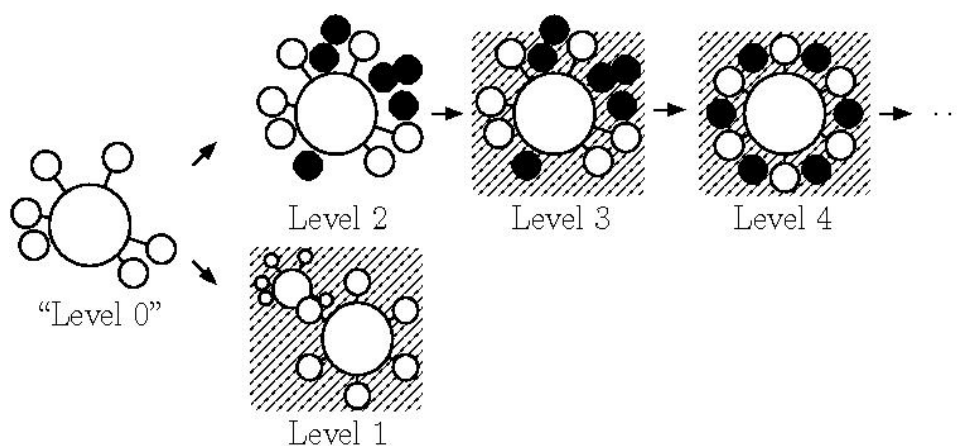


Abbildung 3.3.1 Solvationsstrategien (Level 1 und 2 haben keine definierte Hierarchie).

Die in dieser Arbeit aufgeführten DFT-Rechnungen unter Verwendung der relativistischen *ab initio* Pseudopotentiale und Einbeziehung von Lösemittelleffekten durch die Modellierung einer diskreten Solvationsschale und einem Kontinuum-Modell wurden in einer Kooperation mit dem Institut für Theoretische Chemie der Universität zu Köln von Dr. Anna Weigand, Jonas Wiebke und Daniel Weißmann durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Dissoziations- und Komplexstabilitätskonstanten

Die Säuredissoziationskonstanten pK_S einer Verbindung L werden nach folgender Reaktionsgleichung definiert:



Dabei ist der pK_S -Wert der negative dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der Protolyse K_S . Die Protolysekonstante K_S wird aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Bei mehrprotonigen Säuren besteht eine schrittweise Protolyse, für jede Dissoziationsstufe existiert ein eigener pK_S -Wert. Im Allgemeinen gilt: $pK_{S,1} < pK_{S,2} < \dots < pK_{S,n}$. Die Säuredissoziationskonstanten wurden aus spektrophotometrischen Titrations mit Hilfe des SPECFIT-Programmes berechnet.

Um die Speziation der Actiniden mit ausgewählten Liganden bestimmen zu können, ist es zunächst notwendig, die Speziation der Liganden in wässriger Lösung aufzuklären. Die Ergebnisse der spektrophotometrischen Titrations und die bestimmten Protolysegleichgewichte der Liganden in wässriger Lösung sind jeweils als erstes Unterkapitel zu den einzelnen Liganden dargestellt.

Komplexverbindungen bestehen aus einem Koordinationszentrum (hier dem Metall- bzw. Actinidkation) und einer Ligandhülle (aus einem bzw. mehreren Molekülen oder Ionen). Die Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Metallion (M) und dem Liganden (L) in Lösung kann ganz allgemein über folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Die individuellen Komplexstabilitätskonstanten K ergeben sich dabei aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.

Im Folgenden werden die Komplexbildungskonstanten eines Komplexes der Stöchiometrie $M_p L_q H_r$ entweder als Bruttostabilitätskonstanten $\log \beta_{pqr}$ oder als individuelle Stabilitätskonstante $\log K$ angegeben. Dabei ergibt sich die Bruttostabilitätskonstante $\log \beta_{pqr}$ aus der Summe der logarithmierten individuellen Stabilitätskonstanten $\log K$. Für die Berechnung der Komplexbildungskonstanten mit dem Faktoranalyseprogramm SPECFIT oder der Slope-Analyse kamen, wenn nicht anders angegeben, die in dieser Arbeit bestimmten Säuredissoziationskonstanten zum Einsatz.

4.1.1 Salicylhydroxamsäure (SHA)

Die Monohydroxamsäure SHA als Modellligand für die Hydroxamsäurefunktionalität der Pyoverdine stand im Mittelpunkt der Untersuchungen in dieser Arbeit. Neben der Bestimmung der Protolysegleichgewichte von SHA in wässriger Lösung wurde die Komplexbildung von SHA mit allen drei ausgewählten Actiniden (U(VI), Np(V), Cm(III)) untersucht.

4.1.1.1 pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren

Abbildung 4.1.1 zeigt die gemessenen UV-Vis Spektren von SHA in Abhängigkeit des pH-Wertes im pH-Bereich 2-12 und die mit Hilfe des Programms SPECFIT erstellten Einzelkomponentenspektren der verschiedenen Dissoziationsspezies von SHA.

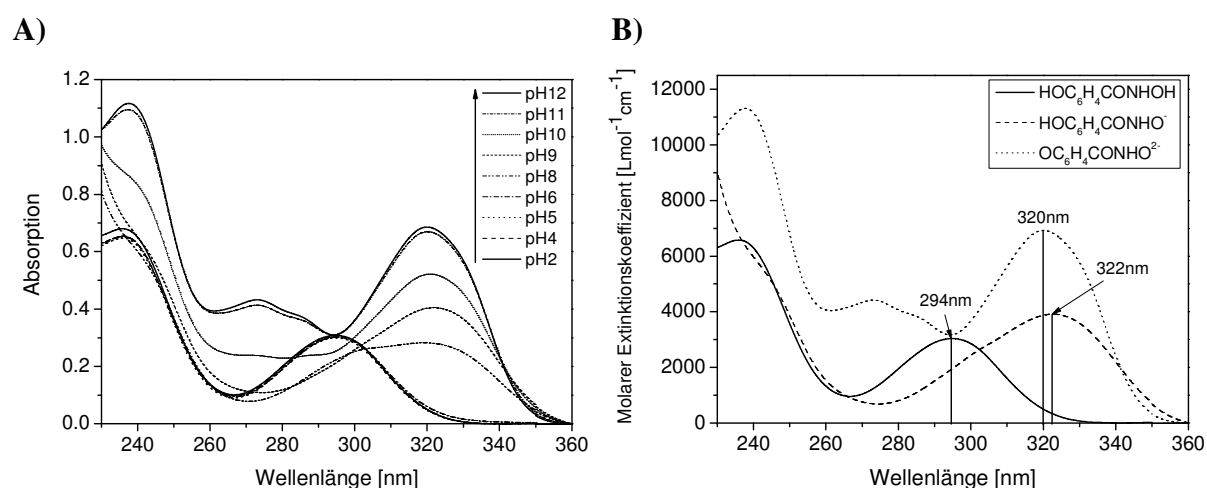


Abbildung 4.1.1 A) UV-Vis Spektren von $1 \cdot 10^{-4}$ M SHA in 0.1 M NaClO_4 in Abhängigkeit des pH-Wertes, B) berechnete Einzelspektren der verschiedenen Dissoziationsspezies von SHA.

Salicylhydroxamsäure kann zwei Protonen freisetzen, das Proton der OH-Gruppe der Hydroxamsäuregruppe und das der phenolischen OH-Gruppe. SHA bildet in wässriger Lösung also drei verschiedene Spezies, die neutrale protonierte Form $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHOH}$ im sauren pH-Bereich, die einfach deprotonierte Form $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}^-$ im pH-Bereich 7-10 und die doppelt deprotonierte Form $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHO}^{2-}$ bei pH-Werten größer 10. Die Protolyse lässt sich durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben:



Tabelle 4.1.1 gibt eine Übersicht über die berechneten Protolysekonstanten, die molaren Extinktionskoeffizienten und die Absorptionsmaxima [130].

Tabelle 4.1.1 Bildungskonstanten, molare Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima der Protolysespezies von SHA.

Spezies	pqr	$\log \beta_{\text{diese Arbeit}}$	ϵ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]	$\log \beta_{\text{Lit. [61]}}$
$\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHO}^{2-}$	0 1 0		6924	320	
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}^-$	0 1 1	10.05 ± 0.03	3894	322	9.68 ± 0.01
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHOH}$	0 1 2	17.72 ± 0.09	3030	294	17.18 ± 0.01

Daraus ergeben sich die pK_S -Werte zu:

$$pK_{S,1} = 7.67 \text{ für die Dissoziation von } \text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHOH}$$

$$pK_{S,2} = 10.05 \text{ für die Dissoziation von } \text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}^-$$

Die mit UV-Vis Spektroskopie bestimmten pK_S -Werte stimmen gut mit den aus der Literatur mit potentiometrischer Titration bestimmten Konstanten (Kapitel 2.4.1) überein. Die UV-Vis Spektroskopie in Kombination mit SPECFIT eignet sich also sehr gut zur spektroskopischen Bestimmung von pK_S -Werten, damit zur Validierung der mit potentiometrischer Titration bestimmten Literaturwerte und auch zur Bestimmung der spektroskopischen Eigenschaften der entsprechenden wässrigen Ligandspezies.

4.1.1.2 Komplexierung mit Uran(VI)

Die Komplexierung von SHA mit U(VI) wurde mit UV-Vis Spektroskopie und TRFLS untersucht. In der Literatur gibt es dazu bisher keine Erkenntnisse.

Die mit UV-Vis Spektroskopie gemessenen Absorptionsspektren sind in Abbildung 4.1.2 dargestellt.

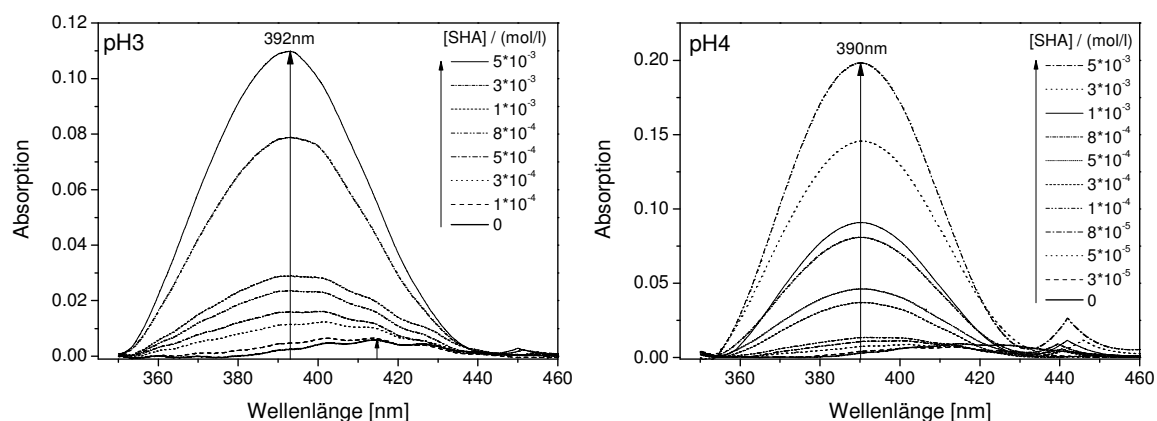


Abbildung 4.1.2 Gemessene UV-Vis Spektren in Abhängigkeit der SHA-Konzentration bei pH 3 und pH 4 und einer Uranylkonzentration von 0.001 M ($I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$).

In den Spektren ist bei beiden pH-Werten eine starke Zunahme der Absorption und eine Verschiebung der Absorptionsmaxima um 22 nm (pH 3) und 24 nm (pH 4) in den niedrigeren Wellenlängenbereich im Vergleich zum Spektrum des reinen Uranylions zu erkennen. Eine Komplexbildung zwischen SHA und UO_2^{2+} hat demnach stattgefunden. Weiterhin lässt sich feststellen, dass die Anbindung des Uranylions an die Hydroxamsäuregruppe in einer Blaushift der Absorptionsmaxima resultiert. Die Stabilitätskonstanten wurden mit dem Faktoranalyseprogramm SPECFIT bestimmt. Bei der Auswertung der Spektren bei pH 4 mit SPECFIT gab es Hinweise auf die Bildung eines 1:2-Komplexes, der jedoch aufgrund seines sehr ähnlichen Einzelkomponentenspektrums nicht eindeutig vom 1:1-Komplex zu unterscheiden ist.

Die Komplexierungsreaktionen lassen sich durch folgende Gleichgewichte ausdrücken:



Die Komplexbildungsuntersuchungen in dieser Arbeit wurden im pH-Bereich 3-4 durchgeführt. Bei diesen pH-Werten ist SHA vollständig protoniert. Es ist bekannt, dass eine Komplexierung mit Metallionen eine Verschiebung der Protolysegleichgewichte von organischen Liganden bewirken kann [131]. Vor diesem Hintergrund ergibt die Auswertung der Spektren die Bildung von zwei U(VI)-SHA-Komplexen mit der einfach deprotonierten Form der SHA nach obigen Reaktionsgleichungen. Aufgrund des sehr hohen zweiten pK-Wertes von 10.05 ist eine Komplexierung mit der doppelt deprotonierten Form der SHA im untersuchten sauren pH-Bereich sehr unwahrscheinlich.

Die bestimmten Stabilitätskonstanten, Absorptionsmaxima und molaren Extinktionskoeffizienten der Komplexe sind in Tabelle 4.1.2 zusammengefasst, die Einzelkomponentenspektren der Komplexe sind in Abbildung 4.1.3 dargestellt [130]. Für den 1:2 Komplex kann nur eine Schätzung der Stabilitätskonstante angegeben werden.

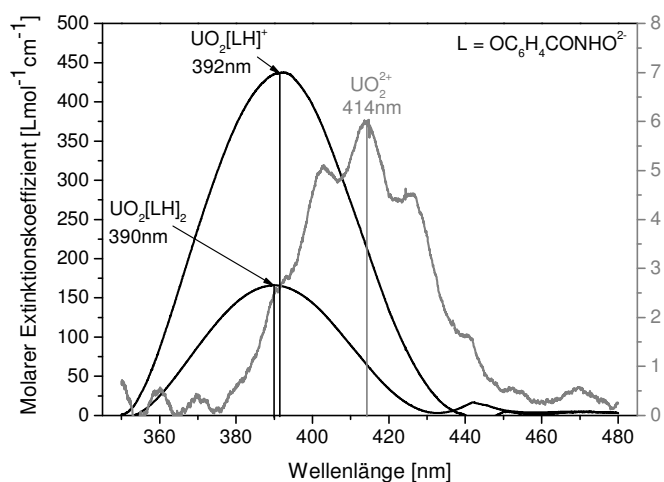


Abbildung 4.1.3 Einzelkomponentenspektren von UO_2^{2+} , $\text{UO}_2[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^+$ und $\text{UO}_2[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2$.

Die mit TRFLS gemessenen Fluoreszenzspektren von U(VI) in Abhängigkeit der SHA-Konzentration bei pH 3 und pH 4 sind in Abbildung 4.1.4 zu sehen.

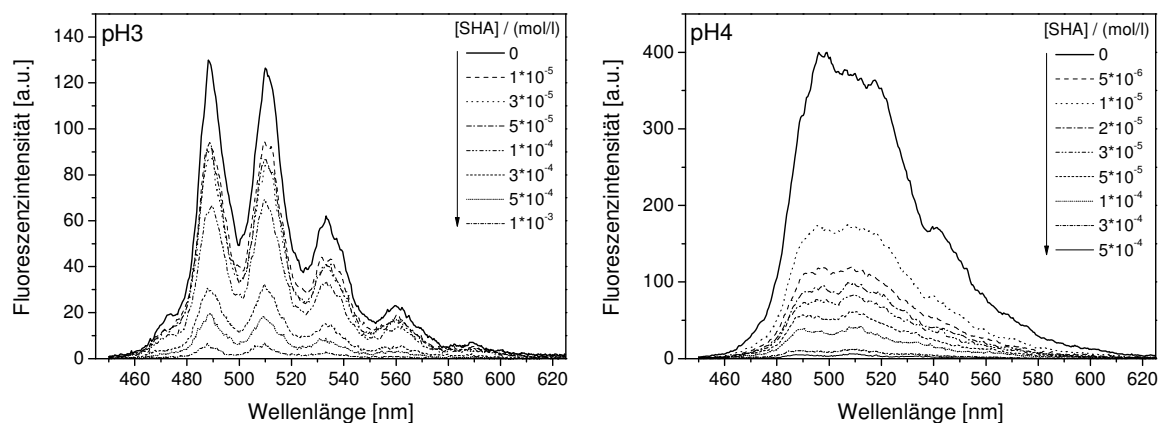


Abbildung 4.1.4 Gemessene Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der SHA-Konzentration bei pH 3 und pH 4 und bei einer UO_2^{2+} -Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M ($I = 0.1$ M NaClO_4) nach 1 ns.

Die Spektren bei pH 3 zeigen eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Ligandkonzentration, was auf das Vorhandensein eines statischen Quenchprozesses schließen lässt. Der Fluoreszenzzerfall ist monoexponentiell mit einer Lebensdauer von $1.3 \mu\text{s}$ für das freie Uranylion. Die Lebensdauer sinkt mit zunehmender Ligandkonzentration (Anhang Tabelle A-1). Daraus lässt sich schließen, dass zusätzlich dynamisches Quenchen vorliegt. Der gebildete U(VI)-SHA-Komplex zeigt keine Fluoreszenzeigenschaften bei Raumtemperatur. Die Auswertung der Spektren mit Hilfe der Slope-Analyse ergab einen Anstieg von 1.07. Dieser Anstieg weist auf eine 1:1-Komplexierung hin (nach Gleichung {11}). Die unter Berücksichtigung von $\log K$, dem pH-Wert und den

Protonierungskonstanten von SHA bestimmte Stabilitätskonstante ist in Tabelle 4.1.2 angegeben.

Die Spektren bei pH 4 weisen ebenfalls eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Ligandkonzentration auf. Es wurde ein biexponentieller Zerfall mit zwei Lebensdauern von 1.2 μs und 13 μs bestimmt, der auf eine Mischung von zwei Uranylspezies hindeutet. In der Literatur sind für das freie Uranylion Lebensdauern von 0.9 bis 2.2 μs angegeben [105, 132-134]. Die experimentell bestimmte kurze Lebensdauer von 1.2 μs ist demnach eindeutig dem Uranylion zuzuordnen. Laut Speziationsrechnung für U(VI) im untersuchten pH-Bereich kommen für die zweite Lebensdauer drei Hydroxokomplexe in Frage. Für die Hydroxospezies UO_2OH^+ wurden Lebensdauern von 30 bis 39 μs bestimmt [132, 134], für die Spezies $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ eine Lebensdauer von 9 μs und für $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ Lebensdauern von 23 μs und 25 μs [133, 134]. Die zweite längere Lebensdauer von 13 μs lässt demnach auf das Vorliegen der (2,2)-Hydroxospezies $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ schließen. Die Lebensdauern sinken ebenfalls mit zunehmender Ligandkonzentration (Anhang Tabelle A-1). Es liegt also sowohl statisches als auch dynamisches Quenchen vor. Die Uranylhydroxospezies ist laut Speziationsrechnungen zu 4 % in der Lösung vorhanden. Aufgrund der hohen Fluoreszenzintensitäten bei kleinen Konzentrationen müssen die Spektren vor der Auswertung um den Anteil der Hydroxospezies korrigiert werden. Dies erfolgte mit Hilfe der Peakentfaltung beruhend auf der Methode der kleinsten Quadrate. Die anschließende Slope-Analyse ergab einen Anstieg von 1.57. Dies deutet auf die zusätzliche Bildung eines 1:2-Komplexes hin (nach Gleichung {12}). Aufgrund der Mischung aus zwei Komplexen kann die Slope-Analyse nicht zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten angewendet werden. Zur Bestimmung der Konstanten wurde deshalb das Faktoranalyseprogramm SPECFIT eingesetzt. Die Komplexbildungskonstanten sind in Tabelle 4.1.2 angegeben [135].

Um die Ergebnisse der Slope-Analyse bezüglich der Stöchiometrie der Komplexe zu bestätigen, wurde eine graphische Analyse des Massenwirkungsgesetzes als Funktion des pH-Wertes durchgeführt. Dabei entspricht der Anstieg der Funktion der Komplexbildungskonstanten $\log K$ in Abhängigkeit des pH-Wertes der Anzahl der an der Komplexbildung beteiligten Protonen. Im niedrigen pH-Bereich zwischen 3 und 3.5 deutet der Anstieg von 1.4 auf die Freisetzung eines Protons, währenddessen im pH-Bereich 3.5 bis 4 ein Anstieg von 1.8 die Freisetzung von zwei Protonen darstellt. Dies bestätigt die Auswertung mit der Slope-Analyse, die ergab, dass im sauren pH-Bereich lediglich ein 1:1-Komplex gebildet wird und ab pH 4 zusätzlich ein 1:2-Komplex.

Tabelle 4.1.2 Komplexbildungskonstanten, Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Uranyl-SHA-Komplexe bestimmt mit UV-Vis Spektroskopie und TRFLS [d.A. - diese Arbeit] sowie als Vergleich die mit Potentiometrie bestimmte Stabilitätskonstante aus der Literatur.

Methode	Komplex $M_pL_qH_r$	pqr	$\log \beta$	ϵ [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]	λ_{max} [nm]
UV-Vis	$UO_2[HOC_6H_4CONHO]^+$	1 1 1	17.12 ± 0.10	436	392
[d.A.]	$UO_2[HOC_6H_4CONHO]_2$	1 2 2	~ 30	165	390
TRFLS	$UO_2[HOC_6H_4CONHO]^+$	1 1 1	17.34 ± 0.06		
[d.A.]	$UO_2[HOC_6H_4CONHO]_2$	1 2 2	35.0 ± 0.11		
PT [60]	$UO_2[HOC_6H_4CONHO]^+$	1 1 1	7.71		
	$UO_2[HOC_6H_4CONHO]_2$	1 2 2	14.51		

Die in dieser Arbeit mit Absorptionsspektroskopie und TRFLS bestimmten Stabilitätskonstanten stimmen gut überein, weichen allerdings stark von den mit Potentiometrie bestimmten ab. Dutt et al. [60] bestimmten im sauren pH-Bereich bei einer Temperatur von 30 °C zwei U(VI)-Komplexe mit der einfach deprotonierten SHA, deren Stabilitätskonstanten sich um 10-20 Größenordnungen von denen in dieser Arbeit bestimmten unterscheiden. Nur durch die von Dutt et al. [60] verwendete höhere Temperatur sind solche Größenordnungsunterschiede nicht zu erklären.

4.1.1.3 Komplexierung mit Curium(III)

In Abbildung 4.1.5 sind die gemessenen Fluoreszenzspektren bei einer Cm^{3+} -Konzentration von $3 \cdot 10^{-7}$ M und einer SHA-Konzentration von $3.26 \cdot 10^{-4}$ M als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Die Spektren wurden bei zwei verschiedenen Anregungswellenlängen, 395 nm und 360 nm, aufgenommen. Das Cm^{3+} -Aquoion besitzt bei einer Anregung von 395 nm eine charakteristische Emissionsbande bei 593.8 nm. Wie schon aus früheren Arbeiten bekannt [34, 59, 136, 137], lässt sich die Fluoreszenz von Komplexen zwischen Cm(III) und organischen Liganden entweder über die direkte Anregung der Cm(III)-Fluoreszenz oder über die Anregung des Liganden gefolgt von einem Energietransfer vom Ligandmolekül auf das Cm(III)-Ion (indirekte Anregung) erzeugen. Über eine Anregungswellenlänge von 360 nm lassen sich also die Fluoreszenzeigenschaften der Cm(III)-SHA-Komplexe direkt bestimmen.

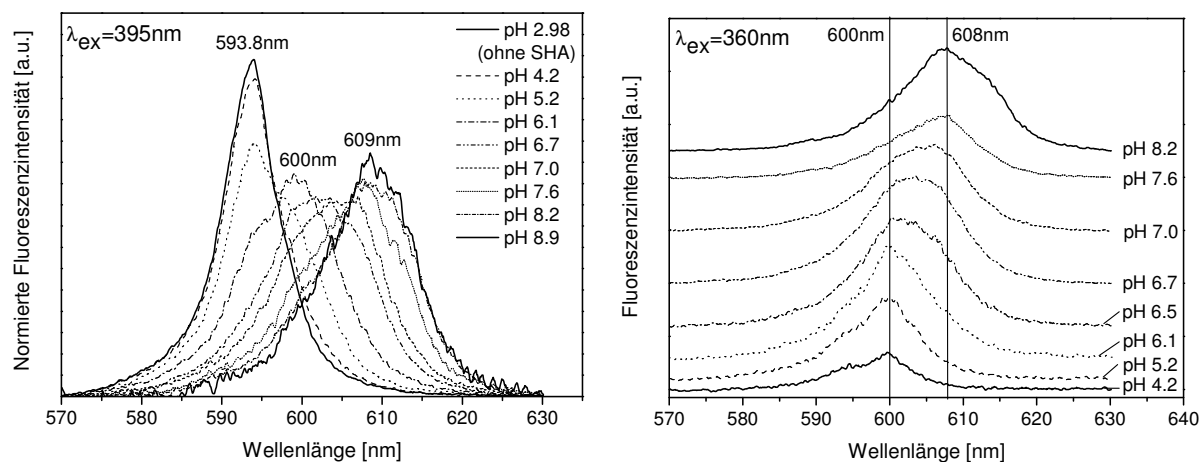


Abbildung 4.1.5 Gemessene Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einer SHA-Konzentration von $3.26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ und einer Cm^{3+} -Konzentration von $3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ($I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$) mit Anregungswellenlängen von 395 nm (flächennormiert) und 360 nm (energienormiert).

Bei einer Anregung von 395 nm erkennt man eine Verschiebung der Spektren in den höheren Wellenlängenbereich mit zunehmendem pH-Wert vom Peakmaximum des reinen Cm^{3+} -Ions bei 593.8 nm über einen Peak bei 600 nm bis hin zu einem Emissionsmaximum von 609 nm. Diese starke Verschiebung der Emissionsmaxima zeigt, dass eine Komplexbildung zwischen Cm^{3+} und SHA stattgefunden hat. Bei einer Anregungswellenlänge von 360 ist ebenfalls eine Verschiebung der Emissionsmaxima in den höheren Wellenlängenbereich und eine Zunahme der Fluoreszenzintensität mit steigendem pH-Wert zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass die Konzentration der Cm(III)-SHA-Komplexe mit steigendem pH-Wert zunimmt. Ein Vergleich der bei beiden Anregungswellenlängen gemessenen Spektren in Abhängigkeit des pH-Wertes ist in Abbildung 4.1.6 dargestellt. Bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm und pH 4 zeigt das Spektrum keinen Einfluss der beginnenden Komplexbildung, währenddessen das Spektrum bei pH 4 und einer Anregungswellenlänge von 360 nm einen deutlichen Emissionspeak bei 600 nm aufweist. Mit steigendem pH-Wert erkennt man den starken Einfluss der gebildeten Cm(III)-SHA-Spezies in den bei indirekter Anregung gemessenen Fluoreszenzspektren. Bei pH 8, wo kein unkomplexiertes Cm(III) mehr existiert, zeigen die Spektren bei beiden Anregungswellenlängen dasselbe Emissionsmaximum.

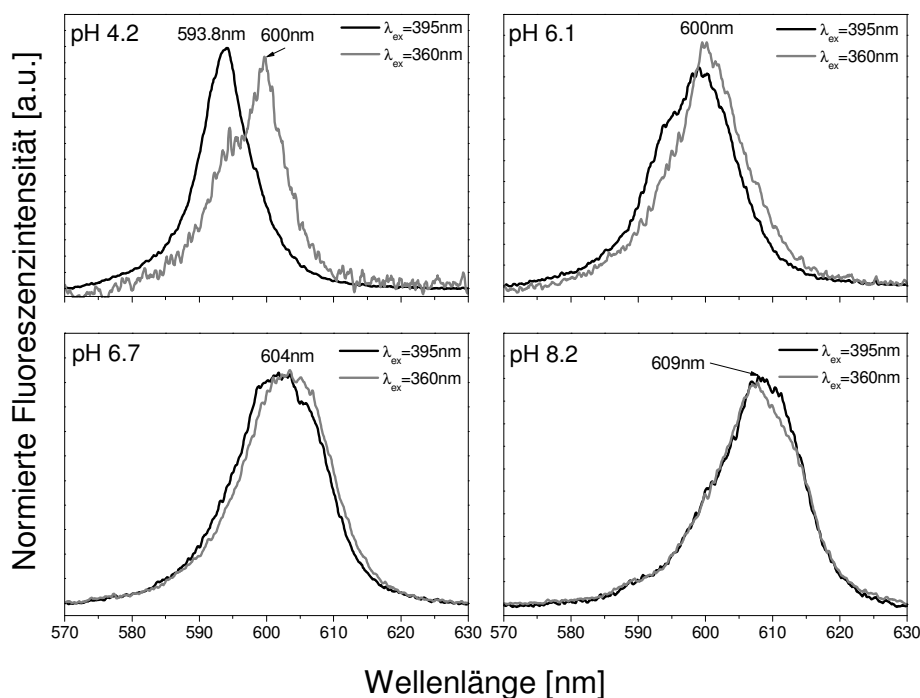
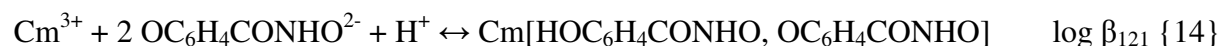


Abbildung 4.1.6 Direkter Vergleich der Fluoreszenzspektren des Cm(III)-SHA-Systems im indirekten (360 nm) und direkten (395 nm) Anregungsmodus gemessen.

Die Komplexierung ist mit einer Verlängerung der Lebensdauer verbunden. Bei pH-Werten kleiner 7 steigt die Lebensdauer von 65 μs für das Cm^{3+} -Aquoion auf 80 μs (monoexponentieller Zerfall). Bei pH-Werten größer 7 wurde ein biexponentieller Zerfall mit Lebensdauern von 80 μs und 200 μs beobachtet. Im pH-Bereich 4-7 ist der Einfluss einer zweiten Cm^{3+} -Spezies neben dem Cm^{3+} -Aquoion mit einem Emissionsmaximum von 600 nm zu sehen. Im basischen pH-Bereich größer pH 7 tritt eine dritte Cm(III)-Spezies mit einem Emissionsmaximum von 609 nm auf. Diese zwei beobachteten Emissionsmaxima und Lebensdauern zeigen, dass zwei Cm(III)-SHA-Komplexe gebildet wurden.

Das Faktoranalyseprogramm SPECFIT wurde genutzt, um die Komplexbildungsreaktionen zu bestimmen. Die in den Fluoreszenzspektren beobachteten Veränderungen können durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



Die Stabilitätskonstanten und Einzelkomponentenspektren der Komplexe wurden bei beiden Anregungswellenlängen bestimmt. Die Einzelkomponentenspektren bei beiden Anregungsarten sind in Abbildung 4.1.7 zu sehen. Die Emissionsmaxima der Cm(III)-SHA-Komplexe stimmen bei direkter und indirekter Anregung überein.

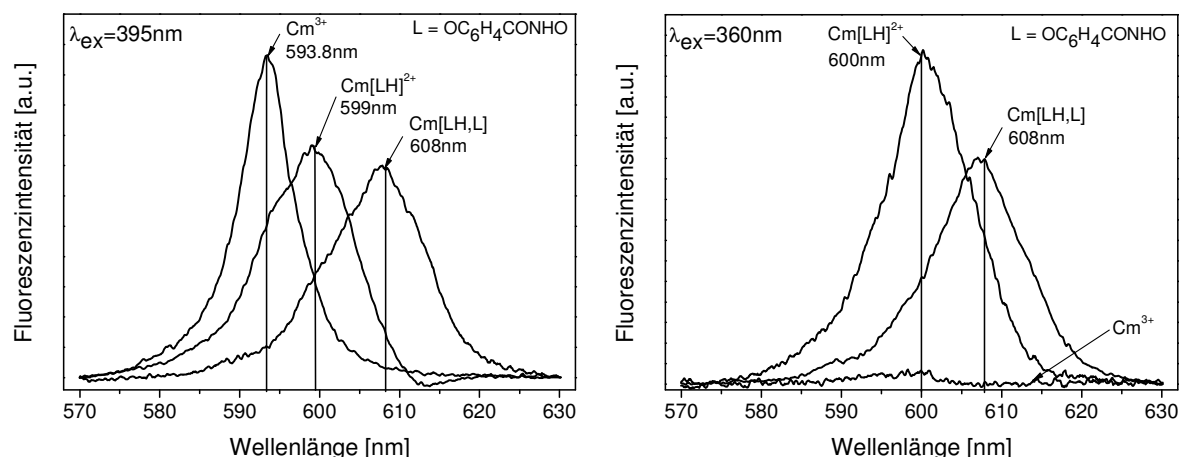


Abbildung 4.1.7 Einzelkomponentenspektren von Cm^{3+} , $\text{Cm}[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^{2+}$ und $\text{Cm}[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}, \text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]$ bei Anregungswellenlängen von 395 und 360 nm.

Bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm beträgt die Stabilitätskonstante für den 1:1-Komplex $\log \beta_{111} = 16.52 \pm 0.14$ und für den 1:2-Komplex $\log \beta_{121} = 23.92 \pm 0.23$. Die Stabilitätskonstanten bei indirekter Anregung ergaben sich zu $\log \beta_{111} = 16.14 \pm 0.15$ und $\log \beta_{121} = 23.76 \pm 0.21$. Die bei direkter und indirekter Anregung ermittelten Stabilitätskonstanten stimmen gut miteinander überein. Die über beide Anregungswellenlängen gemittelten Stabilitätskonstanten der beiden Komplexe sowie deren Emissionsmaxima und Lebensdauer sind in Tabelle 4.1.3 angegeben [27].

Tabelle 4.1.3 Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ und $\log K$, Emissionsmaxima und Lebensdauern der Curium(III)-SHA-Komplexe bestimmt mit TRLFS.

Method	Komplex $M_p L_q H_r$	$p q r$	$\log \beta_{\text{diese Arbeit}}$	$\log K$	λ_{max} [nm]	τ [μs]
TRLFS	$\text{Cm}[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^{2+}$	1 1 1	16.33 ± 0.27	6.28	600	80 ± 5
	$\text{Cm}[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}, \text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]$	1 2 1	23.93 ± 0.23	13.88	608	200 ± 28

Der 1:2-Komplex ist ein gemischter Komplex bestehend aus zwei unterschiedlich deprotonierten Ligandmolekülen ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}^-$ und $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHO}^{2-}$) und dem Cm^{3+} -Ion. Wahrscheinlich wird während der Komplexbildung die phenolische OH-Gruppe des einen Ligandmoleküls deprotoniert und beteiligt sich direkt an der Komplexbildung.

Die Lebensdauer der Komplexe kann genutzt werden, um Informationen über die erste Koordinationssphäre des Cm(III) zu erhalten. Kimura und Choppin [138] fanden 1994 eine lineare Beziehung zwischen der Lebensdauer τ und der Anzahl der Wassermoleküle $n_{\text{H}_2\text{O}}$ in der ersten Koordinationssphäre des Curiums. Sie wird ausgedrückt durch:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.65/\tau - 0.88 \quad (12)$$

Das Cm^{3+} -Aquoion ist durch eine Lebensdauer von $68 \mu\text{s}$ charakterisiert. Diese entspricht neun Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) -Ions. Eine Fluoreszenzlebensdauer von $1370 \mu\text{s}$, gemessen in D_2O , entsprechen null Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre [139]. Bei einer Komplexierung des Cm^{3+} -Ions steigt die Lebensdauer, es werden Wassermoleküle aus der ersten Koordinationssphäre durch Ligandmoleküle verdrängt. Für den 1:1-Komplex wurde eine Lebensdauer von $80 \mu\text{s}$ bestimmt, was einer Anzahl von 7.3 Wassermolekülen entspricht. Dies bedeutet, dass zwei Wassermoleküle durch die bidentate Koordination des Cm^{3+} -Ions an die Hydroxamsäuregruppe verdrängt werden. Im Falle der 1:2-Komplexierung wurde eine Lebensdauer von $200 \mu\text{s}$ bestimmt, was einer Anzahl von 2.4 Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre entspricht. Es werden also sechs oder sieben Wassermoleküle durch die Komplexierung verdrängt. Als Ergebnis der SPECFIT-Berechnungen erhält man ein fünf- oder sechskoordiniertes Cm(III) -Atom, je nachdem ob man die phenolische OH-Gruppe in die Berechnung mit einbezieht oder nicht. Sechs freigesetzte Wassermoleküle lassen auf eine Beteiligung der phenolischen OH-Gruppe an der Komplexierung schließen. Im untersuchten pH-Bereich von 3-9 ist eine Deprotonierung der phenolischen OH-Gruppe ($\text{pK} = 10.05$) wahrscheinlich und damit auch die direkte Beteiligung dieser funktionellen Gruppe an der Komplexbildung.

4.1.1.4 Komplexierung mit Neptunium(V)

Die mit UV-Vis-NIR Spektroskopie gemessenen Absorptionsspektren von Np(V) in Abhängigkeit des pH-Wertes bei zwei verschiedenen SHA-Konzentrationen sind in Abbildung 4.1.8 dargestellt.

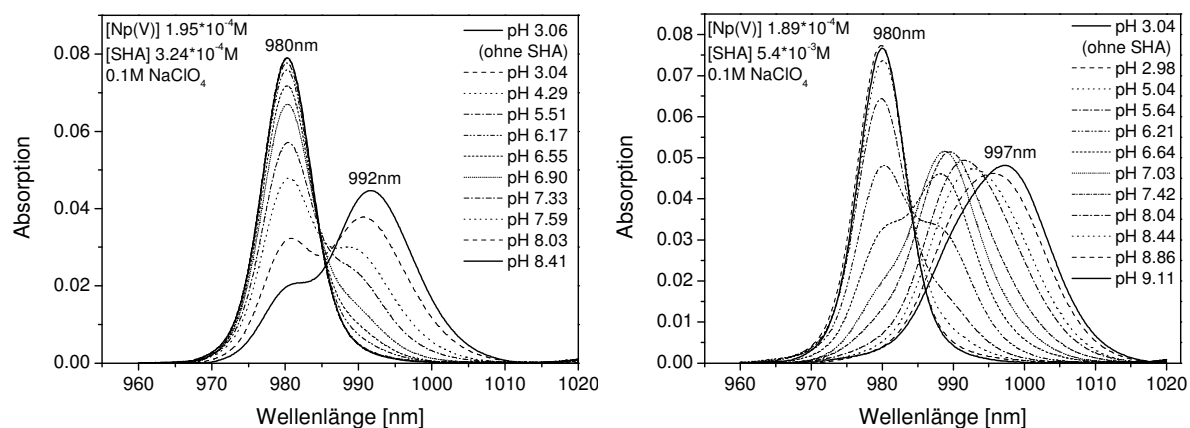
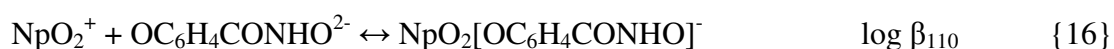
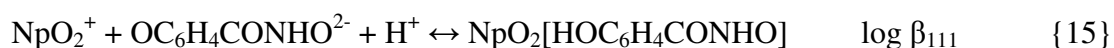


Abbildung 4.1.8 Gemessene UV-Vis-NIR Spektren in Abhängigkeit des pH-Wertes ($I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$).

In den Spektren mit einem Metall-Ligand-Verhältnis von $\sim 1:2$ (Abbildung 4.1.8 links) erkennt man zunächst eine Abnahme der Absorption mit steigendem pH-Wert. Ab einem pH-Wert von 6 bildet sich eine Schulter bei 990 nm aus, die sich mit weiter steigendem pH-Wert zu einem Peak bei 992 nm ausbildet. Dies wird begleitet durch das Verschwinden des Peaks des Neptunylions bei 980 nm. Eine Komplexierung zwischen NpO_2^+ und SHA hat demnach stattgefunden. Es konnten zwei verschiedene 1:1-Komplexe mit 111- und 110-Stöchiometrie identifiziert werden. Bei Metall-zu-Ligand Raten von 1:30 (Abbildung 4.1.8 rechts) wird zusätzlich ein 1:2-Komplex gebildet. Es konnten drei Np(V)-SHA-Komplexe bestimmt werden, die sich nach folgenden Reaktionsgleichungen bilden:



Die Stabilitätskonstanten (Tabelle 4.1.4) und Einzelkomponentenspektren (Abbildung 4.1.9) der Komplexe wurden mit SPECFIT bestimmt. Bis zu einem pH-Wert von 7.5 bildet sich hauptsächlich der 111-Komplex aus der einfach deprotonierten Spezies von SHA, bei höheren pH-Werten im basischen Bereich bildet sich zusätzlich der 110-Komplex, der sich aus der dann vorliegenden doppelt deprotonierten SHA-Spezies bildet. Bei hohen Metall-Ligand-Verhältnissen wird im basischen Bereich ein 1:2-Komplex mit einem Absorptionsmaximum bei 1000 nm gebildet.

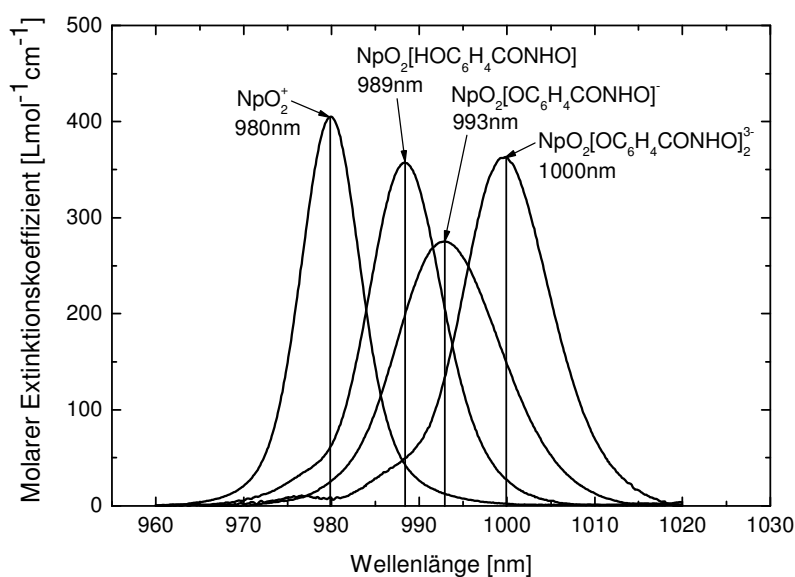


Abbildung 4.1.9 Einzelkomponentenspektren von NpO_2^+ , $\text{NpO}_2[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]$ und $\text{NpO}_2[\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^-$.

Für die Komplexbildung von NpO_2^+ mit SHA liegen keine Vergleichsdaten aus der Literatur vor.

Tabelle 4.1.4 Komplexbildungskonstanten, Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Neptunyl-SHA-Komplexe bestimmt mit UV-Vis Spektroskopie.

Methode	Komplex $\text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r$	$p\ q\ r$	$\log \beta_{\text{diese Arbeit}}$	$\epsilon\ [\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\lambda_{\text{max}}\ [\text{nm}]$
UV-Vis	$\text{NpO}_2[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^+$	1 1 1	13.68 ± 0.05	343	989
	$\text{NpO}_2[\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^-$	1 1 0	6.09 ± 0.10	271	993
	$\text{NpO}_2[\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2^{3-}$	1 2 0	9.32 ± 0.20	347	1000

Die Stärke der Komplexe von SHA mit den drei untersuchten Actiniden nimmt von U(VI) über Cm(III) zu Np(V) ab. Die Ursache dafür ist die unterschiedliche Ladungsdichte der Actinidionen. Eine ausführliche Diskussion dazu findet sich in Kapitel 4.1.8.

4.1.2 Benzohydroxamsäure (BHA)

BHA wurde als weiterer Modellligand für die Hydroxamat-Funktionalität der Pyoverdine eingesetzt. BHA besitzt im Gegensatz zu SHA keine phenolische OH-Gruppe. Aus einem Vergleich der Ergebnisse von SHA und BHA lassen sich also Rückschlüsse auf den Einfluss der phenolischen OH-Gruppe auf die Actinid-Komplexierung ziehen. Neben der Bestimmung der Protolysegleichgewichte von BHA wurde hier die Komplexbildung von BHA mit U(VI) und Cm(III) mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht.

4.1.2.1 pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren

In Abbildung 4.1.10 sind die gemessenen UV-Vis Spektren von BHA in Abhängigkeit des pH-Wertes in einem pH-Bereich von 2-11 und die mit SPECFIT berechneten Einzelkomponentenspektren der Protolysespezies von BHA dargestellt.

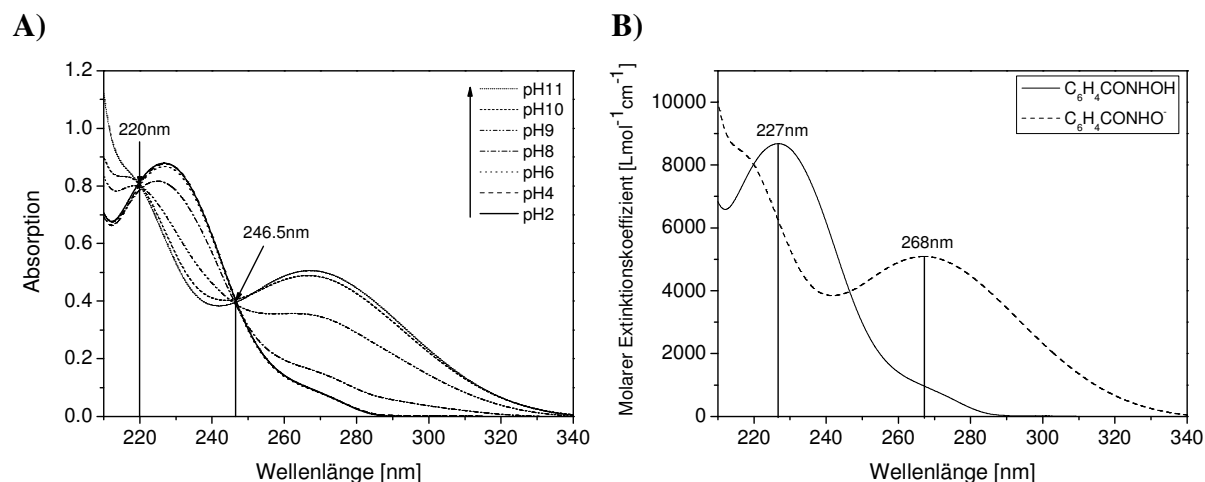
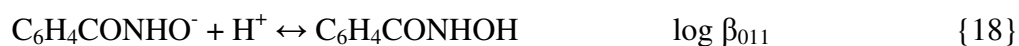


Abbildung 4.1.10 A) UV-Vis Spektren von $1 \cdot 10^{-4}$ M BHA in 0.1 M NaClO_4 in Abhängigkeit des pH-Wertes, B) berechnete Einzelspektren der Protolysespezies von BHA.

Benzohydroxamsäure bildet in wässriger Lösung zwei Spezies, die protonierte neutrale Form $\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHOH}$ im pH-Bereich kleiner 9 und die negativ geladene einfach deprotonierte Form $\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}^-$ bei pH-Werten größer 9. Im Absorptionsspektrum (Abbildung 4.1.10 A) sind zwei isosbestische Punkte bei 220 und 246.5 nm erkennbar. Bei diesen Wellenlängen haben die beiden Spezies denselben molaren Extinktionskoeffizienten. Die Protolysegleichung lautet:



In Tabelle 4.1.5 ist die berechnete Protolysekonstante, die molaren Extinktionskoeffizienten und die Absorptionsmaxima der Protolysespezies zusammengefasst [130].

Tabelle 4.1.5 Bildungskonstante, molare Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima der Protolysespezies von BHA.

Spezies	pqr	$\log \beta_{\text{diese Arbeit}}$	ϵ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]	$\log \beta_{\text{Lit. [69]}}$
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}^-$	0 1 0		5055	268	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHOH}$	0 1 1	8.76 ± 0.05	8664	227	8.78 ± 0.01

Der pK_S -Wert der Benzohydroxamsäure ist gleich der Bildungskonstante, also 8.76.

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem aus der Literatur (Kapitel 2.4.2) bekannten mit potentiometrischer Titration bestimmten pK_S -Wert überein.

4.1.2.2 Komplexierung mit Uran(VI)

Die Komplexierung von U(VI) mit BHA wurde mit UV-Vis Spektroskopie und TRFLS untersucht. Die spektroskopischen Eigenschaften von U(VI)-BHA-Spezies sind bisher unbekannt.

In Abbildung 4.1.11 sind die gemessenen UV-Vis Spektren in Abhängigkeit der BHA-Konzentration bei pH 3 und 4 zusammengefasst.

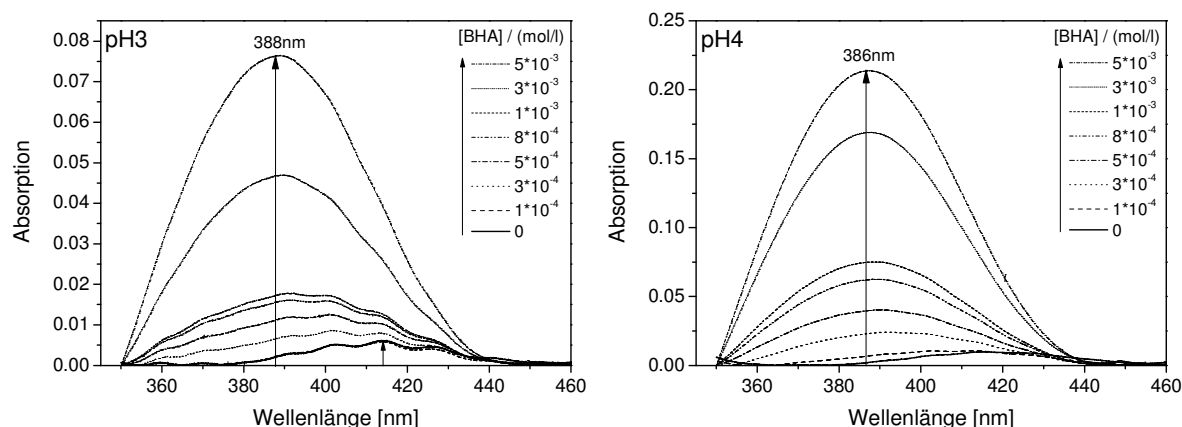


Abbildung 4.1.11 Gemessene UV-Vis Spektren in Abhängigkeit der BHA-Konzentration bei pH 3 und pH 4 und einer Uranylkonzentration von 0.001 M ($I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$).

In den Absorptionsspektren erkennt man eine Zunahme der Absorption und eine Verschiebung in den niedrigeren Wellenlängenbereich (Blaushift) um 26 nm (pH 3) bzw. 28 nm (pH 4). Eine Komplexierung zwischen UO_2^{2+} und BHA hat stattgefunden. Die Komplexierung kann durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



Die Stabilitätskonstanten sowie die Einzelkomponentenspektren wurden mit SPECFIT bestimmt und sind in Tabelle 4.1.6 und Abbildung 4.1.12 dargestellt [130].

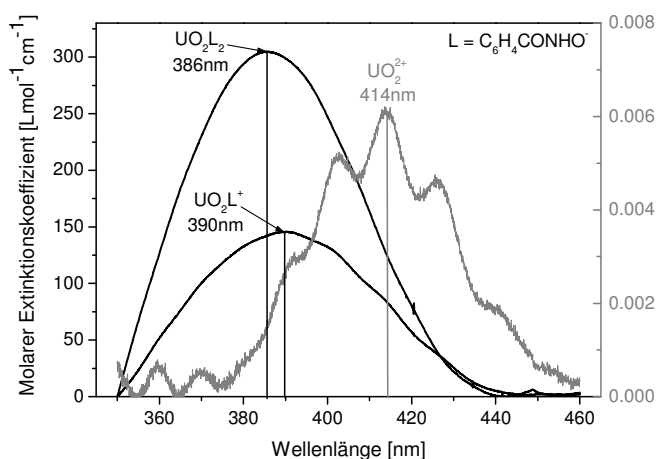


Abbildung 4.1.12 Einzelkomponentenspektren von UO_2^{2+} , $\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^+$ und $\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2$.

In Abbildung 4.1.13 sind die gemessenen Fluoreszenzspektren von U(VI) in Abhängigkeit der BHA-Konzentration bei pH 3 und 4 dargestellt.

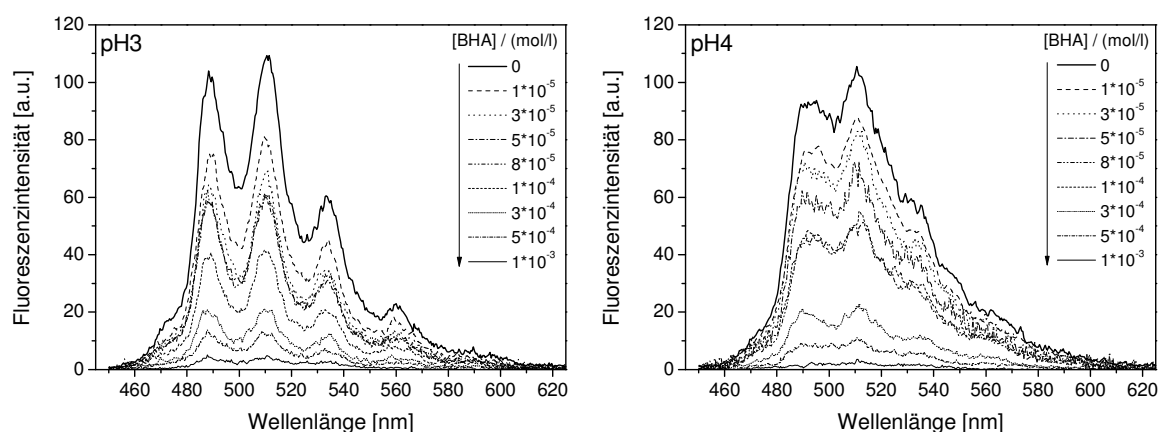


Abbildung 4.1.13 Gemessene Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der BHA-Konzentration bei pH 3 und 4 und bei einer UO_2^{2+} -Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M ($I = 0.1$ M NaClO_4) nach 1 ns.

In den Spektren bei pH 3 erkennt man sowohl eine Abnahme der Fluoreszenzintensität als auch eine Abnahme der Lebensdauer (Anhang Tabelle A-2) mit steigender BHA-Konzentration. Es liegt also statisches und dynamisches Quenchen vor. Die Spektren zeigen einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Lebensdauer von $1.1 \mu\text{s}$ für das freie Uranylion. Der gebildete U(VI)-BHA-Komplex emittiert kein Fluoreszenzlicht. Die Slope-Analyse zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten ergab einen Anstieg von 0.7, was auf die Bildung eines 1:1-Komplexes schließen lässt. Die für den 1:1-Komplex berechnete Stabilitätskonstante ist in Tabelle 4.1.6 angegeben.

Die Spektren bei pH 4 zeigen ebenso wie bei SHA einen statischen und dynamischen Quenchprozess. Die Lebensdauern des biexponentiellen Zerfalls betragen $1.1 \mu\text{s}$ für das freie

Uranylion und 15 μs für die Uranylhydroxospezies $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$. Die Auswertung der Spektren mit der Slope-Analyse ergab einen Anstieg von 1.2, was auf die zusätzliche Bildung eines zweiten Komplexes hindeutet. Die Stabilitätskonstanten wurden mit SPECFIT bestimmt und sind in Tabelle 4.1.6 angegeben [135].

Um die Anzahl der an der Komplexbildung beteiligten Protonen zu bestimmen, wurde auch in diesem Fall eine graphische Analyse des Massenwirkungsgesetzes als Funktion des pH-Wertes durchgeführt. Dabei wurde die Bildung des 1:2-Komplexes ab pH 4 durch einen Anstieg von 2.17 (d.h. Freisetzung von zwei Protonen) bestätigt.

Tabelle 4.1.6 Komplexbildungskonstanten, Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Uranyl-BHA-Komplexe bestimmt mit UV-Vis Spektroskopie und TRFLS [d.A. - diese Arbeit] sowie als Vergleich die mit Potentiometrie bestimmte Stabilitätskonstante aus der Literatur.

Methode	Komplex $M_pL_qH_r$	pqr	$\log \beta_{\text{diese Arbeit}}$	ϵ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]
UV-Vis	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^+$	1 1 0	7.96 ± 0.05	146	390
[d.A.]	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2$	1 2 0	15.25 ± 0.11	304	386
TRLFS	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^+$	1 1 0	7.92 ± 0.11		
[d.A.]	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2$	1 2 0	16.88 ± 0.49		
PT [61]	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^+$	1 1 0	7.42 ± 0.01		
	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2$	1 2 0	14.19 ± 0.01		

Die spektroskopisch bestimmten Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe des U(VI)-BHA-Systems stimmen sehr gut miteinander und mit den aus der Literatur mit potentiometrischer Titration bestimmten Konstanten überein. Die Stärke der 1:1-Komplexe von BHA mit U(VI) ist mit der der 1:1-Komplexe von SHA mit U(VI) vergleichbar.

Die Stabilitätskonstanten der 1:2-Komplexe von BHA mit U(VI) differieren leicht. Die mit TRFLS ermittelten Stabilitätskonstanten sind höher als die mit UV-Vis gemessenen. Dies lässt sich wahrscheinlich auf die Korrektur der Fluoreszenzintensitäten um den Anteil des dynamischen Quenchens zurückführen. Geht dieser zu stark ein, nimmt die Konzentration des freien Uranylions stärker ab als nur durch die Komplexbildung verursacht. Nach dem Massenwirkungsgesetz wird dann die berechnete Stabilitätskonstante größer als sie in der Realität ist. Dies könnte die auch bei anderen Liganden beobachteten höheren Komplexbildungskonstanten aus den TRFLS-Messungen erklären.

Eine ausführliche Diskussion zum Vergleich der Stabilitätskonstanten der verschiedenen Liganden ist in Kapitel 4.1.8 zu finden.

4.1.2.3 Komplexierung mit Curium(III)

Zur Komplexbildung von BHA mit Cm(III) gibt es keine Erkenntnisse aus der Literatur. Die Komplexbildung wurde erstmals mittels TRFLS untersucht.

Abbildung 4.1.14 zeigt die gemessenen Fluoreszenzspektren bei direkter (395 nm) und indirekter (360 nm) Anregung von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm^{3+} mit $1.5 \cdot 10^{-4}$ M BHA in Abhängigkeit des pH-Wertes.

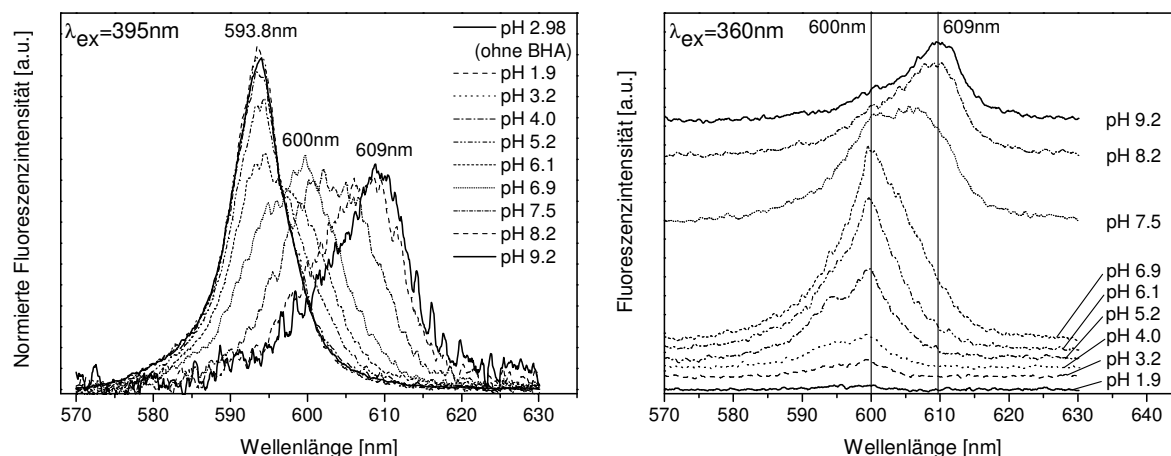


Abbildung 4.1.14 Gemessene Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einer BHA-Konzentration von $1.5 \cdot 10^{-4}$ M und einer Cm^{3+} -Konzentration von $3 \cdot 10^{-7}$ M ($I = 0.1$ M NaClO_4) mit Anregungswellenlängen von 395 nm (flächennormiert) und 360 nm (energienormiert).

Die bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm gemessenen Fluoreszenzspektren zeigen eine Verschiebung der Emissionsmaxima in den höheren Wellenlängenbereich mit zunehmenden pH-Wert vom charakteristischen Emissionsmaximum des Cm^{3+} -Ions bei 593.8 nm über 600 nm bis zu einem Emissionsmaximum von 609 nm. Daraus lässt sich schließen, dass eine Komplexbildung zwischen Cm(III) und BHA stattgefunden hat. Bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm sind eine zunehmende Fluoreszenzintensität und eine Verschiebung der Emissionsmaxima in den höheren Wellenlängenbereich zu beobachten. Zwei verschiedene Cm(III)-BHA-Spezies werden gebildet. Die erste Spezies bildet sich im pH-Bereich 4-7 mit einem Emissionsmaximum von 600 nm und einer Lebensdauer von 85 μs . Bei pH-Werten größer 7 entsteht die zweite Spezies mit einem Emissionsmaximum von 609 nm und einer Lebensdauer von 150 μs . Die Komplexbildungsreaktionen können durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Die Auswertung der bei beiden Anregungswellenlängen gemessenen Spektren erfolgte mit SPECFIT. Die berechneten Einzelkomponentenspektren sind in Abbildung 4.1.15 dargestellt. Die Emissionsmaxima der Cm(III)-BHA-Komplexe bestimmt mit direkter und indirekter Anregung stimmen sehr gut überein.

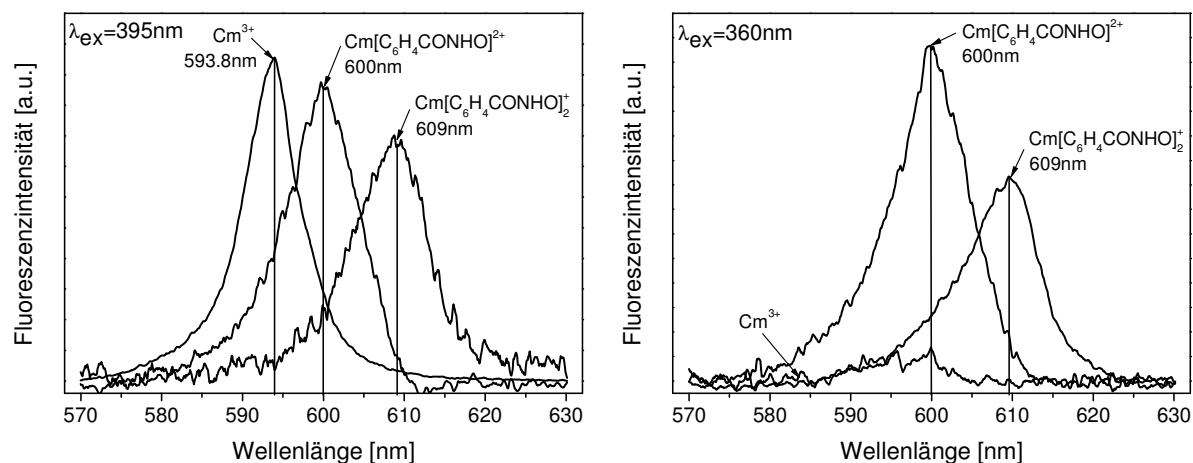


Abbildung 4.1.15 Einzelkomponentenspektren von Cm^{3+} , $\text{Cm}[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^{2+}$ und $\text{Cm}[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2^+$ bei Anregungswellenlängen von 395 und 360 nm.

Die Stabilitätskonstanten wurden für beide Anregungsarten berechnet. Bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm beträgt die Stabilitätskonstante für den 1:1-Komplex $\log \beta_{110} = 6.42 \pm 0.11$ und für den 1:2-Komplex $\log \beta_{120} = 11.25 \pm 0.36$. Bei indirekter Anregung (360 nm) ergab die Auswertung Stabilitätskonstanten von $\log \beta_{110} = 6.61 \pm 0.21$ und $\log \beta_{120} = 11.95 \pm 0.35$. Die sowohl bei direkter als auch bei indirekter Anregung bestimmten Stabilitätskonstanten stimmen sehr gut miteinander überein. Die über beide Anregungsarten gemittelten Komplexbildungskonstanten sowie die Emissionsmaxima und Lebensdauern der beiden Cm(III)-BHA-Komplexe sind in Tabelle 4.1.7 zusammengefasst [27].

Tabelle 4.1.7 Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ und $\log K$, Emissionsmaxima und Lebensdauern der Curium(III)-BHA-Komplexe bestimmt mit TRLFS.

Method	Komplex $M_pL_qH_r$	pqr	$\log \beta_{\text{diese Arbeit}}$	$\log K$	λ_{max} [nm]	τ [μs]
TRLFS	$\text{Cm}[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^{2+}$	1 1 0	6.52 ± 0.19	6.52	600	80 ± 8
	$\text{Cm}[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2^+$	1 2 0	11.60 ± 0.50	11.60	609	150 ± 23

Wie schon für die Komplexierung von SHA mit Cm(III) beschrieben (siehe Kapitel 4.1.1.3), kann die Lebensdauer zur Bestimmung der in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III)-

Ions koordinierten Wassermoleküle eingesetzt werden. Dabei wird die von Kimura und Choppin [138] beschriebene lineare Beziehung verwendet. Die für den 1:1-Komplex bestimmte Lebensdauer von 85 μs entspricht demnach 6.8 Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre. Dies bedeutet, dass zwei Wassermoleküle durch die bidentate Anbindung des Cm^{3+} -Ions an die beiden Sauerstoffatome der Hydroxamsäuregruppe verdrängt werden. Bei der 1:2-Komplexierung werden bei einer Lebensdauer von 150 μs fünf Wassermoleküle verdrängt. Die mit SPECFIT gefundene bidentate Koordination der Hydroxamsäuregruppen der beiden BHA-Moleküle weist auf eine Verdrängung von vier Wassermolekülen hin. Die Differenz von einem Wassermolekül könnte durch zusätzliche Quenchprozesse des Liganden verursacht sein, die die lineare Beziehung von Kimura und Choppin nicht direkt anwendbar erscheinen lassen.

Wie auch schon bei der Komplexierung von SHA mit U(VI) und Cm(III) beobachtet werden konnte, weisen die Cm(III)-Komplexe mit BHA geringere Stabilitätskonstanten als die U(VI)-Komplexe auf. Diese Abnahme der Komplexstabilität kann mit der unterschiedlichen Ladungsdichte der Actinidionen erklärt werden und wird in Kapitel 4.1.8 näher erläutert.

4.1.3 Benzoesäure (BA)

BA als einfacher aromatischer Ligand mit einer Carboxylfunktionalität wurde untersucht, um den Einfluss von Carboxylgruppen von Bioliganden auf die Komplexierung von Actinidionen einschätzen zu können. Aufgrund der vergleichsweise geringen Stabilitätskonstanten von bekannten BA-Actinid-Komplexen (siehe Kapitel 2.4.3) lässt sich abschätzen, dass BA mit den Actiniden weniger starke Komplexe bilden wird als die Hydroxamat-Liganden. Bei BA wurde neben der Bestimmung der Protolysegleichgewichte lediglich die Komplexierung mit U(VI) beispielhaft untersucht.

4.1.3.1 pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren

Abbildung 4.1.16 zeigt die gemessenen UV-Vis Spektren von Benzoesäure in Abhängigkeit des pH-Wertes im pH-Bereich 2-6 und die berechneten Einzelkomponentenspektren der Protolysespezies.

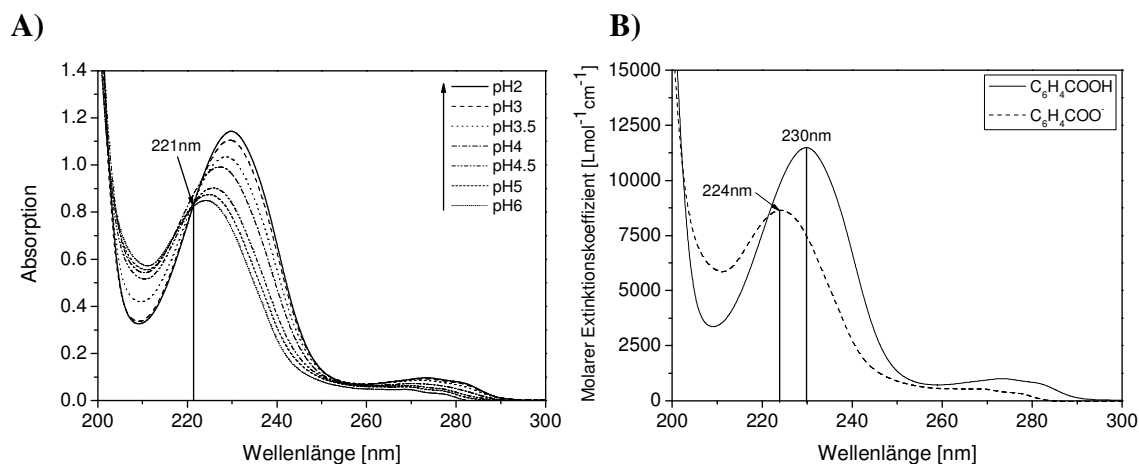


Abbildung 4.1.16 A) UV-Vis Spektren von 1×10^{-4} M BA in 0.1 M NaClO_4 in Abhängigkeit des pH-Wertes, B) berechnete Einzelspektren der Protolysespezies von BA.

Benzoessäure bildet in wässriger Lösung zwei verschiedene Spezies, die neutrale Form $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ im sauren pH-Bereich und die negativ geladene einfach deprotonierte Form $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ bei pH-Werten größer 4. Im Absorptionsspektrum kann man einen isosbestischen Punkt bei 221 nm erkennen. Die Reaktionsgleichung der Protolyse lautet wie folgt:



Die berechnete Protolysekonstante, die molaren Extinktionskoeffizienten und die Absorptionsmaxima der Protolysespezies sind in Tabelle 4.1.8 wiedergegeben [130].

Tabelle 4.1.8 Bildungskonstante, molare Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima der Protolysespezies von BA.

Spezies	pqr	$\log \beta_{\text{diese Arbeit}}$	ϵ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]	$\log \beta_{\text{Lit. [76]}}$
$\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	0 1 0		8620	224	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	0 1 1	3.94 ± 0.01	11444	230	4.00 ± 0.02

Der pK_s -Wert der Benzoessäure beträgt 3.94 und stimmt sehr gut mit der von D. Vulpius [76] mit potentiometrischer Titration und UV-Vis Spektroskopie bestimmten Konstante überein.

4.1.3.2 Komplexierung mit Uran(VI)

Die Komplexierung von Benzoessäure mit U(VI) wurde sowohl mit UV-Vis Spektroskopie als auch mit TRFLS untersucht.

In Abbildung 4.1.17 sind die gemessenen Absorptionsspektren in Abhängigkeit der BA-Konzentration bei pH 3 und 4 dargestellt.

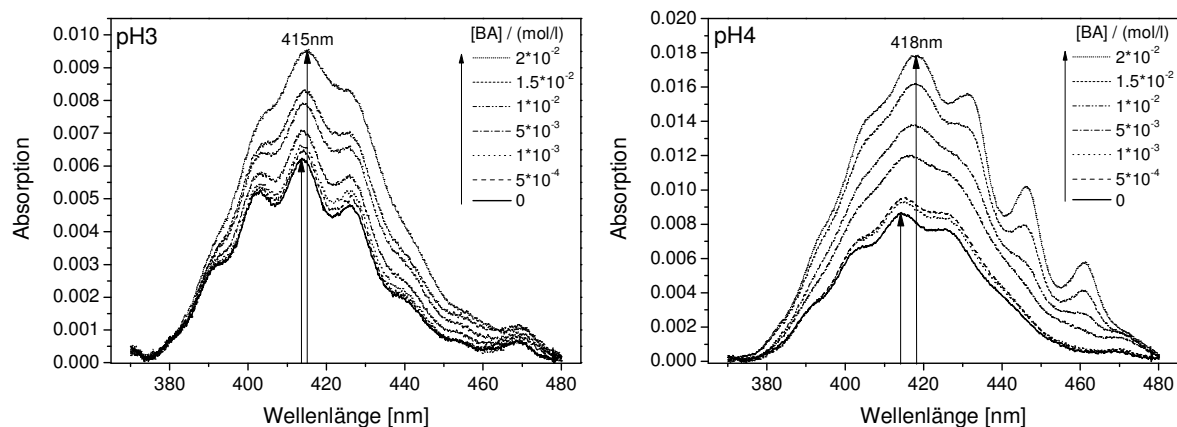


Abbildung 4.1.17 Gemessene UV-Vis Spektren in Abhängigkeit der BA-Konzentration bei pH 3 und pH 4 und einer Uranylkonzentration von 0.001 M ($I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$).

Man erkennt bei beiden pH-Werten eine Zunahme der Absorption und eine Verschiebung der Absorptionsmaxima um 1 nm (pH 3) bzw. 4 nm (pH 4) in den höheren Wellenlängenbereich (Rotshift) im Vergleich zum Spektrum des reinen Uranylions. Daraus lässt sich schließen, dass eine Komplexbildung zwischen UO_2^{2+} und BA stattgefunden hat. Die größere Verschiebung bei den Spektren bei pH 4 ist auf einen höheren Anteil von Komplexspezies zurückzuführen.

Die unterschiedliche Verschiebung der Absorptionsspektren der Hydroxamat-Liganden SHA und BHA und der Benzoesäure zeigt, dass die Anbindung des U(VI) an Hydroxamsäuregruppen in einer Blauverschiebung der Spektren, die Anbindung an Carboxylgruppen jedoch in einer Rotverschiebung der Absorptionsspektren resultiert. Die Anbindung des U(VI) an verschiedene funktionelle Gruppen hat also unterschiedliche Verschiebungen der Absorptionsspektren zur Folge.

Die Auswertung der Spektren und die Bestimmung der Stabilitätskonstanten erfolgten mit SPECFIT. Es wurde ein 1:1-Komplex bestimmt. Die Komplexbildung kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Die bestimmte Stabilitätskonstante des 1:1-Komplexes sowie das Absorptionsmaximum und der molare Extinktionskoeffizient sind in Tabelle 4.1.9 angegeben, die Einzelkomponentenspektren des Komplexes und des freien Uranylions sind in Abbildung 4.1.18 dargestellt [130].

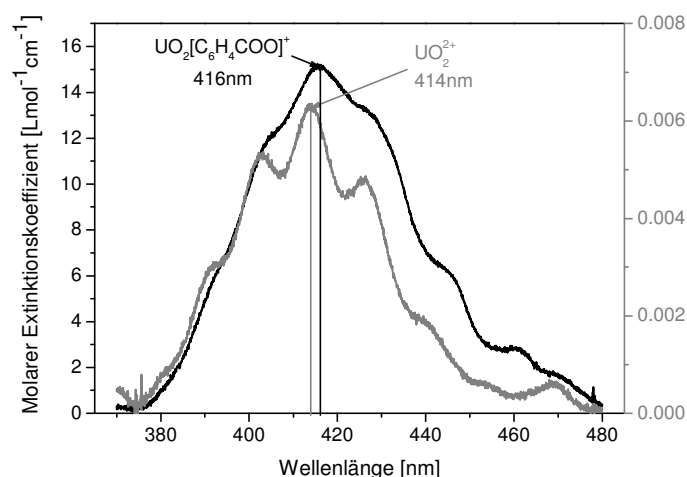


Abbildung 4.1.18 Einzelkomponentenspektren von UO_2^{2+} und $\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]^+$.

Die gemessenen Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der BA-Konzentration bei pH 3 und 4 sind in Abbildung 4.1.19 dargestellt.

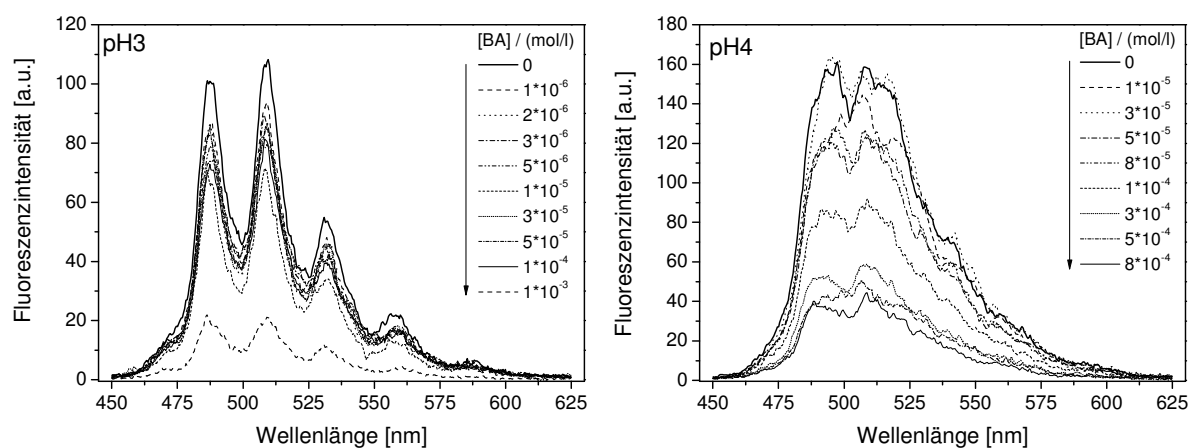


Abbildung 4.1.19 Gemessene Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der BA-Konzentration bei pH 3 und 4 bei einer UO_2^{2+} -Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M ($I = 0.1$ M NaClO_4) nach 1 ns.

Bei beiden pH-Werten lässt sich eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender BA-Konzentration erkennen. Das lässt auf einen statischen Quenchprozess bei dieser Komplexierung schließen. Außerdem nehmen die Lebensdauern ab, was auf einen zusätzlichen dynamischen Quenchprozess hinweist (Anhang Tabelle A-3). Bei pH 3 wurde ein monoexponentieller Zerfall mit einer Lebensdauer von $1.2 \mu\text{s}$ für das freie Uranylion und bei pH 4 ein biexponentieller Zerfall mit Lebensdauern von $1.1 \mu\text{s}$ für das freie Uranylion und $10.4 \mu\text{s}$ für die Hydroxospezies $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ bestimmt. Der gebildete Uranyl-BA-Komplex zeigt keine Fluoreszenzeigenschaften. In den Spektren bei pH 4 erkennt man den Einfluss des Uranylhydroxokomplexes $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, der zu etwa 4% vorliegt und sehr hohe

Fluoreszenzintensitäten bei sehr kleinen Konzentrationen zeigt. Das gemessene Spektrum muss deshalb vor der Auswertung mit Hilfe der Peakentfaltung (Methode der kleinsten Quadrate) um den Anteil der Hydroxospezies korrigiert werden. Die Auswertung der Spektren erfolgte dann mit der Slope-Analyse. Ein Anstieg von 0.95 (pH 3) bzw. 0.88 (pH 4) gibt die Bildung eines 1:1-Komplexes nach Gleichung {24} an. Die bestimmte Stabilitätskonstante ist in Tabelle 4.1.9 angegeben [135]. Sie stimmt gut mit der aus den Absorptionsspektren berechneten Konstante überein. Im Gegensatz zu SHA und BHA ergibt die graphische Analyse des Massenwirkungsgesetzes als Funktion des pH-Wertes einen Anstieg von 0.98 bei allen pH-Werten, d.h. die Freisetzung eines Protons während der Komplexbildung. Das bestätigt die Ergebnisse der Slope-Analyse, nach der lediglich ein 1:1-Komplex gebildet wird.

Tabelle 4.1.9 Komplexbildungskonstanten, Absorptionsmaximum und molarer Extinktionskoeffizient des Uranyl-BA-Komplexes bestimmt mit UV-Vis Spektroskopie und TRFLS [d.A. - diese Arbeit] sowie als Vergleich die mit Potentiometrie bestimmte Stabilitätskonstante aus der Literatur.

Method	Komplex $M_pL_qH_r$	pqr	$\log \beta$	ϵ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]
UV-Vis [d.A.]	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]^+$	1 1 0	3.37 ± 0.14	15	416
TRFLS [d.A.]	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]^+$	1 1 0	3.56 ± 0.05		
PT [76]	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]^+$	1 1 0	2.82 ± 0.08		

Die in dieser Arbeit mit UV-Vis Spektroskopie und TRFLS bestimmte Stabilitätskonstante ist größer als die von D. Vulpius [76] mit potentiometrischer Titration bestimmte. Dies wird wahrscheinlich durch die unterschiedlichen experimentellen Methoden (Spektroskopie und Titration) verursacht. Außerdem lässt sich die mit TRFLS bestimmte höhere Stabilitätskonstante auf die Korrektur der Fluoreszenzintensitäten infolge des dynamischen Quenchens zurückführen (siehe Diskussion im Kapitel 4.1.2.2).

4.1.4 Desferrioxamin B (DFO)

DFO ist ein natürliches, lineares Siderophor mit drei Hydroxamsäuregruppen und wurde als Vergleich zu den Pyoverdinen untersucht. Aufgrund der Anzahl der funktionellen Gruppen sind für die Actinid-Komplexe des DFO höhere Stabilitätskonstanten als für die Monohydroxamate zu erwarten. Aus dem Vergleich der Ergebnisse des DFO mit denen der Pyoverdine lässt sich der Einfluss der Hydroxamat-Funktionalität auf die Komplexierung der Pyoverdine mit den Actiniden abschätzen. Auch hier wurden zunächst mittels

Absorptionsspektroskopie die Protolysegleichgewichte bestimmt und anschließend die Komplexierung mit U(VI) untersucht.

4.1.4.1 pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren

Abbildung 4.1.20 zeigt die gemessenen UV-Vis Spektren des Desferrioxamin B in Abhängigkeit des pH-Wertes im pH-Bereich 2-11 und die berechneten Einzelkomponentenspektren der Protolysespezies.

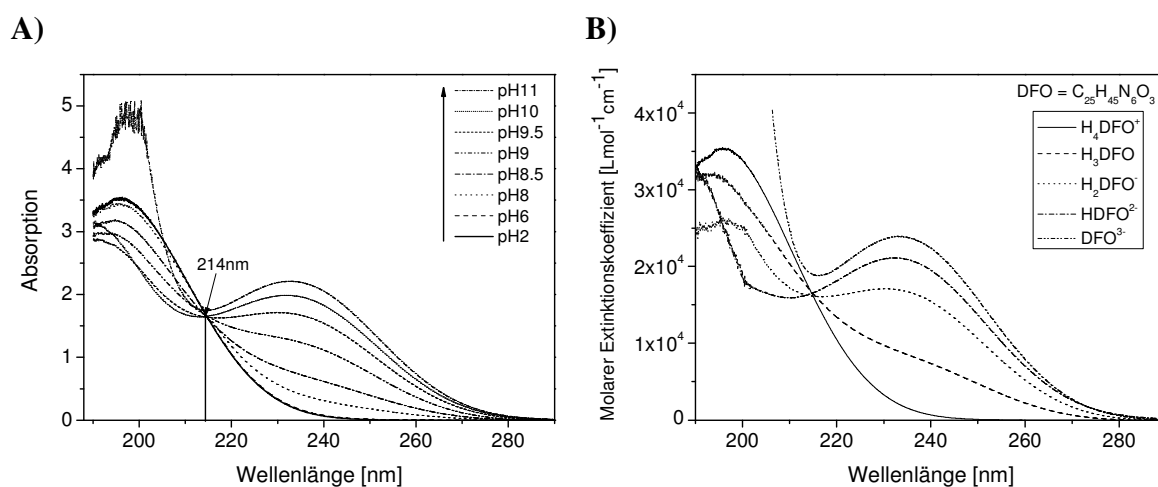
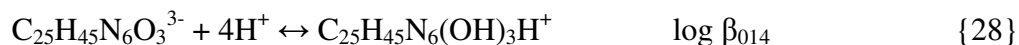
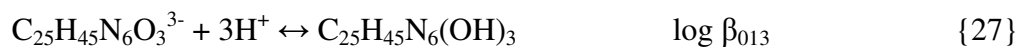
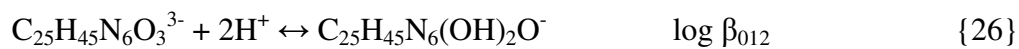
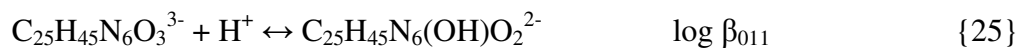


Abbildung 4.1.20 A) UV-Vis Spektren von $1 \cdot 10^{-4}$ M DFO in 0.1 M NaClO₄ in Abhängigkeit des pH-Wertes, B) berechnete Einzelspektren der Protolysespezies von DFO.

Desferrioxamin B bildet in wässriger Lösung fünf verschiedene Spezies, die nach folgenden Reaktionsgleichungen gebildet werden:



In Tabelle 4.1.10 sind die bestimmten Bildungskonstanten der DFO-Protolysespezies zusammengefasst.

Tabelle 4.1.10 Bildungskonstanten, molare Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima der Protolysespezies von DFO.

Spezies	<i>p q r</i>	log $\beta_{\text{diese Arbeit}}$	ϵ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{max} [nm]	log $\beta_{\text{Lit. [84]}}$
C ₂₅ H ₄₅ N ₆ O ₃ ³⁻	0 1 0		24160	233	
C ₂₅ H ₄₅ N ₆ (OH)O ₂ ²⁻	0 1 1	11.18 ± 0.39	21007	233	10.84 ± 0.03
C ₂₅ H ₄₅ N ₆ (OH) ₂ O ⁻	0 1 2	20.78 ± 0.53	23725 17229	194 231	20.30 ± 0.04
C ₂₅ H ₄₅ N ₆ (OH) ₃	0 1 3	29.72 ± 0.55	31739 7351	191 233	29.30 ± 0.05
C ₂₅ H ₄₅ N ₆ (OH) ₃ H ⁺	0 1 4	38.08 ± 0.66	35070	195	37.60 ± 0.06

Die pK_S-Werte von Desferrioxamin B betragen dementsprechend:

pK_{S,1} = 8.36 für die Dissoziation von C₂₅H₄₅N₆(OH)₃H⁺

pK_{S,2} = 8.94 für die Dissoziation von C₂₅H₄₅N₆(OH)₃

pK_{S,3} = 9.60 für die Dissoziation von C₂₅H₄₅N₆(OH)₂O⁻

pK_{S,4} = 11.18 für die Dissoziation von C₂₅H₄₅N₆(OH)O₂²⁻

Der vierte pK_S-Wert von 11.18 kann nur ungefähr angegeben werden, da die pH-abhängige Messung für die Bestimmung der pK_S-Werte nur bis pH 11 durchgeführt wurde. Im Vergleich mit der aus der Literatur bekannten Konstanten von 10.84 zeigt sich jedoch eine gute Übereinstimmung. Die spektroskopisch bestimmten Säuredissoziationskonstanten stimmen sehr gut mit den potentiometrisch bestimmten, aus der Literatur (Kapitel 2.4.4) bekannten pK_S-Werten überein.

4.1.4.2 Komplexierung mit Uran(VI)

In Abbildung 4.1.21 sind die gemessenen Absorptionsspektren des U(VI)-DFO-Systems in Abhängigkeit der DFO-Konzentration bei pH 3 und 4 und einer UO₂²⁺-Konzentration von 1*10⁻³ M dargestellt.

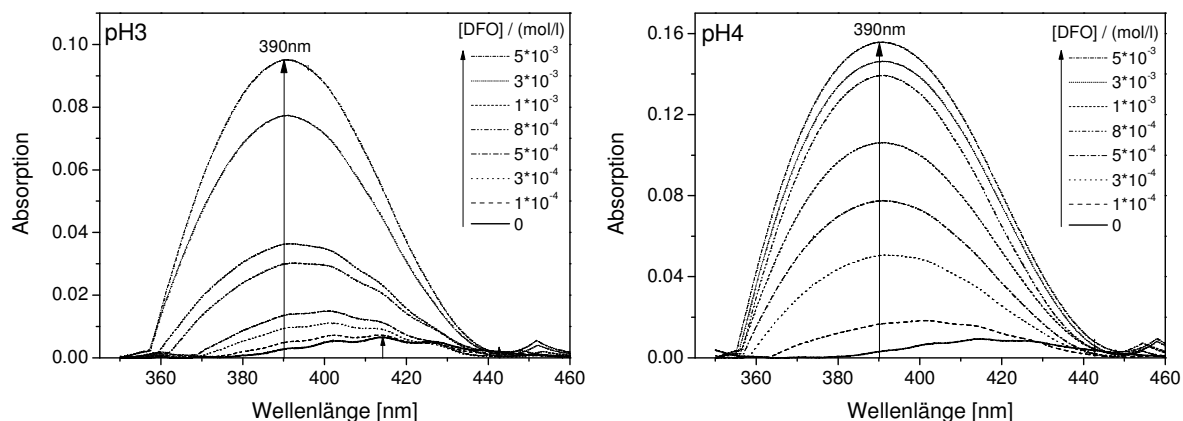
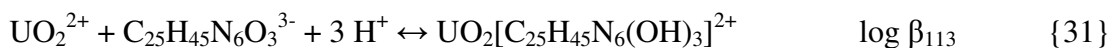
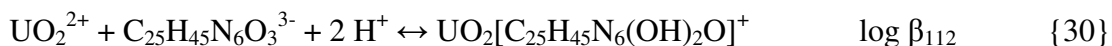
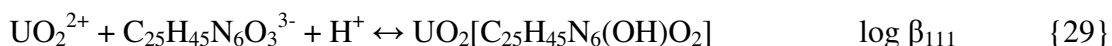


Abbildung 4.1.21 Gemessene UV-Vis Spektren in Abhängigkeit der DFO-Konzentration bei pH 3 und pH 4 und einer Uranylkonzentration von 0.001 M ($I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$).

In den Spektren erkennt man eine Zunahme der Absorption mit steigender DFO-Konzentration und eine Verschiebung der Peakmaxima um 24 nm zu niedrigeren Wellenlängen im Vergleich zum Spektrum des reinen Uranyliions. Dies zeigt, dass eine Komplexierung von UO_2^{2+} mit DFO stattgefunden hat. Die Verschiebung der Spektren in den niedrigeren Wellenlängenbereich bestätigt die Beobachtungen bei den Komplexierungsuntersuchungen von U(VI) mit SHA und BHA. Danach ist bei einer Anbindung des Uranyliions an Hydroxamat-Funktionen eine Blauverschiebung der Absorptionsspektren zu beobachten (siehe Kapitel 4.1.1.2 und 4.1.2.2)

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Faktoranalyseprogramm SPECFIT. Es konnte die Bildung eines 1:1-Komplexes bestimmt werden. Es war allerdings nicht eindeutig möglich, zu bestimmen, wie viele Protonen an der Komplexbildungsreaktion beteiligt sind. Die Komplexierung kann demnach nach einer der folgenden Reaktionsgleichungen ablaufen:



Die mit SPECFIT bestimmten Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 4.1.11 angegeben. Dabei ist zu beachten, dass bei der Komplexierung nur einer der drei angegebenen Komplexe gebildet wird. Es war nicht möglich, die genaue Stöchiometrie des 1:1-Komplexes zu bestimmen, da die Absorptionseigenschaften dieser Komplexe zu ähnlich sind. Daher sind die Einzelkomponentenspektren der 1:1-Komplexe für alle drei möglichen Stöchiometrien gleich. Es ist in Abbildung 4.1.22 dargestellt.

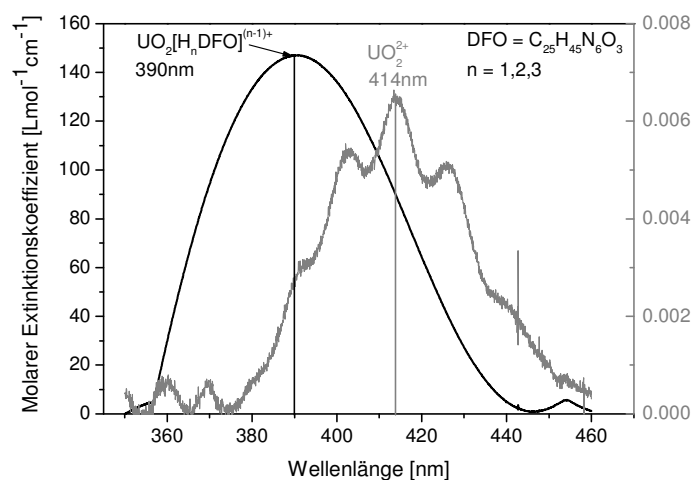


Abbildung 4.1.22 Einzelkomponentenspektren von UO_2^{2+} und des 1:1-Komplexes.

In Abbildung 4.1.23 sind die gemessenen Fluoreszenzspektren des U(VI)-DFO-Systems in Abhängigkeit der DFO-Konzentration bei pH 3 und 4 zusammengefasst.

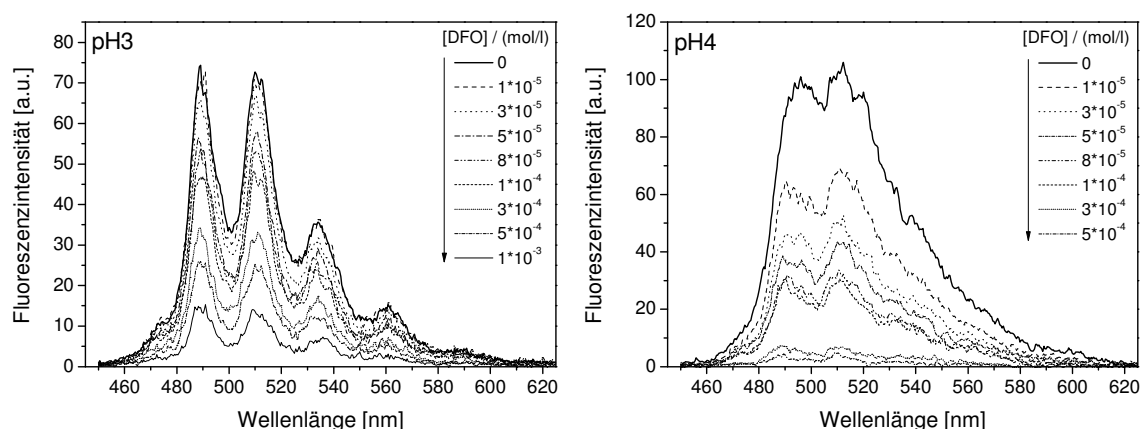


Abbildung 4.1.23 Gemessene Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der DFO-Konzentration bei pH 3 und 4 bei einer UO_2^{2+} -Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M ($I = 0.1$ M NaClO_4) nach 1 ns.

Die dargestellten Fluoreszenzspektren weisen bei beiden pH-Werten eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Ligandkonzentration auf, was auf das Vorliegen eines statischen Quenchprozesses schließen lässt. Bei pH 3 wurde ein monoexponentieller Zerfall mit einer Lebensdauer von $1.4 \mu\text{s}$ für das freie Uranylion, bei pH 4 ein biexponentieller Zerfall mit Lebensdauern von $1.4 \mu\text{s}$ für das freie Uranylion und $24 \mu\text{s}$ für eine Uranylhydroxospezies, wahrscheinlich $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (Lebensdauern von 23 und $25 \mu\text{s}$ bei Eliet [133] und Moulin [134]), beobachtet. Die Lebensdauern sinken ebenfalls mit steigender Ligandkonzentration (Anhang Tabelle A-4). Es liegt also zusätzlich dynamisches Quenchen vor. Vor der Auswertung der Spektren mit der Slope-Analyse müssen auch hier die Spektren bei pH 4 durch Peakentfaltung um den Anteil der Uranylhydroxospezies korrigiert werden.

Die Auswertung mit der Slope-Analyse ergab einen Anstieg von 0.9, was auf die Bildung eines 1:1-Komplexes schließen lässt. Wie schon bei der Untersuchung der Komplexbildung mit der UV-Vis Spektroskopie war es nicht möglich, die Anzahl der an der Komplexbildung beteiligten Protonen zu bestimmen. Die Komplexbildung kann nach den oben erwähnten drei Gleichungen {29}-{31} stattfinden. Für alle drei möglichen Komplexe wurden die Stabilitätskonstanten berechnet. Sie sind in Tabelle 4.1.11 angegeben.

Tabelle 4.1.11 Komplexbildungskonstanten, Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Uranyl-DFO-Komplexe bestimmt mit UV-Vis Spektroskopie und TRFLS (DFO = C₂₅H₄₅N₆O₃) [d.A. - diese Arbeit] sowie als Vergleich die mit spektrophotometrischer Titration bestimmte Stabilitätskonstante aus der Literatur. Der U(VI)-DFO-Komplex mit der bevorzugten Stöchiometrie ist kursiv dargestellt.

Methode	Komplex $M_pL_qH_r$	pqr	$\log \beta$	ϵ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]
UV-Vis [d.A.]	UO ₂ [HDFO]	1 1 1	30.96 ± 0.06	147	390
	<i>UO₂[H₂DFO]⁺</i>	<i>1 1 2</i>	<i>34.46 ± 0.06</i>	<i>147</i>	<i>390</i>
	UO ₂ [H ₃ DFO] ²⁺	1 1 3	37.96 ± 0.06	147	390
TRLFS [d.A.]	UO ₂ [HDFO]	1 1 1	31.08 ± 0.54		
	<i>UO₂[H₂DFO]⁺</i>	<i>1 1 2</i>	<i>34.58 ± 0.21</i>		
	UO ₂ [H ₃ DFO] ²⁺	1 1 3	38.08 ± 0.54		
SPT [87]	UO ₂ [H ₂ DFO]	1 1 1	22.90 ± 0.10	823	381
	UO ₂ [HDFO]	1 1 0	17.10 ± 0.40	1574	365
	UO ₂ [OHDFOH]	1 1 -1	22.80 ± 0.30	1411	362

Die mit UV-Vis Spektroskopie und TRFLS bestimmten Stabilitätskonstanten stimmen sehr gut miteinander überein. Es war nicht eindeutig möglich, zu bestimmen, welche Stöchiometrie der gebildete 1:1-Komplex besitzt. Da der Fehler der Stabilitätskonstante des 112-Komplexes bei den TRFLS Untersuchungen am geringsten ist, kann gefolgert werden, dass dieser Komplex bevorzugt gebildet wird (in Tabelle 4.1.11 kursiv dargestellt).

Zur Aufklärung der Stöchiometrie des U(VI)-DFO-Komplexes wurden zusätzlich ATR-FTIR-Messungen durchgeführt (ausführliche Diskussion dazu in Kapitel 4.2.1.2). Diese ergaben, dass sich bei pH 3 zunächst ein U(VI)-DFO-Komplex mit dem einfach deprotonierten DFO bildet (UO₂[H₃DFO]²⁺), mit steigendem pH-Wert bis pH 4 dann ein Komplex mit 112-Stöchiometrie (UO₂[H₂DFO]⁺). Dies bestätigt die Annahme, dass der 112-Komplex bevorzugt gebildet wird. Im untersuchten pH-Bereich zwischen pH 3 und 4 liegt die vollständig protonierte DFO-Spezies vor. Es ist bekannt, dass durch eine Komplexbildung von Metallionen mit organischen Liganden die Protolysereaktionen beeinflusst werden können. Szabo und

Grenthe haben dies zum Beispiel für das Uranyl-Glycin-System beschrieben [140]. Es ist also davon auszugehen, dass durch die Komplexierung von DFO mit U(VI) die Protolysereaktion derart verschoben wird, dass die einfach und doppelt deprotonierte DFO-Spezies für die Komplexierung zur Verfügung steht. Eine weitere Verschiebung der Protolysereaktion und damit die Bildung eines 111-Komplexes im untersuchten pH-Bereich von 3 bis 4 sind aufgrund der hohen Dissoziationskonstanten eher unwahrscheinlich.

Mullen et al. [87] bestimmten mit spektrophotometrischer Titration drei U(VI)-DFO-Komplexe mit einer 1:1-Stöchiometrie, deren Stabilitätskonstanten und Stöchiometrie stark von den in dieser Arbeit ermittelten abweichen. Sie untersuchten die Komplexierung im pH-Bereich von 3-10. Damit ist ein Vorliegen höher deprotonierter DFO-Spezies wahrscheinlich und demnach auch die Bildung von Komplexen mit 111- bzw. 110-Stöchiometrie. In dem von uns untersuchten sauren pH-Bereich von 3-4 beschreiben sie die Bildung eines U(VI)-DFO-Komplexes mit 111-Stöchiometrie, $\text{UO}_2[\text{H}_2\text{DFO}]$, mit einer Stabilitätskonstante von 22.9. Dieser Komplex entspricht dem in dieser Arbeit gefundenen Komplex $\text{UO}_2[\text{H}_2\text{DFO}]^+$; die gefundenen Absorptionsmaxima unterscheiden sich nur um 9 nm. Gründe für die Unterschiede in den bestimmten Stabilitätskonstanten sind aber bisher unbekannt.

4.1.5 6-Hydroxychinolin (6HQ)

6-Hydroxychinolin ist ein Modellligand für die Chromophorfunktionalität der Pyoverdine. Es ist zu vermuten, dass die Actinidionen monodentat an die katecholische Hydroxylgruppe des 6HQ binden. Es wurden die Protolysegleichgewichte des 6HQ sowie die Komplexbildung mit U(VI) bestimmt.

4.1.5.1 pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren

Abbildung 4.1.24 zeigt die gemessenen UV-Vis Spektren von 6-Hydroxychinolin in Abhängigkeit des pH-Wertes im pH-Bereich 1-13 und die berechneten Einzelkomponentenspektren der Protolysespezies.

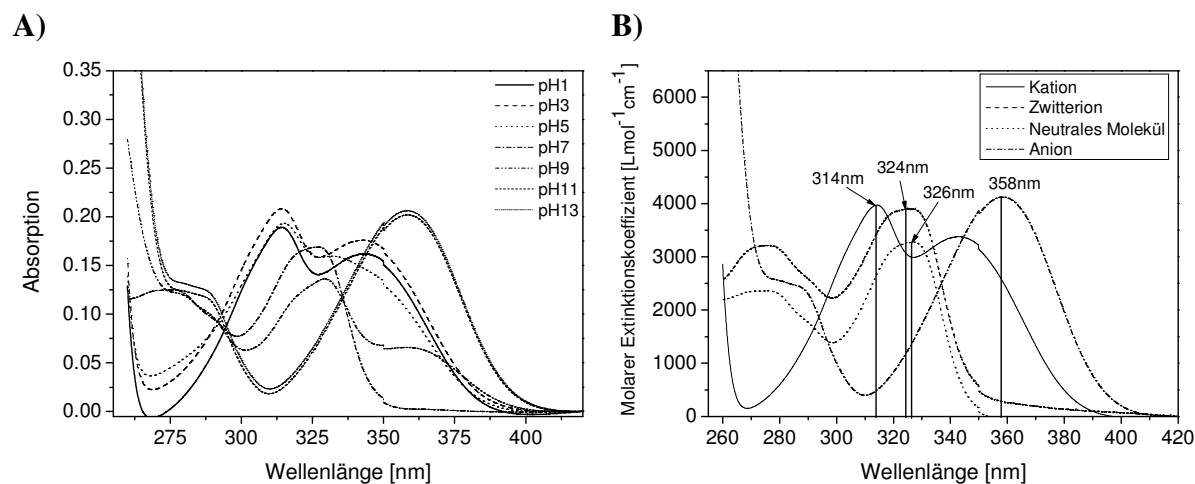


Abbildung 4.1.24 A) UV-Vis Spektren von $5 \cdot 10^{-5}$ M 6HQ in 0.1 M NaClO_4 in Abhängigkeit des pH-Wertes, B) berechnete Einzelspektren der Protolysespezies von 6HQ.

Mit SPECFIT konnten vier verschiedene wässrige Spezies von 6-Hydroxychinolin bestimmt werden, die mit den bereits in der Literatur beschriebenen übereinstimmen: das positiv geladene Kation, das Zwitterion, das neutrale Molekül und das einfach negativ geladene Anion (siehe auch Abbildung 2.4.7). Das neutrale Molekül und das Zwitterion lassen sich kaum durch die Einzelspektren voneinander unterscheiden, sie haben ähnliche Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten. In Tabelle 4.1.12 sind die berechneten pK_S -Werte, die molaren Extinktionskoeffizienten und die Absorptionsmaxima für die Protolysespezies angegeben. Für das Zwitterion konnte kein separater pK_S -Wert bestimmt werden. Die mit SPECFIT berechneten pK_S -Werte weichen von den aus der Literatur bekannten etwas ab. Gründe hierfür könnten sein, dass sich das neutrale Molekül und das Zwitterion kaum in ihren Absorptionsspektren unterscheiden.

Tabelle 4.1.12 Säuredissoziationskonstanten pK_S , molare Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima der Protolysespezies von 6HQ.

Spezies	pK_S (diese Arbeit)	ϵ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]	pK_S Lit. [95]
Kation	5.62 ± 0.23	3960	314	5.18
Zwitterion		3880	324	7.02
Neutrales Molekül	6.34 ± 0.58	3273	326	7.03
Anion	9.32 ± 0.07	4130	358	8.87

4.1.5.2 Komplexierung mit Uran(VI)

Abbildung 4.1.25 A zeigt die gemessenen UV-Vis Spektren von 6HQ in Abhängigkeit der Urankonzentration bei pH 1. Man kann erkennen, dass das Uranspektrum im Bereich von 450-350 nm vollständig vom Spektrum des 6HQ überlagert wird. Von Seiten des Metallions kann also keine Bestimmung der Komplexierung erfolgen. Die Absorptionseigenschaften des Liganden werden durch die Komplexierung mit dem Uranylion auch nur geringfügig verändert. Die Spektren erscheinen als Linearkombination der Einzelkomponentenspektren des reinen Uranylions und 6HQ (Abbildung 4.1.25 B). Auch Messungen bei höheren pH-Werten ergaben keine auswertbaren Ergebnisse.

Die UV-Vis Spektroskopie ist also nicht zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von 6-Hydroxychinolin mit Uran geeignet.

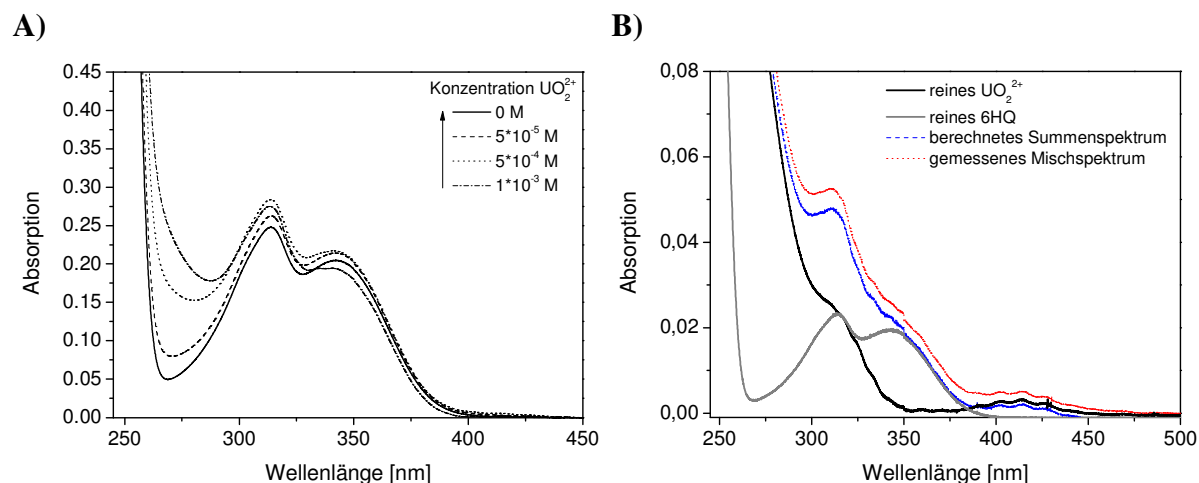


Abbildung 4.1.25 A) UV-Vis Spektren von $5 \cdot 10^{-5}$ M 6HQ in Abhängigkeit der UO_2^{2+} -Konzentration bei pH 1 und einer Ionenstärke von 0,1 M NaClO_4 ; B) Vergleich des UV-Vis Spektrums einer Mischlösung von UO_2^{2+} und 6HQ mit dem berechneten Summenspektrum der Einzelkomponenten.

Da die UV-Vis Spektroskopie nicht zur Untersuchung der Komplexbildung von U(VI) und 6HQ geeignet war, wurden Laserfluoreszenzmessungen durchgeführt. In Abbildung 4.1.26 sind die TRLFS-Spektren von $1 \cdot 10^{-5}$ M UO_2^{2+} in Abhängigkeit der 6HQ-Konzentration bei pH 3 und 4 dargestellt.

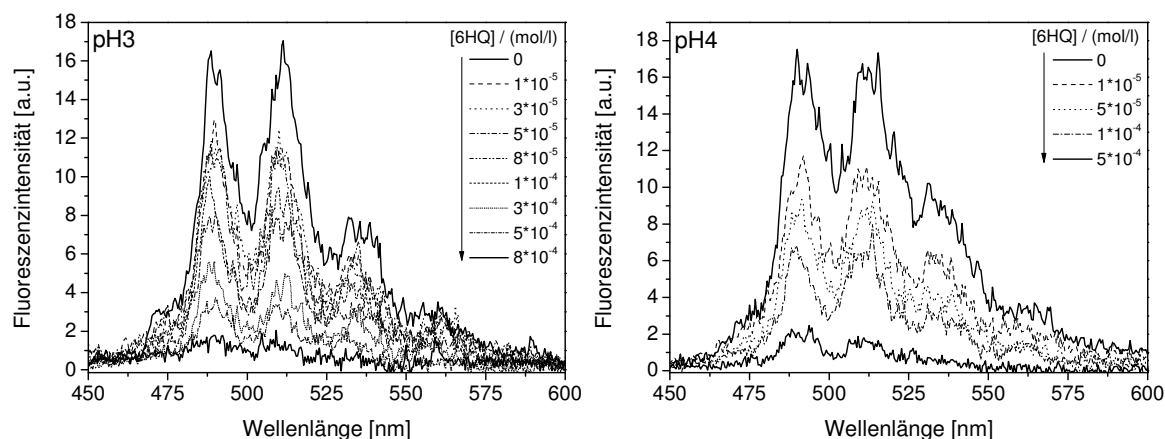
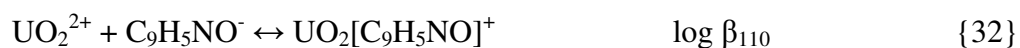


Abbildung 4.1.26 Gemessene Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der 6HQ-Konzentration bei pH 3 und 4 bei einer UO_2^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ M ($I = 0.1$ M NaClO_4) nach 201 ns.

Da die Eigenfluoreszenz des Liganden 6HQ die Fluoreszenz des Uranylions überlagert, wurde die Auswertung mit den Spektren ab 201 ns durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt ist die Fluoreszenz von 6HQ vollständig abgeklungen.

In den Spektren erkennt man bei beiden pH-Werten eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Ligandkonzentration. Dies lässt auf das Vorliegen eines statischen Quenchprozesses schließen. Bei pH 3 wurde ein biexponentieller Zerfall mit Lebensdauern von 25 ns für das 6HQ und $1.3 \mu\text{s}$ für das freie Uranylion beobachtet. Bei pH 4 liegt ein triexponentieller Zerfall vor. Dabei kann die erste Lebensdauer von 37 ns dem Liganden, die zweite Lebensdauer von $1.3 \mu\text{s}$ dem freien Uranylion und die dritte Lebensdauer von $35 \mu\text{s}$ dem Uranylhydroxid UO_2OH^+ (vgl. Eliet et al. [132]) zugeordnet werden. Die Lebensdauern sinken ebenfalls mit zunehmender Ligandkonzentration (Anhang Tabelle A-5). Es liegt zusätzlich dynamisches Quenchen vor. Vor der Auswertung der Spektren müssen auch hier die Spektren bei pH 4 um den Anteil der Uranylhydroxospezies mit Hilfe der Peakentfaltung korrigiert werden.

Die Auswertung der Spektren erfolgte sowohl mit der Slope-Analyse als auch mit dem Faktoranalyseprogramm SPECFIT. Die Auswertung mit der Slope-Analyse ergab einen Anstieg von 1.13 (pH 3) bzw. 1.03 (pH 4). Dies weist eindeutig auf die Bildung eines 1:1-Komplexes hin. Aus den SPECFIT-Kalkulationen ließ sich ableiten, dass die Komplexbildung von UO_2^{2+} mit der anionischen Spezies des 6HQ stattfindet. Der Fit mit der kationischen Spezies des 6HQ lieferte schlechtere Ergebnisse. Die Komplexbildung kann demnach mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Die unter Einbeziehung des pK_S -Wertes der anionischen 6HQ-Spezies von 8.87 berechnete Stabilitätskonstante ist in Tabelle 4.1.13 angegeben.

Tabelle 4.1.13 Komplexbildungskonstante des Uranyl-6HQ-Komplexes bestimmt mittels TRFLS.

Method	Komplex $M_pL_qH_r$	pqr	$\log \beta_{\text{diese Arbeit}}$
TRFLS	$UO_2[C_9H_5NO]^+$	1 1 0	9.67 ± 0.13

In der Literatur sind bisher keine vergleichbaren Metallkomplexe mit 6-Hydroxychinolin beschrieben.

4.1.6 2,3-Dihydroxynaphthalin (NAP)

NAP wurde als weiterer Modellligand für die Chromophorfunktionalität der Pyoverdine eingesetzt. NAP besitzt zwei katecholische in *ortho*-Position befindliche OH-Gruppen; die Anbindung der Actiniden kann mono- oder bidentat erfolgen. Die Bestimmung der Protolysegleichgewichte und der Komplexbildung mit U(VI) erfolgte mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie.

4.1.6.1 pH-Abhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Die gemessenen UV-Vis Spektren von 2,3-Dihydroxynaphthalin in Abhängigkeit des pH-Wertes im pH-Bereich 4-13 und die berechneten Einzelkomponentenspektren der Protolysespezies sind in Abbildung 4.1.27 dargestellt.

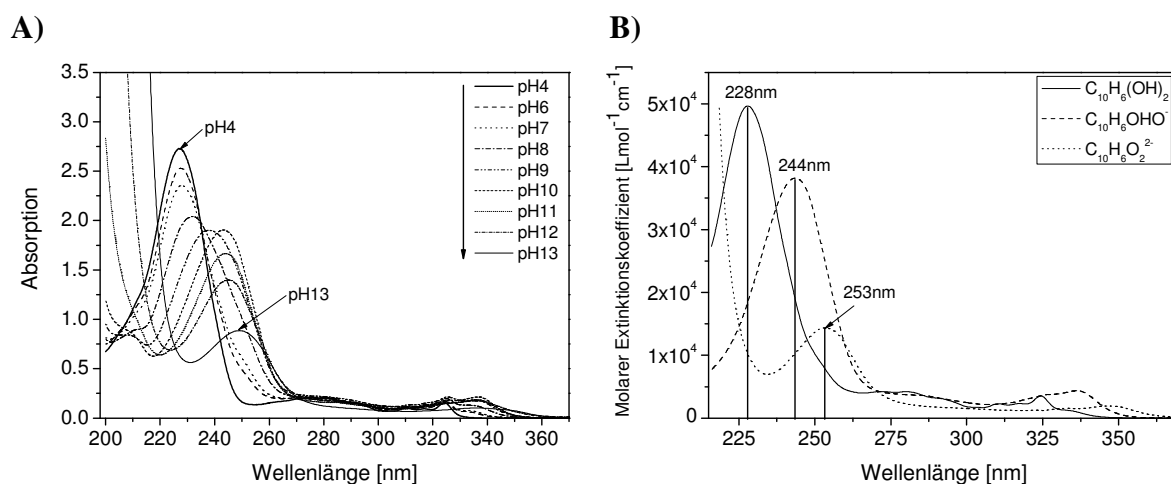
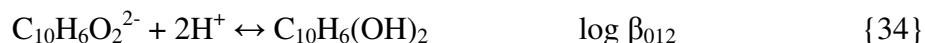


Abbildung 4.1.27 A) UV-Vis Spektren von $5 \cdot 10^{-5}$ M NAP in 0.1 M $NaClO_4$ in Abhängigkeit des pH-Wertes, B) berechnete Einzelspektren der Protolysespezies von NAP.

2,3-Dihydroxynaphthalin bildet in wässriger Lösung drei verschiedene Spezies, die neutrale protonierte Form $C_{10}H_6(OH)_2$ bei pH-Werten kleiner 8, die einfach deprotonierte Form $C_{10}H_6OHO^-$ im pH-Bereich 8-12 und bei pH-Werten größer 12 die vollständig deprotonierte Form $C_{10}H_6O_2^{2-}$. Die Protolyse erfolgt nach folgenden Reaktionsgleichungen:



In Tabelle 4.1.14 sind die bestimmten Bildungskonstanten, molaren Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima der Protolysespezies von NAP zusammengefasst.

Tabelle 4.1.14 Bildungskonstanten, molare Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima der Protolysespezies von NAP.

Spezies	<i>p q r</i>	$\log \beta_{\text{diese Arbeit}}$	$\epsilon [Lmol^{-1}cm^{-1}]$	$\lambda_{\text{max}} [nm]$	$\log \beta_{\text{Lit. [97]}}$
$C_{10}H_6O_2^{2-}$	0 1 0		14225	253	
$C_{10}H_6OHO^-$	0 1 1	12.37 ± 0.20	38056	244	12.50
$C_{10}H_6(OH)_2$	0 1 2	21.39 ± 0.33	49609	228	21.18

Die pK_S -Werte ergeben sich aus den Bildungskonstanten $\log \beta$ zu:

$$pK_{S,1} = 8.02 \text{ für die Dissoziation von } C_{10}H_6(OH)_2$$

$$pK_{S,2} = 12.37 \text{ für die Dissoziation von } C_{10}H_6OHO^-$$

Die bestimmten Säuredissoziationskonstanten stimmen gut mit den von Bartusek [97] mittels potentiometrischer Titration bestimmten pK_S -Werten überein.

Die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von NAP wurde zusätzlich mittels fs-TRLFS unter Ausnutzung der Fluoreszenzeigenschaften des Liganden untersucht. In Abbildung 4.1.28 sind die gemessenen Spektren sowie die Einzelkomponentenspektren der Protolysespezies von NAP dargestellt.

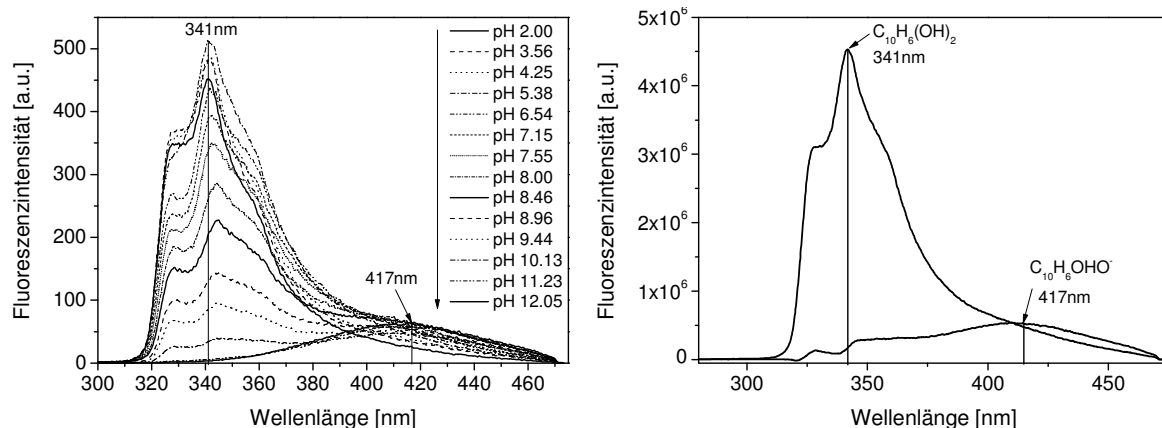


Abbildung 4.1.28 fs-TRFLS Spektren von $1 \cdot 10^{-4}$ M NAP ($I = 0.1$ M NaClO₄) als Funktion des pH-Wertes (links) und berechnete Einzelkomponentenspektren der Protolysespezies von NAP (rechts).

Bei pH-Werten kleiner 8 sind die Fluoreszenzspektren durch ein Emissionsmaximum bei 342 nm mit Schultern bei 327 und 350 nm gekennzeichnet. Bei pH-Werten größer 8 bestimmt der Einfluss einer zweiten Spezies mit einem Emissionsmaximum von 417 nm die Spektren. Die Fluoreszenzintensität steigt zunächst leicht bis zu einem pH-Wert von 5.4, nimmt dann jedoch mit steigendem pH-Wert ab. Ab einem pH-Wert von 10 ist die Fluoreszenzintensität unabhängig vom pH-Wert. Die zwei identifizierten Ligandspezies sind charakterisiert durch Fluoreszenzlebensdauern von 12.5 und 1.63 ns. Die Auswertung der pH-abhängigen fs-TRFLS Spektren erfolgte mit SPECFIT und ergab einen pK_S -Wert von 8.37 ± 0.11 . Dieser stimmt gut mit dem mittels UV-Vis Spektroskopie bestimmten Wert überein. Die Deprotonierung der zweiten Katecholgruppe konnte aufgrund des hohen pK_S -Wertes von 12.4 nicht mit fs-TRFLS beobachtet werden.

4.1.6.2 Komplexierung mit Uran(VI)

In Abbildung 4.1.29 sind die gemessenen UV-Vis Spektren von $5 \cdot 10^{-5}$ M NAP in Abhängigkeit der UO₂²⁺-Konzentration bei pH 2 zu sehen. Die rechte Grafik stellt einen Ausschnitt des Gesamtspektrums dar und verdeutlicht die Absorptionsbanden des U(VI) im Bereich von 350 bis 500 nm. Analog dazu wurden auch Messungen bei pH 4 durchgeführt. Da sich die Spektren genauso wie bei pH 2 verhalten, sind die Spektren bei pH 4 nicht dargestellt.

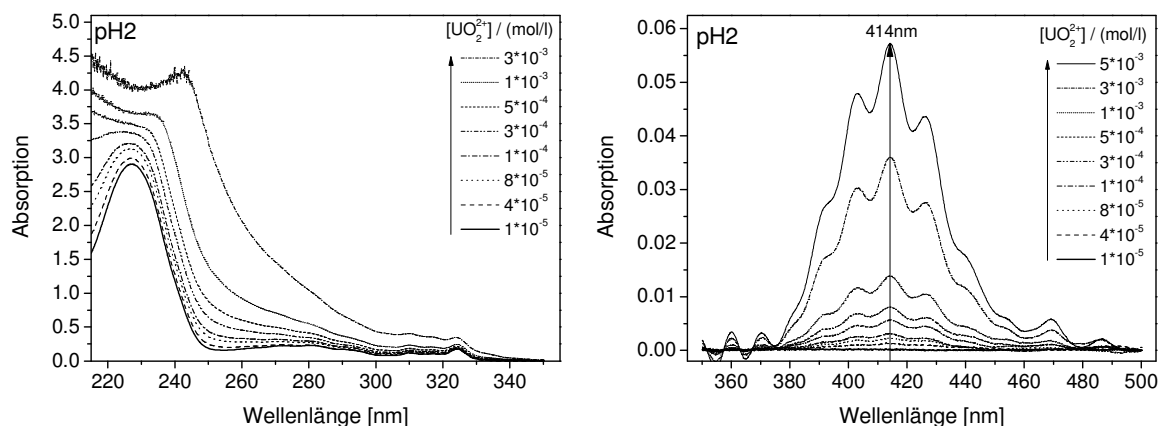


Abbildung 4.1.29 Gemessene UV-Vis Spektren von $5 \cdot 10^{-5}$ M NAP in Abhängigkeit der U(VI)-Konzentration bei pH 2 ($I = 0.1$ M NaClO_4) (rechts: Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum zeigt die U(VI)-Absorptionsbanden).

In den Spektren erkennt man eine Zunahme der Absorption mit steigender Urankonzentration. Im Bereich der Ligandfluoreszenz (200-350 nm) ist diese jedoch nur auf eine Linearkombination der Absorption des 2,3-Dihydroxynaphthalins und des freien UO_2^{2+} -Ions zurückzuführen. Rückschlüsse auf eine Komplexbildung lassen sich darüber nicht ziehen. Im Bereich der Absorptionsbanden des freien Uranylions (350-500 nm) ist keine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu erkennen. Die Zunahme der Absorption entsteht durch die steigende Urankonzentration. Der Einfluss der U(VI)-NAP-Komplexierung ist bei den für die UV-Vis Messungen zu wählenden Bedingungen zu gering, um einen Einfluss im Absorptionsspektrum zu erkennen. Die UV-Vis Spektroskopie ist daher, wie beim 6-Hydroxychinolin, nicht zur Untersuchung der Komplexbildung von U(VI) mit NAP geeignet.

Die mittels TRLFS gemessenen Fluoreszenzspektren von $1 \cdot 10^{-4}$ M UO_2^{2+} in Abhängigkeit der NAP-Konzentration bei pH 2 und 4 sind in Abbildung 4.1.30 zusammengefasst.

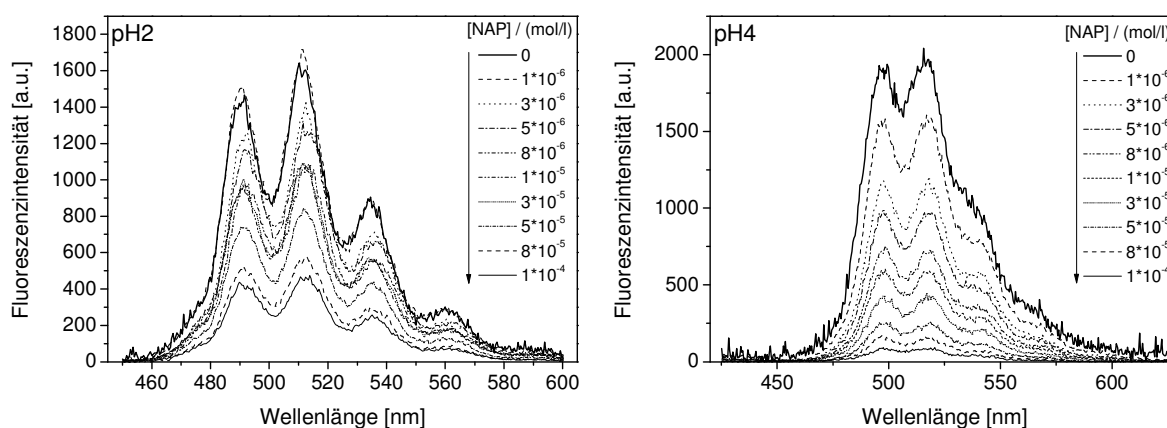


Abbildung 4.1.30 Gemessene Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der NAP-Konzentration bei pH 2 und 4 bei einer UO_2^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ M ($I = 0.1$ M NaClO_4) nach 1 ns.

Die Spektren zeigen bei beiden pH-Werten eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender NAP-Konzentration und eine geringe Verschiebung der Emissionsmaxima von 1-2 nm zu höheren Wellenlängen. Es liegt statisches Quenchen vor. Bei pH 3 wurde ein monoexponentieller Zerfall mit einer mittleren Lebensdauer von 631 ns, bei pH 4 ein biexponentieller Zerfall mit Lebensdauern von 417 ns und 2019 ns beobachtet. Die Lebensdauern ändern sich nicht in Abhängigkeit der NAP-Konzentration (Anhang Tabelle A-6). Ein zusätzlicher dynamischer Quenchprozess kann damit ausgeschlossen werden. Die ermittelten Lebensdauern sind sehr kurz und nicht eindeutig den verschiedenen Spezies zuzuordnen. Gründe dafür sind bisher unbekannt, allerdings sind die Lebensdauern für die weitere Auswertung nicht von Bedeutung, da kein dynamisches Quenchen vorliegt. Die Auswertung der Spektren mit der Slope-Analyse lieferte keine verwertbaren Resultate. Deshalb wurden die Spektren mit SPECFIT ausgewertet. Es konnte bei beiden pH-Werten ein 1:1-Komplex $\text{UO}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+$ mit einer mittleren Stabilitätskonstante von $\log \beta_{111} = 23.18 \pm 1.19$ bestimmt werden.

Zusätzlich zu den TRFLS-Messungen wurden fs-TRLFS Messungen durchgeführt, um die Komplexbildung beruhend auf der Fluoreszenz des organischen Liganden zu untersuchen. In Abbildung 4.1.31 sind die gemessenen Fluoreszenzspektren von $1 \cdot 10^{-4}$ M NAP mit $2 \cdot 10^{-5}$ M UO_2^{2+} in Abhängigkeit des pH-Wertes sowie die integrale Fluoreszenzintensität der Spektren mit und ohne U(VI) als Funktion des pH-Wertes dargestellt.

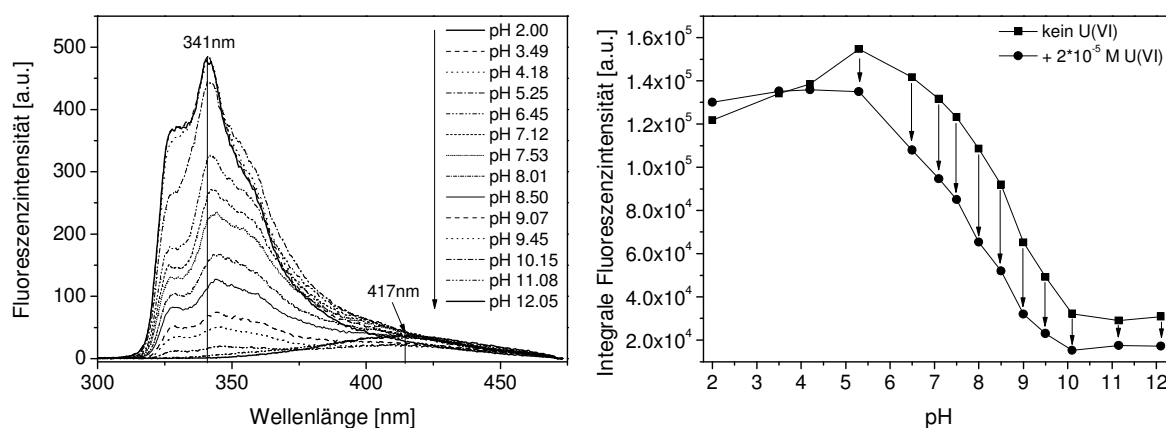
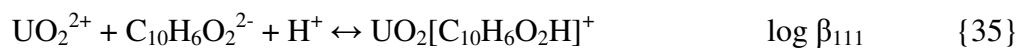


Abbildung 4.1.31 fs-TRLFS Spektren von $1 \cdot 10^{-4}$ M NAP und $2 \cdot 10^{-5}$ M UO_2^{2+} ($I = 0.1$ M NaClO_4) als Funktion des pH-Wertes (links) und integrale Fluoreszenzintensität der Spektren mit und ohne Uran als Funktion des pH-Wertes (rechts).

In allen U(VI)-Proben wurde bei pH-Werten größer 4 ein Quenchen der Fluoreszenzintensität des NAP beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass die gebildeten U(VI)-NAP-Komplexe

keine Fluoreszenzeigenschaften aufweisen. Die Fluoreszenzlebensdauern werden innerhalb des untersuchten pH-Bereiches nicht beeinflusst. Während der Komplexbildung kommt es zu einem statischen Quenchprozess, zusätzliches dynamisches Quenchen liegt nicht vor. Die Spektren wurden mit SPECFIT ausgewertet. Es konnten zwei U(VI)-NAP-Komplexe identifiziert werden, die sich durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben lassen:



Die berechneten Stabilitätskonstanten der Komplexe sind in Tabelle 4.1.15 angegeben, die Einzelkomponentenspektren der beiden U(VI)-NAP-Komplexe in Abbildung 4.1.32.

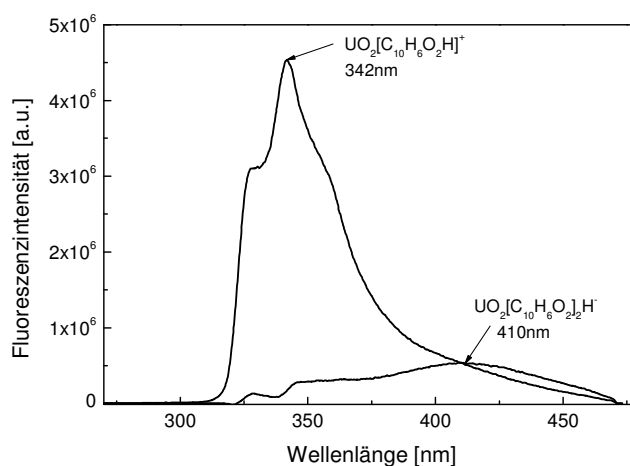


Abbildung 4.1.32 Einzelkomponentenspektren der U(VI)-NAP-Komplexe $\text{UO}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+$ und $\text{UO}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2]_2\text{H}^-$.

Tabelle 4.1.15 Komplexbildungskonstanten der Uranyl-NAP-Komplexe bestimmt mit TRFLS und fs-TRLFS [d.A. - diese Arbeit] sowie als Vergleich die mit Potentiometrie bestimmte Stabilitätskonstante aus der Literatur.

Method	Komplex $\text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r$	pqr	$\log \beta$
TRFLS [d.A.]	$\text{UO}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+$	1 1 1	23.18 ± 1.19
fs-TRLFS [d.A.]	$\text{UO}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+$	1 1 1	19.03 ± 0.11
	$\text{UO}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2]_2\text{H}^-$	1 2 1	27.15 ± 0.19
PT [97]	$\text{UO}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2]$	1 1 0	15.0
	$\text{UO}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2]_2^{2-}$	1 2 0	25.8

Mit der TRFLS konnte ein U(VI)-NAP-Komplex mit 111-Stöchiometrie bestimmt werden, dessen Stabilitätskonstante um vier Größenordnungen kleiner ist als die mit fs-TRLFS ermittelte Konstante. Eventuell ist dieser Unterschied durch die unterschiedlichen pH-

Bereiche (bei TRLFS pH 2-4, bei fs-TRLFS 2-12) zu erklären. Mit fs-TRFLS konnte zusätzlich ein 1:2-Komplex bestimmt werden, der sich aus einem vollständig deprotonierten NAP-Molekül und einem einfach deprotonierten NAP-Molekül zusammensetzt. Aufgrund des verwendeten pH-Bereiches von 2-12 und des zweiten pK-Wertes des NAP von 12.5 kann man davon ausgehen, dass sowohl einfach als auch vollständig deprotonierte NAP-Moleküle gleichzeitig vorliegen und damit solche Mischkomplexe gebildet werden können. Die Stabilitätskonstante dieses 1:2-Komplexes ist ähnlich der des von Bartusek [97] mit potentiometrischer Titration bestimmten 1:2-Komplexes (allerdings mit zwei vollständig deprotonierten NAP-Molekülen). Die hier ermittelten Stabilitätskonstanten des 1:1-Komplexes sind um 4-8 Größenordnungen größer als die von Bartusek bestimmten Werte. Allerdings unterscheiden sich die Stöchiometrien der 1:1-Komplexe; Bartusek [97] ging von dem vollständig deprotonierten NAP-Molekül aus, währenddessen hier die 1:1-Komplexierung mit dem einfach deprotonierten Molekül erfolgte. Es ist dabei kritisch anzumerken, dass die vollständige Deprotonierung des NAP in dem von Bartusek verwendeten pH-Bereich von 3-7 aufgrund des zweiten hohen pK_S-Wertes des NAP von 12.5 unwahrscheinlich ist. Dennoch liegen die spektroskopisch bestimmten Stabilitätskonstanten der U(VI)-NAP-Komplexe in einem ähnlichen Größenordnungsbereich wie die von Bartusek 1967 mit potentiometrischer Titration ermittelten Werte.

4.1.7 Pyoverdine

Für die Untersuchungen wurde eine von *Pseudomonas fluorescens* (CCUG 32456) gebildete und freigesetzte Pyoverdin-Mischung verwendet. Das Grundwasserbakterium wurde aus einer Tiefe von 70 m im Äspö Hard Rock Laboratory in Schweden isoliert. *Pseudomonas fluorescens* wurde dann in Batch-Kulturen unter aeroben Bedingungen kultiviert. Nach Entfernen der Zellen mittels Zentrifugation und Filtration wurde der Überstand mit der Pyoverdin-Mischung aufgereinigt. Die daraus erhaltene pulverförmige Pyoverdin-Mischung wurde für die Untersuchungen genutzt. Mittels Massenspektrometrie wurde gezeigt, dass die freigesetzte Pyoverdin-Mischung aus vier Hauptkomponenten besteht: Pyoverdin mit einer Succinamid-Seitenkette, Pyoverdin mit einer Succinat-Seitenkette, Ferribactin mit einer Succinamid-Seitenkette und Ferribactin mit einer Glutaminsäure-Seitenkette. Mit Absorptionsspektroskopie der wässrigen Bioligand-Mischung konnte der dominierende Einfluss der Pyoverdine bestätigt werden [58]. Weitere Details zur Isolierung der Pyoverdin-Mischung sowie deren struktureller Charakterisierung sind in [50, 58] zu finden.

4.1.7.1 pH-Abhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren

In Abbildung 4.1.33 sind die in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessenen Absorptionsspektren der Pyoverdin-Mischung sowie die berechneten Einzelkomponentenspektren der verschiedenen wässrigen Pyoverdin-Spezies dargestellt.

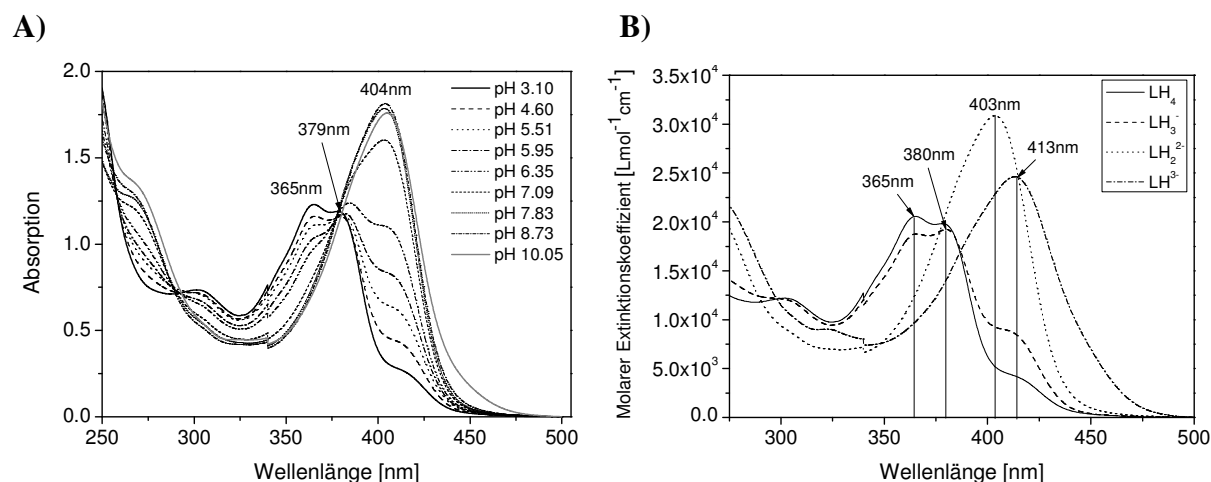


Abbildung 4.1.33 A) UV-Vis Spektren von $5.8 \cdot 10^{-5}$ M Pyoverdin in 0.1 M NaClO_4 in Abhängigkeit des pH-Wertes, B) berechnete Einzelspektren der Protolysespezies des Pyoverdins.

Die Absorptionsspektren sind bei pH-Werten kleiner als 5 durch zwei Peaks bei 365 und 379 nm gekennzeichnet. Mit steigendem pH-Wert nimmt das Maximum bei 365 nm ab, der Peak bei 379 nm bleibt nahezu unverändert. In pH-Bereichen größer 7 dominiert eine einzelne Absorptionsbande bei 403 nm das Spektrum.

Unter Berücksichtigung der generellen Annahme, dass die Pyoverdin-Moleküle vier Protonen von den an der Komplexbildung mit Metallionen beteiligten funktionellen Gruppen freisetzen können [56, 141, 142], wird das vollständig protonierte Pyoverdin-Molekül im Weiteren als LH_4 bezeichnet. Die gemessenen UV-Vis Spektren wurden mit SPECFIT ausgewertet. Es konnten drei pK_S -Werte für folgende Protolysereaktionen bestimmt werden [58]:



Die bestimmten Bildungskonstanten sowie die Absorptionsmaxima und molaren Extinktionskoeffizienten der Protolysespezies der Pyoverdin-Mischung sind in Tabelle 4.1.16 angegeben.

Tabelle 4.1.16 Bildungskonstanten, molare Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima der Protolysespezies der Pyoverdin-Mischung.

Spezies	pqr	$\log \beta_{\text{diese Arbeit}}$	ϵ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]	$\log \beta_{\text{Lit. [3]}}$
L^{4-}	0 1 0				
LH^{3-}	0 1 1		24619	413	12.2 ± 0.3
LH_2^{2-}	0 1 2	22.67 ± 0.15	30906	403	23.0 ± 0.3
LH_3^-	0 1 3	29.15 ± 0.05	19236	379	
LH_4	0 1 4	33.55 ± 0.05	20560	365	

Die pK_S -Werte der Pyoverdin-Mischung sind dementsprechend:

$$pK_{S,1} = 4.40 \text{ f\u00fcr die Dissoziation von } \text{LH}_4 \text{ (} pK_{S, \text{Lit}} = 4.8 \pm 0.3 \text{ [3])}$$

$$pK_{S,2} = 6.48 \text{ f\u00fcr die Dissoziation von } \text{LH}_3^- \text{ (} pK_{S, \text{Lit}} = 5.7 - 8.6 \text{ [3])}$$

$$pK_{S,3} = 10.47 \text{ f\u00fcr die Dissoziation von } \text{LH}_2^{2-} \text{ (} pK_{S, \text{Lit}} = 10.8 \pm 0.3 \text{ [3])}$$

$$pK_{S,4} = 12.20 \text{ f\u00fcr die Dissoziation von } \text{LH}^{3-} \text{ [3]}$$

Der vierte pK_S -Wert von 12.20 f\u00fcr die Dissoziation von LH^{3-} in das vollst\u00e4ndig deprotonierte Pyoverdin-Molek\u00fcl L^{4-} konnte nicht mit ausreichender Genauigkeit aus den gemessenen Absorptionsspektren bestimmt werden, da es bei pH-Werten gr\u00f6\u00dfer 10 eventuell zu einer Zersetzung des Pyoverdin-Molek\u00fcls kommt. Dieser Wert wurde deshalb aus der Literatur [3] entnommen. Dabei muss beachtet werden, dass Albrecht-Gary et al. [3] sechs pK_S -Werte f\u00fcr das Pyoverdin bestimmt haben (die Struktur des Pyoverdin PaA aus *Pseudomonas aeruginosa* differiert leicht zu der des aus *Pseudomonas fluorescens* isolierten Pyoverdins). Der hier verwendete pK_S -Wert von 12.2 ist der Deprotonierung einer Aminos\u00e4ure (z.B. Arginin) an der Peptidkette zuzuordnen [3].

Die pH-Abh\u00e4ngigkeit der Fluoreszenzspektren der Pyoverdine wurde mittels fs-TRFLS untersucht. Die pH-abh\u00e4ngigen Spektren der Pyoverdine wurden bei einer Konzentration von $8.1 \cdot 10^{-6}$ M aufgenommen und sind in Abbildung 4.1.34 zu sehen.

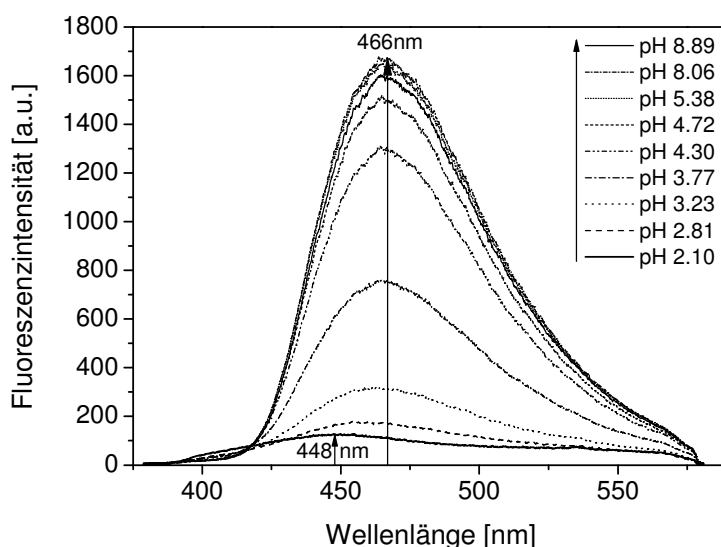


Abbildung 4.1.34 fs-TRFLS Spektren von $8.1 \cdot 10^{-6}$ M Pyoverdin ($I = 0.1$ M NaClO_4).

Die Fluoreszenzspektren der Pyoverdine sind abhängig vom pH-Wert. Bei einem pH-Wert von 2.1 liegt das Emissionsmaximum bei 448 nm, bei pH-Werten zwischen 3.8 und 8.9 bei 466 nm unabhängig vom pH-Wert. Zwischen pH 2.1 und 4.7 steigt die Fluoreszenzintensität stark an, währenddessen sie bei pH-Werten größer 4.7 nahezu unverändert bleibt. Diese Beziehung zwischen pH-Wert und Fluoreszenzintensität wurde von Kumke et al. [143] bei ihren Untersuchungen mit dem künstlichen Siderophor Pyridinochelin beschrieben. Dabei sind bei geringen pH-Werten die OH-Gruppen des Chromophors protoniert und die Fluoreszenzintensität gering. Bei pH-Werten größer 3 dagegen führt die Deprotonierung der OH-Gruppen zu einer Zunahme der Fluoreszenzintensität. Die pH-abhängigen Spektren wurden mit SPECFIT ausgewertet. Es konnte nur ein pK_S -Wert von 3.83 für die Spezies LH_4 bestimmt werden, welcher gut mit dem aus den UV-Vis Messungen bestimmten übereinstimmt. Die anderen Pyoverdin-Spezies konnten aufgrund der Ähnlichkeit ihrer Fluoreszenzspektren nicht aus den gemessenen Fluoreszenzspektren bestimmt werden.

Die Auswertung der zeitaufgelösten Spektren ergab, dass die Lebensdauer des Pyoverdins pH-abhängig ist. Bei pH-Werten kleiner 3 wurde ein biexponentieller Zerfall mit einer kurzen Lebensdauer von 2135 ps und einer längeren Lebensdauer von 5865 ps beobachtet. Zwischen pH 3 und 4 sinkt die kürzere Lebensdauer auf 580 ps, während die Lebensdauer der zweiten Komponente sich nicht ändert. Bei pH-Werten größer 4 ist dann ein monoexponentielles Verhalten mit einer Lebensdauer von 5864 ps dominant.

4.1.7.2 Komplexierung mit Uran(VI)

Abbildung 4.1.35 zeigt die gemessenen Absorptionsspektren des U(VI)-Pyoverdin-Systems in Abhängigkeit der Urankonzentration bei pH 3 und 4 und einer Pyoverdin-Konzentration von $5.8 \cdot 10^{-5}$ M.

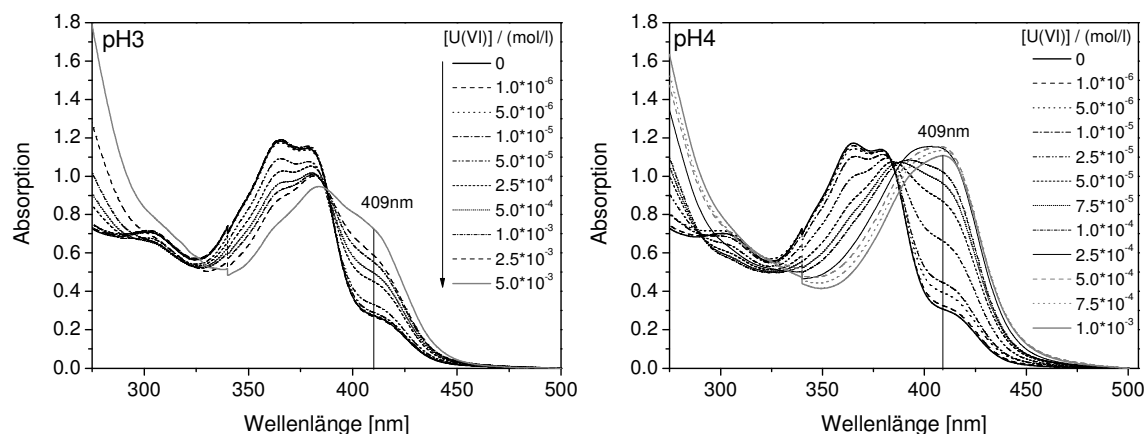


Abbildung 4.1.35 Gemessene UV-Vis Spektren in Abhängigkeit der U(VI)-Konzentration bei pH 3 und pH 4 und einer Pyoverdinkonzentration von $5.8 \cdot 10^{-5}$ M ($I = 0.1$ M NaClO_4).

In den Spektren erkennt man eine Abnahme der Absorption der Maxima bei 365 und 379 nm mit zunehmender Urankonzentration. Die Bildung eines UO_2^{2+} -Pyoverdin-Komplexes zeigt sich an der mit steigender Urankonzentration zunehmenden Absorptionsbande bei 409 nm. Bei einem pH-Wert von 3 sind signifikante Änderungen in den UV-Vis Spektren erst ab Urankonzentrationen größer $5 \cdot 10^{-5}$ M zu beobachten, im Gegensatz zu den Spektren bei pH 4, bei denen Veränderungen bereits eine Größenordnung früher zu sehen sind. Die Auswertung der gemessenen Absorptionsspektren erfolgte mit SPECFIT. Die Komplexierung kann demnach durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



Die für die beiden UO_2^{2+} -Pyoverdin-Komplexe bestimmten Stabilitätskonstanten sowie deren Absorptionsmaxima und molaren Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 4.1.17 angegeben, die berechneten Einzelkomponentenspektren der Komplexe sind in Abbildung 4.1.36 dargestellt.

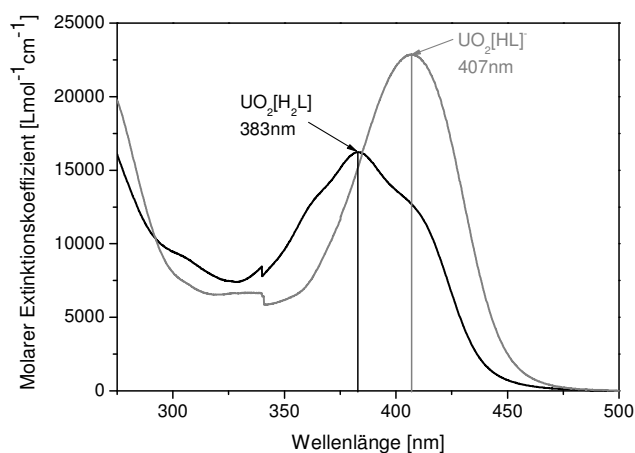


Abbildung 4.1.36 Einzelkomponentenspektren der U(VI)-Pyoverdin-Komplexe $\text{UO}_2[\text{H}_2\text{L}]$ und $\text{UO}_2[\text{HL}]$.

Die mit TRLFS gemessenen Fluoreszenzspektren von $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ UO_2^{2+} in Abhängigkeit der Pyoverdin-Konzentration bei pH 3 und 4 sind in Abbildung 4.1.37 dargestellt.

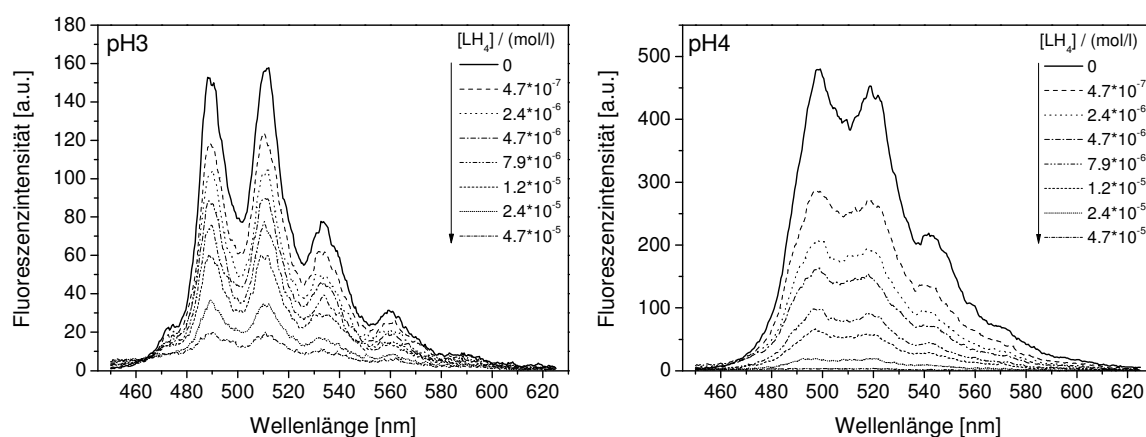


Abbildung 4.1.37 Gemessene Fluoreszenzspektren (nach einer Delay-Zeit von 50 ns) in Abhängigkeit der Pyoverdin-Konzentration $[\text{LH}_4]$ bei pH 3 und 4 und einer UO_2^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($I = 0.1 \text{ M}$ NaClO_4).

Bei beiden gemessenen pH-Werten ist in den Spektren eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Pyoverdin-Konzentration zu beobachten. Die Lage der Emissionsmaxima ändert sich nicht. Es liegt also ein statischer Quenchprozess vor. Bei pH 3 wurde ein monoexponentieller Zerfall mit einer Lebensdauer von $1.2 \mu\text{s}$ für das freie Uranylion und bei pH 4 ein biexponentieller Zerfall mit Lebensdauern von $1.5 \mu\text{s}$ für das UO_2^{2+} -Ion und $10.4 \mu\text{s}$ für die Uranylhydroxospezies $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ermittelt. Die Lebensdauern sinken ebenfalls mit zunehmender Pyoverdin-Konzentration, was auf das Vorliegen eines zusätzlichen dynamischen Quenchprozesses schließen lässt (Anhang Tabelle A-7). Die Spektren bei pH 4 wurden vor der Auswertung durch Peakentfaltung um den Anteil

der Uranylhydroxospezies korrigiert. Die Spektren wurden mittels Slope-Analyse ausgewertet. Diese ergab jedoch keine verwertbaren Resultate. Laut der Berechnungen wird mehr Komplex gebildet als Pyoverdin zur Komplexbildung zur Verfügung steht. Das heißt, die prozentuale Abnahme der Fluoreszenzintensität des Uranylions ist größer als durch die Komplexbildung erklärbar. Ein Grund für diese Beobachtung ist, dass sich die Emissionsbereiche des Pyoverdins und des Uranylions stark überlappen und sich auch nach dem Abklingen der Pyoverdinfluoreszenz beeinflussen. Außerdem scheint es bei den verwendeten Pyoverdin-Konzentrationen zu einem starken Quenchen der Uranylfluoreszenz zu kommen, was nicht nur auf die Energieübertragung bei der Komplexbildung zurückzuführen ist.

Es war also nicht möglich, anhand der U(VI)-Fluoreszenzmessungen mittels TRLFS die Komplexbildung zwischen U(VI) und den Pyoverdinen zu untersuchen und die Stöchiometrie und Komplexbildungskonstanten der Komplexe zu bestimmen.

Aus diesem Grund wurden zusätzliche Messungen mit fs-TRLFS durchgeführt. Mit dieser Methode kann die Komplexbildung über die Fluoreszenz des organischen Liganden untersucht werden.

In Abbildung 4.1.38 sind die mit fs-TRLFS gemessenen Fluoreszenzspektren von $5.7 \cdot 10^{-5}$ M Pyoverdin in Abhängigkeit der Urankonzentration bei pH 4 dargestellt.

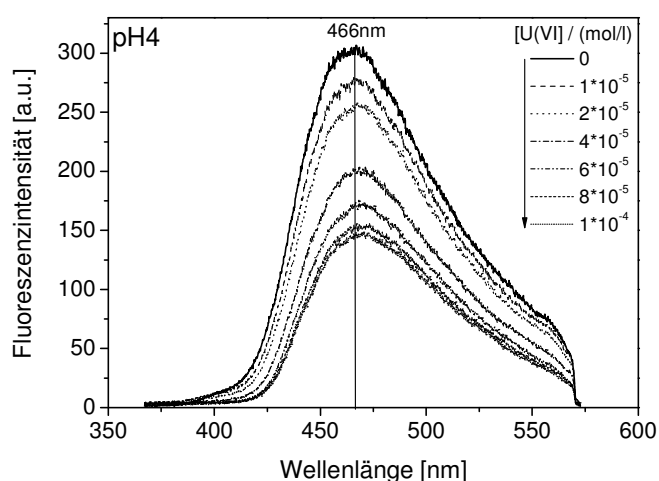


Abbildung 4.1.38 Gemessene Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der U(VI)-Konzentration bei pH 4 und einer Pyoverdin-Konzentration von $5.7 \cdot 10^{-5}$ M ($I = 0.1$ M NaClO_4).

In den fs-TRLFS Spektren ist ein starkes Quenchen der Fluoreszenzintensität im Gegensatz zum reinen Pyoverdin zu beobachten. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der UO_2^{2+} -Pyoverdin-Komplex keine Fluoreszenzeigenschaften aufweist. Die Fluoreszenzlebensdauern

werden in dem untersuchten UO_2^{2+} -Konzentrationsbereich nicht beeinflusst. Während der Komplexbildung liegt also nur statisches Quenchen vor. Zusätzlich dazu wurde eine geringe Verschiebung des Emissionsmaximums von 466 nm für das freie Pyoverdin zu 470 nm bei UO_2^{2+} -Konzentrationen größer $2 \cdot 10^{-5}$ M festgestellt. Die Auswertung der Spektren mit SPECFIT bestätigt die Ergebnisse der Absorptionmessungen. Es werden zwei 1:1-Komplexe gebildet, deren Stabilitätskonstanten in Tabelle 4.1.17 zusammengefasst sind.

Tabelle 4.1.17 Komplexbildungskonstanten, Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Uranyl-Pyoverdin Komplexe bestimmt mit UV-Vis Spektroskopie und fs-TRFLS (d.A. – diese Arbeit) im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Pyoverdin-Komplexen.

Method	Komplex $M_pL_qH_r$	$p q r$	$\log \beta$	ϵ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]
UV-Vis	$\text{UO}_2[\text{HL}]^-$	1 1 1	26.60 ± 0.40	22823	407
[d.A.]	$\text{UO}_2[\text{H}_2\text{L}]$	1 1 2	30.50 ± 0.40	16264	383
fs-TRLFS	$\text{UO}_2[\text{HL}]^-$	1 1 1	25.40 ± 0.76		
[d.A.]	$\text{UO}_2[\text{H}_2\text{L}]$	1 1 2	29.60 ± 0.43		
UV-Vis [57]	$\text{UO}_2[\text{H}_2\text{L}]$	1 1 2	30.46		
UV-Vis [141]	$\text{U}[\text{H}_2\text{L}]^{2+}$	1 1 2	31.21		
UV-Vis [56]	$\text{Th}[\text{H}_2\text{L}]^{2+}$	1 1 2	32.73		
SPT/PT [3]	$\text{Fe}[\text{L}]^-$	1 1 0	30.80 ± 0.30		
	$\text{Fe}[\text{HL}]$	1 1 1	43.00 ± 0.30		
	$\text{Fe}[\text{H}_2\text{L}]^+$	1 1 2	47.80 ± 0.20	19500	403

Die Stabilitätskonstanten der U(VI)-Pyoverdin-Komplexe bestimmt mit UV-Vis und fs-TRLFS stimmen gut miteinander überein. Die beiden Komplexspezies haben im Vergleich zu den Spektren der wässrigen Pyoverdin-Spezies verschobene Absorptionsmaxima von 407 und 383 nm mit sehr hohen Extinktionskoeffizienten ($\sim 20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zum Extinktionskoeffizienten des reinen Uranyliions ($6.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 414 nm). Dies zeigt das hohe Potential der Pyoverdine, U(VI) zu binden.

Die Stöchiometrie der bestimmten UO_2^{2+} -Pyoverdin-Komplexe stimmt gut mit der Stöchiometrie, der aus der Literatur bekannten mit unterschiedlichen Metallionen komplexierten und aus verschiedenen *Pseudomonaden* isolierten Pyoverdinen überein. Die Komplexbildungskonstanten der Fe^{3+} -Pyoverdin-Komplexe sind sehr viel größer als die der Komplexe mit Uran und Thorium. Dies liegt daran, dass Pyoverdine von fluoreszenten *Pseudomonaden* unter Eisenmangelbedingungen produziert werden, um den

Mikroorganismus mit dem essentiellen Eisen(III) zu versorgen. Dennoch sind die Stabilitätskonstanten der Pyoverdine mit den Actiniden sehr hoch, was das große Potential der Bioliganden vom Pyoverdin-Typ zeigt, Actiniden in der Umwelt zu binden und damit zu mobilisieren. Die bereits bekannten UO_2^{2+} -Pyoverdin-Komplexe basieren auf Pyoverdinen, die von *Pseudomonas aeruginosa* isoliert wurden. In dieser Arbeit wurde mit einer Pyoverdin-Mischung von *Pseudomonas fluorescens* (CCUG 32456) gearbeitet. Die Pyoverdine von unterschiedlichen *Pseudomonaden* unterscheiden sich in der Struktur der Peptideinheit und der Acylkette. Allerdings scheinen diese strukturellen Unterschiede nicht die Komplexbildung mit UO_2^{2+} zu beeinflussen. Die von *P. fluorescens* und *P. aeruginosa* produzierten Pyoverdine zeigen also ein ähnliches Potential, Uran zu binden.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Bouby et al. [57, 141] konnte eine weitere UO_2^{2+} -Pyoverdin-Spezies mit einer 111-Stöchiometrie identifiziert werden. Die vierwertigen Actiniden Th^{4+} und U^{4+} bilden etwas stärkere Komplexe mit den Pyoverdinen als das sechswertige UO_2^{2+} -Ion. Aufgrund der effektiven Ladung des UO_2^{2+} -Ions von 3.2 und einem effektiven Ionenradius von 0.73 \AA würde man erwarten, dass das Uranylion nach Fe^{3+} die stärksten Komplexe mit den Pyoverdinen bildet. Ein Grund für die leicht höheren Stabilitätskonstanten der vierwertigen Actiniden könnte sein, dass die Koordination der Pyoverdinmoleküle durch die äquatoriale Ebene der linearen $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ Einheit eingeschränkt und damit die Wechselwirkung des UO_2^{2+} -Ions mit dem Pyoverdinmolekül behindert ist.

4.1.8 Zusammenfassung und Vergleich der ermittelten Stabilitätskonstanten

In Tabelle 4.1.18 sind alle in dieser Arbeit bestimmten Stabilitätskonstanten (gemittelt aus den verschiedenen Methoden) geordnet nach Metallion und Ligand zusammengefasst. Zur Ergänzung wurden auch Komplexe aus der Literatur unter Angabe der entsprechenden Referenz mit aufgenommen. Zum besseren direkten Vergleich der Stärke der gebildeten Komplexe wurden die bestimmten Bruttostabilitätskonstanten $\log \beta$ unter Berücksichtigung der beteiligten wässrigen Ligandspezies in die individuellen Komplexbildungskonstanten $\log K$ umgerechnet.

Tabelle 4.1.18 Zusammenfassung der in dieser Arbeit bestimmten Bruttostabilitätskonstanten $\log \beta$ sowie der individuellen Komplexbildungskonstanten $\log K$ geordnet nach Metallion und Ligand.

Metallion	Ligand	Komplex $\text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r$	$p \ q \ r$	$\log \beta$	$\log K$	Ref.
UO_2^{2+}	SHA	$\text{UO}_2[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^+$	1 1 1	17.23 ± 0.16	7.18	[130,
		$\text{UO}_2[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2$	1 2 2	35.0 ± 0.11	14.90	135]

Metallion	Ligand	Komplex $M_pL_qH_r$	pqr	$\log \beta$	$\log K$	Ref.
	BHA	$UO_2[C_6H_4CONHO]^+$	1 1 0	7.94 ± 0.03	7.94	[130,
		$UO_2[C_6H_4CONHO]_2$	1 2 0	16.07 ± 1.15	16.07	135]
	DFO	$UO_2[H_2DFO]^+$	1 1 2	34.52 ± 0.08	13.74	[144]
	BA	$UO_2[C_6H_4COO]^+$	1 1 0	3.47 ± 0.13	3.47	[130,
						135]
	6HQ	$UO_2[C_9H_5NO]^+$	1 1 0	9.67 ± 0.13	9.67	[144]
	NAP	$UO_2[C_{10}H_6O_2H]^+$	1 1 1	20.50 ± 1.40	8.13	[144]
		$UO_2[C_{10}H_6O_2]_2H^-$	1 2 1	29.90 ± 0.50	17.53	
	PYO	$UO_2[HL]^-$	1 1 1	26.00 ± 0.85	13.8	[58]
		$UO_2[H_2L]$	1 1 2	30.00 ± 0.64	7.33	
Cm³⁺	SHA	$Cm[HOC_6H_4CONHO]^{2+}$	1 1 1	16.33 ± 0.27	6.47	[27]
		$Cm[HOC_6H_4CONHO,$ $OC_6H_4CONHO]$	1 2 1	23.93 ± 0.23	14.04	
	BHA	$Cm[C_6H_4CONHO]^{2+}$	1 1 0	6.52 ± 0.19	6.52	[27]
		$Cm[C_6H_4CONHO]_2^+$	1 2 0	11.60 ± 0.50	11.60	
	DFO	$Cm[DFO]$	1 1 0	16.80 ± 0.40	16.80	[93]
		$Cm[HDFO]^+$	1 1 1	25.73 ± 0.17	14.55	
		$Cm[H_2DFO]^{2+}$	1 1 2	31.62 ± 0.23	10.84	
	6HQ	$Cm[C_9H_5NO]^{2+}$	1 1 0	8.43 ± 0.17	8.43	[144]
		$Cm[C_9H_5NO]_3$	1 3 0	18.95 ± 1.30	18.95	
	NAP	$Cm[C_{10}H_6O_2H]^{2+}$	1 1 1	18.70 ± 1.0	6.33	[144]
		$Cm[C_{10}H_6O_2]^+$	1 1 0	11.50 ± 0.67	11.50	
		$Cm[C_{10}H_6O_2]_2^-$	1 2 0	19.21 ± 0.21	19.21	
	PYO	$Cm[L]^-$	1 1 0	19.30 ± 0.17	19.30	[59]
		$Cm[HL]$	1 1 1	27.40 ± 0.11	15.20	
		$Cm[H_2L]^+$	1 1 2	32.50 ± 0.06	9.83	
NpO₂⁺	SHA	$NpO_2[HOC_6H_4CONHO]^+$	1 1 1	13.68 ± 0.05	3.58	[145]
		$NpO_2[OC_6H_4CONHO]^-$	1 1 0	6.09 ± 0.10	6.09	
		$NpO_2[OC_6H_4CONHO]_2^{3-}$	1 2 0	9.32 ± 0.20	9.32	
	BHA	$NpO_2[C_6H_4CONHO]$	1 1 0	4.57 ± 0.01	4.75	[145]
		$NpO_2[C_6H_4CONHO]_2^-$	1 2 0	7.59 ± 0.05	7.59	

Metallion	Ligand	Komplex $M_pL_qH_r$	$p q r$	$\log \beta$	$\log K$	Ref.
	DFO	$NpO_2[H_2DFO]$	1 1 2	27.23 ± 0.35	10.85	[145]
		$NpO_2[DFO]^{2-}$	1 1 0	11.61 ± 0.78	11.61	
	NAP	$NpO_2[C_{10}H_6O_2]^-$	1 1 0	8.23 ± 0.17	8.23	[145]
		$NpO_2[C_{10}H_6O_2]_2^{3-}$	1 2 0	13.60 ± 0.05	13.60	
	PYO	$NpO_2[H_2L]^-$	1 1 2	26.90 ± 0.69	4.23	[145]
		$NpO_2[HL]^{2-}$	1 1 1	20.90 ± 0.60	8.7	
		$NpO_2[L]^{3-}$	1 1 0	13.40 ± 0.17	13.40	

Vergleich der Stabilitätskonstanten der U(VI)-Ligand-Komplexe

Die Stärke der Komplexe der untersuchten Liganden mit U(VI) folgt folgender Reihe:



Benzoessäure hat von allen untersuchten Liganden die geringste Stabilitätskonstante mit Uran. Der Grund dafür ist dessen funktionelle Gruppe. BA besitzt als einzige von den untersuchten Liganden nur eine Carboxylgruppe als Funktionalität. Alle anderen Liganden haben entweder eine Hydroxamsäurefunktion (SHA, BHA, DFO), eine Chromophorfunktionalität (6HQ, NAP) oder beide Funktionalitäten (PYO). Neben dem Einfluss der Anzahl an funktionellen Gruppen im Liganden (bei BA nur eine) auf die Stärke der Komplexbildung resultiert also auch die Anbindung des Uranylions an Hydroxamat- und Chromophorfunktionalitäten in stärkeren Komplexen als die Anbindung an die Carboxylfunktionalität.

Im Vergleich zu den natürlichen Siderophoren DFO und PYO und den Modellliganden 6HQ und NAP bilden SHA und BHA ähnlich starke Komplexe mit U(VI). Theoretische Modellierungen gaben Hinweise, dass SHA U(VI)-Komplexe mit höherer Stabilität bildet (siehe Kapitel 4.2.3). Auch für andere Metallionen wie Fe(III) und Cu(II) wurden höhere Komplexbildungskonstanten von SHA im Vergleich zu BHA beschrieben [63, 70, 80, 146]. In der Literatur wurde dies mit einem stabilisierenden Einfluss der phenolischen OH-Gruppe begründet [61, 63]. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen diesen Trend nur für die Actiniden Cm(III) und Np(V), nicht aber für U(VI). Dennoch ist nicht auszuschließen, dass auch bei U(VI) die phenolische OH-Gruppe von SHA einen stabilisierenden Einfluss auf die Komplexbildung besitzt.

Die natürlichen Siderophore DFO und PYO bilden die stärksten Komplexe mit U(VI). Dies liegt in der Struktur und hohen Anzahl an funktionellen Gruppen begründet. Das lineare Trihydroxamat DFO besitzt drei Hydroxamsäuregruppen. Bei den Pyoverdinen sind sowohl die Hydroxamatgruppen als auch die Katecholgruppen der Chromophorfunktionalität für die

Metallbindung verantwortlich. Im Gegensatz dazu besitzen die untersuchten Modellliganden jeweils nur eine metallbindende funktionelle Gruppe.

Die Modellliganden für die Chromophorfunktionalität der Pyoverdine, NAP und 6HQ, bilden stärkere Komplexe als die Modellliganden für die Hydroxamsäurefunktionalität (SHA, BHA), jedoch schwächere Komplexe als DFO und PYO. Dies lässt vermuten, dass die Chromophorfunktionalität für die Bindung der Actiniden an die Pyoverdine eine wichtige Rolle spielt.

Actinidionen sind nach dem Lewis-Prinzip harte Lewis-Säuren, da sie schwer polarisierbar sind sowie einen kleinen Ionenradius und hohe Ladungen besitzen. Sie bilden mit harten Lewis-Basen sehr starke Komplexe. Als Donoratom für die Actinidionen-Koordination nimmt dabei Sauerstoff, wie z.B. in den anorganischen Ionen OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , eine zentrale Rolle ein [7]. U(VI) bildet mit den in natürlichen Wässern vorkommenden Ionen wie OH^- oder CO_3^{2-} starke Komplexe mit Stabilitätskonstanten von 10^2 bis 10^{21} [147]. Die U(VI)-Komplexe der Pyoverdine besitzen ähnlich hohe Stabilitätskonstanten (bis 10^{30}). Damit sind die Pyoverdine in der Lage, die Migration des U(VI) in natürlichen Wässern entscheidend zu beeinflussen.

Vergleich der Stabilitätskonstanten der Cm(III)-Ligand-Komplexe

Die $\log K$ – Werte der 1:1-Komplexe von SHA und BHA mit Curium(III) zeigen, dass die beiden Hydroxamsäureliganden 1:1-Komplexe mit ähnlicher Stabilität bilden. Die 1:2-Komplexe von BHA weisen dagegen niedrigere Stabilitäten auf als die 1:2-Komplexe von SHA. Salicylhydroxamsäure bildet mit Curium(III) also leicht stärkere Komplexe als BHA. Die höhere Stabilitätskonstante von SHA könnte auf die Einbeziehung der zusätzlichen phenolischen OH-Gruppe in die Komplexbildung zurückzuführen sein. Dies wurde für U(VI)-Komplexe von SHA und BHA bereits beschrieben [61, 63]. Das natürliche Trihydroxamat DFO weist höhere Stabilitätskonstanten als SHA und BHA auf, es bildet mit Curium(III) also stärkere Komplexe als die Monohydroxamsäuren. Dies liegt in der höheren Anzahl der funktionellen Gruppen und der speziellen Struktur des DFO begründet. Die Komplexbildungskonstanten der von Moll et al. [59] identifizierten Cm(III)-Pyoverdin-Komplexe sind größer als die Konstanten der Hydroxamsäureliganden und des natürlichen Siderophors DFO. Ein Grund dafür ist die andere Struktur der Pyoverdine und damit die höhere Anzahl an funktionellen Gruppen. Die Modellliganden SHA und BHA simulieren nur eine funktionelle Gruppe der Pyoverdine, die Hydroxamsäurefunktion. DFO besitzt drei Hydroxamsäuregruppen. Die an der Komplexbildung der Pyoverdine mit Metallen beteiligten

funktionellen Gruppen sind die Katecholgruppe des Chromophors und Hydroxamsäuregruppen der Peptidkette oder auch die α -Hydroxysäurereste [3]. Die Komplexierung von Metallen durch die Pyoverdine ist durch all diese funktionellen Gruppen sowie durch die Struktur des Moleküls selbst beeinflusst. Aus diesem Grund bilden Pyoverdine stärkere Komplexe mit Curium(III) als die Modellliganden mit lediglich einer bzw. drei metallbindenden funktionellen Hydroxamsäuregruppen.

Die beiden Modellliganden für die Chromophorfunktionalität, 6HQ und NAP, besitzen mit Cm(III) ähnlich hohe Komplexbildungskonstanten wie das Trihydroxamat DFO und die Pyoverdine selbst. Dies legt nahe, dass die Chromophorfunktionalität eine große Rolle bei der Komplexbildung der Pyoverdine mit Cm(III) spielt.

Im Vergleich der Stabilitätskonstanten der Pyoverdine mit Cm(III) mit denen von anorganischen, in natürlichen Wässern vorkommenden Liganden wie z.B. OH^- ($\log \beta_{101} = 6.8$), CO_3^{2-} ($\log \beta_{101} = 8.1$) oder H_2PO_4^- ($\log \beta_{101} = 2.6$) zeigt sich, dass die Pyoverdine in der Lage sind, sehr starke Komplexe mit Cm(III) zu bilden [26] (mit $\log \beta = 19-32$). Daraus lässt sich ein großer Einfluss der Pyoverdine auf die Migration des Cm(III) in natürlichen Wässern ableiten.

Vergleich der Stabilitätskonstanten der Np(V)-Ligand-Komplexe

Der Vergleich der Stabilitätskonstanten der Modellliganden mit Np(V) zeigt, dass die Reihenfolge der Komplexstabilitäten der Liganden ähnlich der bei der Komplexierung mit Cm(III) beobachtet ist. Auch hier zeigen die $\log K$ -Werte der 1:1-Komplexe, dass SHA und BHA ähnlich starke Komplexe bilden. SHA bildet außerdem stärkere 1:2-Komplexe als BHA, wahrscheinlich ausgelöst durch einen stabilisierenden Effekt der phenolischen OH-Gruppe (Ladungsdichte der Hydroxamsäuregruppen nimmt zu). Die beiden Modellliganden für die Chromophorfunktionalität, 6HQ und NAP bilden stärkere Komplexe mit Np(V) als die Monohydroxamsäuren SHA und BHA. Ähnlich wie bei den beiden anderen untersuchten Actiniden U(VI) und Cm(III) wird also die Chromophorfunktionalität eine große Bedeutung bei der Komplexbildung der Pyoverdine mit Np(V) spielen. Np(V) bildet mit DFO und PYO ähnlich starke Komplexe. Der 1:10-Komplex des Np(V) mit dem Pyoverdinmolekül besitzt die größte Stabilitätskonstante aller mit Np(V) untersuchten Bioliganden.

Np(V) bildet mit dem aufgrund seiner hohen Komplexierungsfähigkeit und Konzentrationen wichtigsten anorganischen Liganden in natürlichen Wässern, dem Carbonation CO_3^{2-} , Komplexe mit Stabilitätskonstanten von 10^5 bis 10^7 . Np(V)-Komplexe mit Fluoriden, Phosphaten und Sulfaten in natürlichen Wässern haben geringere Stabilitätskonstanten

(10^2 bis 10^6); Hydrolyseprodukte sind aufgrund des neutralen pH-Wertes in natürlichen Wässern eher von untergeordneter Bedeutung [20]. Der Vergleich der Stabilitätskonstanten von Np(V) mit dem organischen, mikrobiellen Liganden Pyoverdin und der der Np(V)-Carbonat-Komplexe zeigt, dass die Pyoverdine Np(V)-Komplexe mit deutlich größerer Stabilität bilden. Damit besitzen die Pyoverdine ein hohes Potential, Np(V) in natürlichen Wässern zu binden und damit zu mobilisieren.

Vergleich der Stabilitätskonstanten der Komplexe mit U(VI), Cm(III) und Np(V)

Einen grafischen Vergleich der Stabilitätskonstanten der 1:1 Actinid-Ligand-Komplexe zeigt Abbildung 4.1.39.

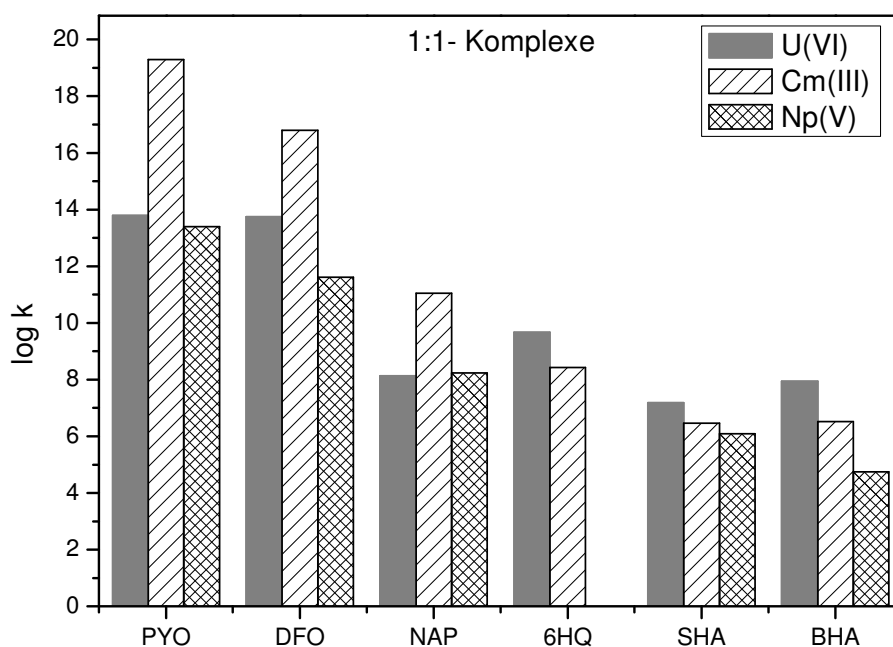


Abbildung 4.1.39 Vergleich der Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe aller Liganden mit den untersuchten Actiniden U(VI), Cm(III) und Np(V).

Die Stabilitätskonstanten der Liganden SHA, BHA und 6HQ mit U(VI) sind größer als die mit Cm(III) und Np(V). Die Stärke der Komplexe nimmt dabei von U(VI) über Cm(III) zu Np(V) ab. Der Grund für diese Reihenfolge der Komplexstabilitäten liegt in den unterschiedlichen Ladungsdichten (Ladung pro Volumen) der Actinidionen. G. R. Choppin beschreibt in zwei Übersichtsartikeln über die Actinidenchemie 1983 und 2005 [149, 150] die Abhängigkeit der Komplexstabilitäten von der Größe der Ladungsdichte bzw. der effektiven Ladung. Demnach folgt die Stärke der Komplexe folgender Reihe: $M^{+4} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^{+}$. Die Tendenz zur Komplexbildung nimmt mit steigender effektiver

Ladung zu. Die Größe der effektiven Ladung wird durch den effektiven Ionenradius (abhängig von der Oxidationsstufe und der Koordinationszahl) und der Ladung des Ions bestimmt. Das zweifach positiv geladene UO_2^{2+} -Ion besitzt bei einer Koordinationszahl von 5 (in der äquatorialen Ebene) einen effektiven Ionenradius von ~ 0.6 und damit eine effektive Ladung von $+ 3.3$ [149]. Das Cm^{3+} -Ion hat einen effektiven Ionenradius von 1.14 bei einer Koordinationszahl von 9 [149]. Die effektive Ladung des Cm^{3+} -Ions ist demnach $+ 2.6$. Durch den größeren Ladungsunterschied des UO_2^{2+} -Ions im Vergleich zum Cm^{3+} -Ion, ausgelöst durch die größere effektive Ladung des UO_2^{2+} , werden negativ geladene Liganden stärker gebunden. Das lineare UO_2^{2+} -Ion bildet somit stärkere Komplexe als das Cm^{3+} -Ion. Für das einfach positiv geladene NpO_2^+ -Ion wurde eine effektive Ladung von $+ 2.3$ bestimmt (effektiver Radius ~ 0.4 bei einer Koordinationszahl von 5 in der äquatorialen Ebene [149]). Dies ist die geringste effektive Ladung der drei untersuchten Actinidionen. Damit bildet das NpO_2^+ -Ion aufgrund seiner speziellen chemisch-physikalischen Eigenschaften die schwächsten Komplexe mit den niedrigsten Stabilitätskonstanten [149].

Die Stärke der Komplexe der Liganden NAP, DFO und PYO nimmt von Cm(III) über U(VI) zu Np(V) ab. Auch bei diesen Liganden bildet Np(V) die schwächsten Komplexe aufgrund seiner geringsten effektiven Ladung. Die größten Stabilitätskonstanten mit den drei Liganden haben allerdings die Komplexe mit Cm(III), obwohl dieses eine geringere effektive Ladung als U(VI) hat ($+ 2.6$ für Cm(III) und $+ 3.3$ für U(VI)). Eventuell ist dafür eine durch die lineare $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ Einheit strukturell behinderte Koordination der Ligandmoleküle verantwortlich.

4.2 Strukturergebnisse in Lösungen und Feststoffen

Um Aussagen zur Struktur der wässrigen Actinid-Ligand-Komplexe und der Feststoffkomplexe zu erhalten, wurden Strukturuntersuchungen mittels EXAFS, XRD und IR-Spektroskopie durchgeführt. Damit ist es möglich, Aussagen zur Art der Anbindung der Actinidionen an die funktionellen Gruppen der Liganden zu treffen.

4.2.1 Strukturergebnisse der Lösungen

Die Struktur der wässrigen U(VI)-Komplexe wurde mittels EXAFS-Spektroskopie und ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen dargestellt.

4.2.1.1 Ergebnisse der EXAFS-Messungen

In Abbildung 4.2.1 sind die k^3 -gewichteten EXAFS-Oszillationen der untersuchten U(VI)-Ligand-Systeme sowie deren korrespondierende Fourier-Transformierte dargestellt.

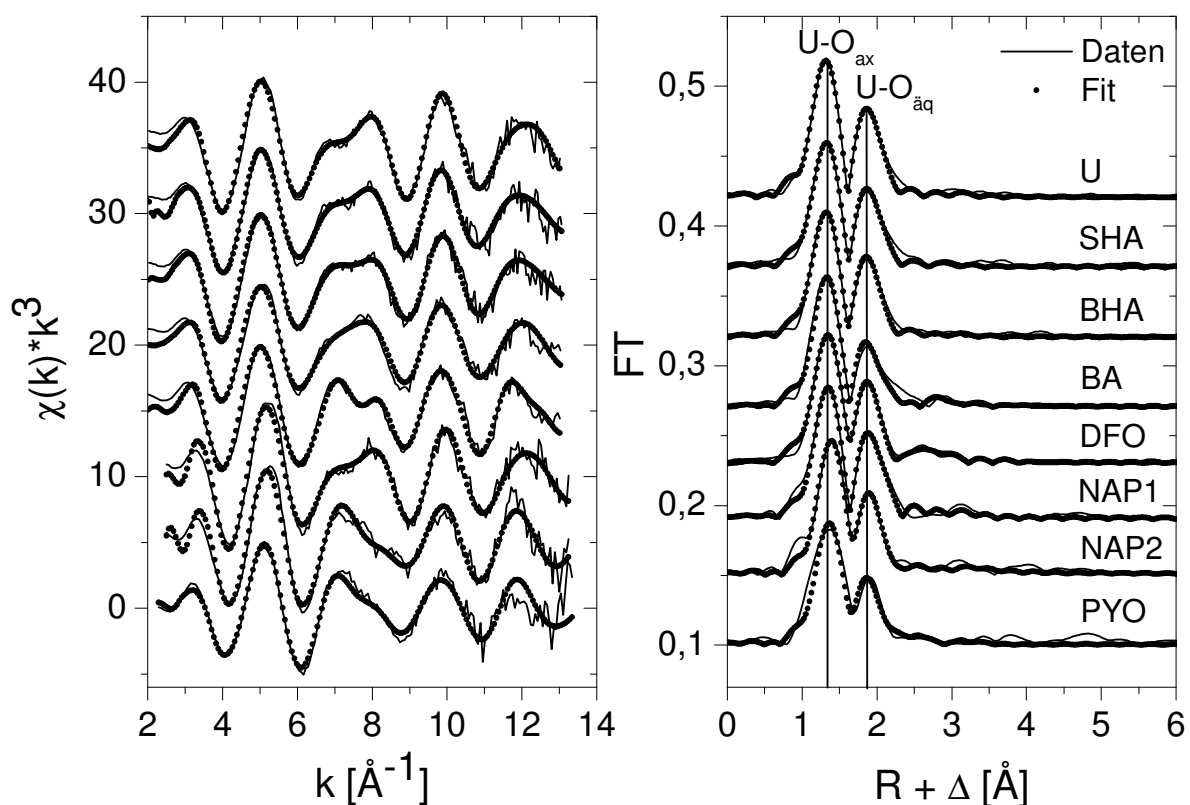


Abbildung 4.2.1 EXAFS-Spektren $\chi(k)$ der Uran L_{III} -Kante (gewichtet mit k^3) und die dazugehörigen Fourier-Transformierten (FT) der untersuchten U(VI)-Ligand-Systeme.

Unterschiede in der Amplitude und Frequenz der EXAFS-Oszillationen der U(VI)-Ligand-Proben im Vergleich zum freien Uranylion sind besonders im k -Bereich von 6-9 zu beobachten und lassen auf das Vorhandensein von U(VI)-Komplexen mit den verwendeten organischen Liganden schließen.

Die Strukturparameter der untersuchten U(VI)-Ligand-Systeme sind in Tabelle 4.2.1 zusammengefasst. Dabei sind für alle untersuchten Systeme nur die Proben mit der laut Speziation höchsten Komplexkonzentration aufgeführt.

Tabelle 4.2.1 EXAFS-Ergebnisse der untersuchten U(VI)-Ligand-Systeme. Angegeben sind die Koordinationszahl N ($\pm 15\%$), die Bindungslänge R (in Å) (± 0.01 Å) und der Debye-Waller-Faktor σ^2 (in Å²). Für alle untersuchten Systeme sind nur die Proben mit der höchsten Komplexkonzentration aufgeführt. (f – Parameter wurde während des Fits konstant gehalten).

Probe	Speziation	Rückstreuer	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)
U	pH 2	U-O _{ax}	1.9	1.76 ₆	0.0016
	100% UO ₂ ²⁺	U-O _{äq}	5.0	2.41 ₈	0.0068
SHA	pH 3	U-O _{ax}	2.2	1.77 ₅	0.0026
	12% UO ₂ LH ⁺	U-O _{äq}	4.7	2.41 ₅	0.0063
	76% UO ₂ (LH) ₂ 12% UO ₂ ²⁺				
BHA	pH 4	U-O _{ax}	2.3	1.77 ₃	0.0027
	8% UO ₂ L ⁺	U-O _{äq}	4.8	2.40 ₂	0.0064
	90% UO ₂ L ₂ 2% UO ₂ ²⁺				
BA	pH 4	U-O _{ax}	2 f	1.77 ₅	0.0016
	72% UO ₂ L ⁺	U-O _{äq}	4.7	2.42 ₈	0.0090
	28% UO ₂ ²⁺	U-C	2 f	3.44 ₈	0.0044
DFO	pH 4	U-O _{ax}	2.2	1.78 ₅	0.0024
	97% UO ₂ H ₂ L ⁺	U-O _{äq}	4.8	2.38 ₇	0.0069
	3% UO ₂ ²⁺	U-C/N	2 f	3.22 f	0.0015
NAP1	pH 3.52	U-O _{ax}	2 f	1.76 ₈	0.00167
	62% UO ₂ LH ⁺ 38% UO ₂ ²⁺	U-O _{äq}	5.6	2.40 ₅	0.00782
NAP2	pH 8.33	U-O _{ax}	2 f	1.79 ₇	0.00177
	49% UO ₂ LH ⁺	U-O _{äq}	6.3	2.36 ₉	0.00951
	51% UO ₂ ²⁺				
PYO	pH 6.01	U-O _{ax}	2 f	1.78 ₈	0.0023
	98% UO ₂ LH ⁺	U-O _{äq}	6 f	2.35 ₃	0.01068
	2% UO ₂ ²⁺	U-C/N	2 f	2.89 ₁	0.00468

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen U(VI)-Ligand-Systeme diskutiert.

SHA

Der Abstand der äquatorialen Sauerstoffatome verkürzt sich durch die Komplexbildung um 0.003 \AA im Vergleich zum freien Uranylion. Der U-O_{ax} Abstand ist dagegen um 0.009 \AA länger als der des freien Uranylions. Dies lässt auf eine Komplexbildung zwischen U(VI) und SHA schließen. Allerdings gestatten diese geringen Veränderungen im Fehlerbereich keine weiteren Aussagen zur Struktur der U(VI)-SHA-Komplexe.

BHA

Die Bindungslängen der zwei axialen Sauerstoffatome sind um 0.007 \AA länger als die des freien Uranylions. Im Gegensatz dazu ist der Abstand der fünf äquatorialen Sauerstoffatome um 0.016 \AA kürzer als der im freien Uranylion. Diese Veränderungen in den Strukturparametern sind deutliche Anzeichen für eine Komplexbildung zwischen U(VI) und BHA. Die Koordination des Uranylions an die Hydroxamsäuregruppe resultiert in einer Verkürzung des $\text{U-O}_{\text{äq}}$ Abstandes. Das wurde in der Literatur bereits für Komplexe mit Pt(II) [67] und V(V) [151] beschrieben.

BA

Die Komplexbildung des Uranylions mit BA zeigt sich in der Verlängerung des Abstandes der axialen und äquatorialen Sauerstoffatome um jeweils 0.01 \AA im Vergleich zum freien Uranylion. Der längere $\text{U-O}_{\text{äq}}$ Abstand lässt auf eine bidentate Koordination des Uranylions an die Carboxylgruppe der Benzoesäure schließen, wie sie auch schon in der Literatur beschrieben wurde [21, 76].

DFO

Die Bindungslängen der fünf äquatorialen Sauerstoffatome sind mit 2.39 \AA um 0.028 \AA kürzer als die $\text{U-O}_{\text{äq}}$ Abstände im freien Uranylion. Die Bindungslänge der axialen Sauerstoffatome ist um 0.02 \AA größer als die im freien Uranylion. Der größere Debye-Waller-Faktor deutet auf eine größere Unordnung, ausgelöst durch die Komplexbildung, hin. Weiterhin gibt es Hinweise auf das Vorhandensein von Stickstoff- und Kohlenstoffatomen der Hydroxamatgruppe in der Nahordnung der linearen Uranyleinheit. Durch Einbeziehung einer U-C/N Schale bei 3.22 \AA mit einer Koordinationszahl von 2 konnte der Fit signifikant verbessert werden. Dies deutet auf eine bidentate Anbindung des U(VI), wahrscheinlich an zwei Hydroxamsäuregruppen, hin (ähnlich dem 1:2-Komplex der Monohydroxamsäuren).

NAP

Bei den U(VI)-NAP-Proben ist die Verkürzung des U-O_{äq} Abstandes in Abhängigkeit des pH-Wertes von 2.40₅ auf 2.36₉ bei pH 8.33 ein deutlicher Hinweis auf die stattfindende Komplexierung. Dies korreliert mit dem gegenläufigen Verlauf des Abstandes der axialen Sauerstoffatome. Der lange Abstand der sechs äquatorialen Sauerstoffatome von 2.36 Å bei pH 3.5 könnte eine dominierende Wechselwirkung mit der protonierten OH-Gruppe anzeigen [152]. Der Abstand verkürzt sich, wenn der Protonierungsgrad abnimmt, wie bei pH 8.33 beobachtet werden konnte.

PYO

Die Probe PYO enthält 98% UO₂LH⁻ - Komplex. Dies ist klar in den Spektren und den Strukturparametern zu erkennen. Der Abstand der axialen Sauerstoffatome ist um 0.022 Å länger als der des freien Uranylions. Der U-O_{äq} Abstand ist mit 2.35 Å um 0.063 Å kürzer als der des freien Uranylions mit 2.42 Å. Außerdem gibt es Hinweise auf eine U-C/N Wechselwirkung bei 2.89 Å (mit Koordinationszahl 2), die auf eine bidentate Anbindung des U(VI) an die Katecholfunktionalität (zwei C-Atome am Katecholring, zum Vergleich Struktur des U(VI)-NAP-Komplexes in Abbildung 4.2.3) oder auf eine bidentate Anbindung an zwei Hydroxamatgruppen (N- bzw. C-Atome der Hydroxamatgruppe, siehe Abbildung 4.2.3) schließen lassen. Allerdings deutet der kürzere Abstand der U-C/N Wechselwirkung von 2.89 Å im Vergleich zum U-C/N Abstand im DFO-Molekül von 3.22 Å auf eine Anbindung des U(VI) an die Katecholfunktionalität hin. Die gemessenen EXAFS-Oszillationen und bestimmten Strukturparameter des U(VI)-PYO-Systems zeigen auch eine starke Ähnlichkeit zu den 1:1-Komplexen des U(VI) mit Protokatechuat und Katechol [152]. Es besteht also vermutlich eine starke Affinität des U(VI) zur Katecholfunktionalität des Pyoverdinmoleküls, wobei auch die Anbindung des U(VI) an Hydroxamat-Gruppen eine Verkürzung des U-O_{äq} Abstandes zur Folge hat.

4.2.1.2 Ergebnisse der ATR-FTIR-Messungen

In Abbildung 4.2.2 sind die gemessenen Differenzspektren des U(VI)-SHA- und U(VI)-BHA-Systems im Wellenzahlenbereich von 1600-800 cm⁻¹ dargestellt sowie ein Ausschnitt aus den pH-abhängigen Differenzspektren des U(VI)-DFO-Systems im Wellenzahlenbereich von 1000-850 cm⁻¹.

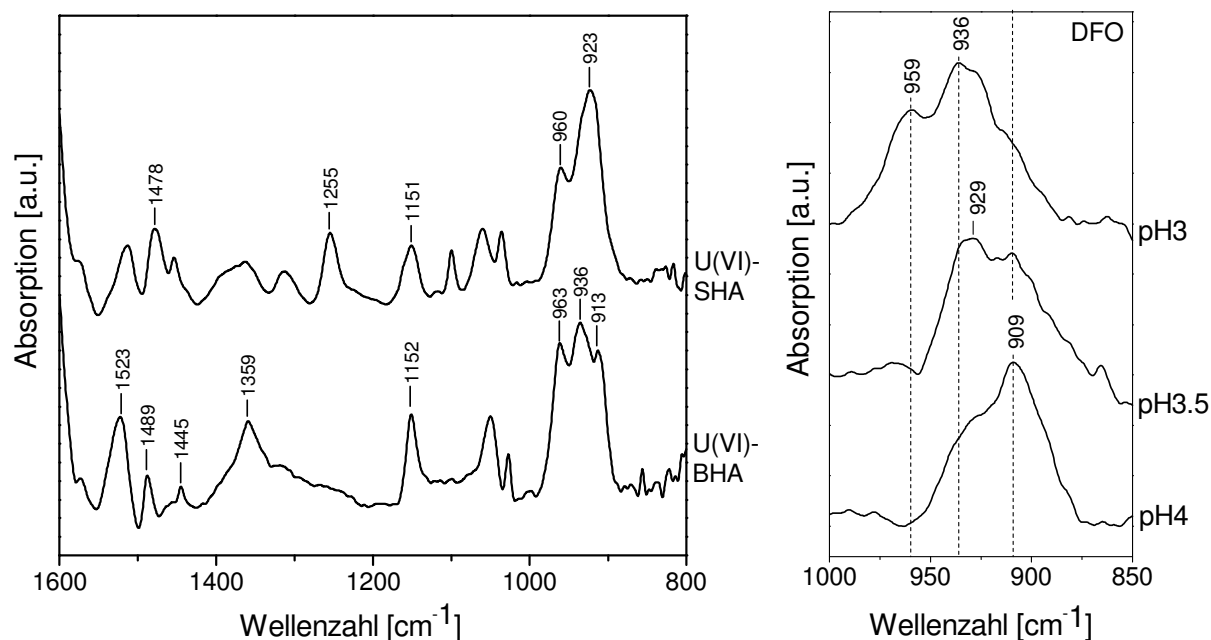


Abbildung 4.2.2 links: Differenzspektren der wässrigen U(VI)-SHA- (0.008 M SHA, 0.005 M UO_2^{2+} , pH 3, 0.1 M NaCl) und U(VI)-BHA- (0.008 M BHA, 0.005 M UO_2^{2+} , pH 3.5, 0.1 M NaCl) Komplexe aufgenommen mittels ATR-FTIR-Spektroskopie; rechts: Ausschnitt aus den Differenzspektren der U(VI)-DFO-Komplexe (0.008 M DFO, 0.005 M UO_2^{2+} , 0.1 M NaCl) in Abhängigkeit des pH-Wertes im Wellenzahlenbereich von 1000-850 cm^{-1} .

Die Komplexbildung lässt sich gut an der Absorptionsbande des Uranylions beobachten. Die asymmetrische Streckenschwingung des unkomplexierten Uranylions $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ erscheint bei 961 cm^{-1} . Eine Komplexbildung des Uranylions bewirkt eine Verschiebung dieser Schwingungsbande. Messungen der reinen Liganden bei pH 3 und 9 zeigten, dass die Ligandspektren im Bereich der Schwingung des Uranylions (961 cm^{-1}) keinen Beitrag leisten. Veränderungen in den Spektren in diesem Bereich sind also auf die Komplexbildung zurückzuführen (siehe pH-Sprung-Spektren im Anhang Abbildung A-1 und A-2).

Im Spektrum des U(VI)-BHA-Systems sind neben der Schwingungsbande des unkomplexierten Uranylions bei 963 cm^{-1} zwei weitere, zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene Schwingungsbanden bei 936 und 913 cm^{-1} zu erkennen. Dies sind durch die Komplexbildung des Uranylions mit BHA entstandene Banden, die dem 1:1- (936 cm^{-1}) und 1:2-Komplex (913 cm^{-1}) des U(VI)-BHA-Systems zuzuordnen sind. Die Existenz der drei Uranylspezies bei dem untersuchten pH-Wert wird auch durch Speziationsrechnungen (Anhang Abbildung A-4) belegt. Diese zeigten, dass das freie Uranylion zu 37 %, der 1:1-Komplex zu 23 % und der 1:2-Komplex zu 39 % bei pH 3.5 vorliegen. Die Verschiebung der Komplexbande des 1:1-Komplexes zur Bande des unkomplexierten Uranylions beträgt 27 cm^{-1} , die des 1:2-Komplexes zur Bande des 1:1-Komplexes 23 cm^{-1} . Dies könnte darauf

hindeuten, dass mit steigender Anzahl der Liganden in der äquatorialen Ebene eine lineare Verschiebung der Schwingungsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen erfolgt. Der Bereich von $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ des Spektrums ist von den Schwingungsbanden des Liganden geprägt. Im Vergleich zu den pH-abhängigen Differenzspektren der reinen BHA lässt sich erkennen, dass die Schwingungsbanden im Komplexspektrum ähnlich denen der pH-abhängigen Spektren sind (Anhang Abbildung A-2). Daraus lässt sich schließen, dass die Hydroxamsäuregruppe von BHA bei der Komplexbildung mit dem Uranylion bei einem pH-Wert von 3.5 deprotoniert und damit direkt an der Komplexbildung beteiligt ist.

Im Gegensatz zum U(VI)-BHA-System ist in dem Spektrum des U(VI)-SHA-Systems neben der Schwingungsbande des unkomplexierten Uranylions bei 960 cm^{-1} nur eine weitere, blauverschobene Schwingungsbande bei 923 cm^{-1} zu sehen. Speziationsrechnungen zeigten, dass neben dem Uranylion mit 40 % sowohl der 1:1-Komplex mit 17 % als auch der 1:2-Komplex mit 43 % vorliegen (Anhang Abbildung A-3). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Schwingungsbande bei 923 cm^{-1} wahrscheinlich eine Überlagerung aus den zwei U(VI)-SHA-Komplexbanden bei 914 und 934 cm^{-1} ist. Die Schwingungsbanden der SHA im Bereich von $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ sind im Vergleich zu den Banden der BHA rotverschoben. Außerdem sind sie den pH-abhängigen Differenzspektren der reinen SHA ähnlich (Anhang Abbildung A-1), die Hydroxamatgruppe von SHA ist deprotoniert und direkt an der Komplexbildung beteiligt. Die im pH-abhängigen Spektrum sichtbare Bande bei 1239 cm^{-1} ist der phenolischen OH-Gruppe zuzuordnen. Dies lässt sich auch im Vergleich zu den BHA-Spektren nachweisen, die in diesem Bereich keine signifikanten Schwingungsbanden aufweisen. Anhand der Schwingungsbande der phenolischen OH-Gruppe lässt sich erkennen, dass diese im Gegensatz zur Hydroxamsäuregruppe bei pH 9 nicht deprotoniert ist. Im Spektrum des U(VI)-SHA-Systems ist diese Bande rotverschoben nach 1255 cm^{-1} . Die Absorptionsänderungen dieser Bande lassen sich jedoch nicht als eine Deprotonierung der OH-Gruppe interpretieren, sondern sind lediglich auf die Änderungen während der Komplexbildung zurückzuführen. Das bedeutet, dass die phenolische OH-Gruppe während der Komplexbildung von SHA mit U(VI) im untersuchten pH-Bereich nicht deprotoniert wird und somit lediglich die deprotonierte Hydroxamsäuregruppe direkt an der Komplexbildung beteiligt wird.

Die Spektren des U(VI)-DFO-Systems sind nur im Bereich von $1000\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ dargestellt, da dieser für die Komplexbildung besonders relevant ist. Bei einem pH-Wert von 3 sind zwei Schwingungsbanden bei 959 und 936 cm^{-1} zu erkennen, die dem unkomplexierten Uranylion und einem U(VI)-DFO-Komplex zuzuordnen sind. Dabei ist die Lage der Schwingungsbande

des Komplexes mit der der 1:1-Komplexe der Monohydroxamate SHA und BHA vergleichbar. Es handelt sich also wahrscheinlich um einen 1:1-Komplex, bei dem das Uranylion an eine deprotonierte Hydroxamsäuregruppe gebunden ist. In den Spektren bei pH 3.5 ist dann die Schwingungsbande des unkomplexierten Uranylions nicht mehr erkennbar, dafür bildet sich neben der Bande bei 930 cm^{-1} eine weitere Schwingungsbande bei 910 cm^{-1} . Diese ist auf die Bildung eines weiteren Komplexes zurückzuführen, bei dem das Uranylion an zwei funktionelle Gruppen des DFO gebunden wird (ähnlich dem 1:2-Komplex der Monohydroxamate). Bei einem pH-Wert von 4 ist dann nur noch die Schwingungsbande des 1:2-Komplexes bei 909 cm^{-1} sichtbar. Anhand der Spektren des U(VI)-DFO-Systems bei verschiedenen pH-Werten lässt sich gut die Bildung der verschiedenen Komplexe beobachten. Außerdem konnte anhand der FTIR-Spektren festgestellt werden, dass das Uranylion des 1:1-Komplexes des U(VI)-DFO-Systems bei pH 4 an zwei Hydroxamatgruppen gebunden ist. Dies stützt die bei der Auswertung der anderen verwendeten experimentellen Methoden (UV-Vis, TRLFS) getätigte Vermutung einer 1:2-Stöchiometrie des Komplexes.

Zusammenfassung der Struktur der Lösungskomplexe

Aus den EXAFS-Untersuchungen lässt sich zusammenfassend feststellen, dass eine Koordination des Uranylions an die Hydroxamsäuregruppen wie bei den Liganden SHA, BHA und DFO in einer Verkürzung des Abstandes der äquatorialen Sauerstoffatome resultiert. Eine Koordination des Uranylions an die Carboxylgruppe bei BA hat eine Verlängerung des U-O_{aq} Abstandes zur Folge. Die Ergebnisse des NAP als Modellligand für die Chromophorfunktionalität des Pyoverdins und die Ergebnisse des Pyoverdins selbst zeigen, dass das Uranylion mit großer Wahrscheinlichkeit an die katecholischen OH-Gruppen der Chromophorfunktionalität des Pyoverdinmoleküls gebunden ist.

Die ATR-FTIR-Untersuchungen zeigen, dass im U(VI)-BHA- und U(VI)-SHA-System eine Mischung aus zwei Komplexen mit 1:1- und 1:2-Stöchiometrie vorliegt. In den Komplexen ist das Uranylion bidentat an die deprotonierte Hydroxamsäuregruppe gebunden, im U(VI)-SHA-Komplex ist die phenolische OH-Gruppe nicht deprotoniert und damit nicht direkt an der Komplexbildung beteiligt. Im U(VI)-DFO-System wurde die Bildung eines 1:1-Komplexes bestimmt, bei dem das Uranylion an zwei Hydroxamsäuregruppen gebunden ist.

Beispielhaft für die zwei Pyoverdinfunktionalitäten (Katecholgruppe und Hydroxamatgruppe) sind in Abbildung 4.2.3 die Strukturmodelle der 1:1-Komplexe des U(VI)-NAP-Systems und des U(VI)-BHA-Systems in wässriger Lösung dargestellt. Die Anbindung des Uranylions

erfolgt sowohl an der Katecholfunktionalität als auch an der Hydroxamsäuregruppe bidentat an die Sauerstoffatome der funktionellen Gruppen unter Bildung eines stabilen 5-Ringes. Außerdem sind am Uranylion in der ersten Koordinationssphäre drei Wassermoleküle gebunden.

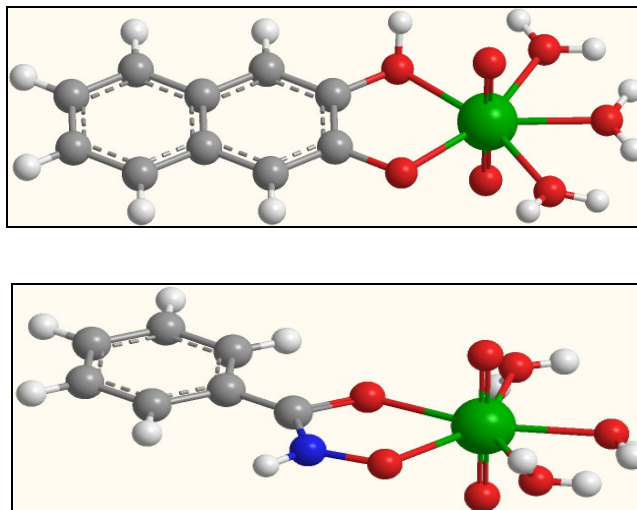


Abbildung 4.2.3 Strukturmodell des U(VI)-NAP-Komplexes $\text{UO}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+$ (oben) und des U(VI)-BHA-Komplexes $\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]^+$ (unten); grau: C-Atome, hellgrau: H-Atome, rot: O-Atome, blau: N-Atom, grün: U-Atom [erstellt mit Cambridge Soft ChemBio3D Ultra 11.0].

4.2.2 Strukturergebnisse der Feststoffe

Die Feststoffe der U(VI)-SHA- und U(VI)-BHA-Komplexe wurden mittels Ausfällung hergestellt. Der Urangehalt der pulverförmigen, orange-roten Feststoffe wurde mittels ICP-MS bestimmt und beträgt durchschnittlich 43 Gew.-% (SHA) und 42 Gew.-% (BHA). Die genauen Analysenwerte (Urangehalt, Ligandgehalt) für die einzelnen Probenchargen sind im Anhang Tabelle A-8 aufgeführt. Im Folgenden werden der Übersicht halber nur die Ergebnisse einer ausgewählten Feststoffcharge von SHA (Charge 2) und BHA (Charge 3) diskutiert; die Ergebnisse der anderen Chargen sind mit denen der ausgewählten identisch. Der Feststoff der SHA-Charge 2 (U-SHA-2) wurde durch Ausfällung aus einer 0.005 M UO_2^{2+} -Lösung mit 0.008 M SHA bei pH 3.0 hergestellt; die Ausgangslösung von BHA-Charge 2 (U-BHA-2) enthielt 0.001 M UO_2^{2+} und 0.008 M BHA und hatte einen pH-Wert von 4.5.

Die Präzipitation von U(VI)-Salicylhydroxamat-Komplexen wurde in den 50er Jahren zur gravimetrischen Bestimmung von Urangehalten genutzt. Bhaduri beschreibt 1956 in einer Publikation diese Methode [153]. Die Reaktion von U(VI) mit Salicylhydroxamsäure (5 g/l)

führt demnach zu einem orange-roten, kristallinen Präzipitat, welches zwischen pH 4.4 und 5.4 entsteht und in Säuren und Laugen löslich ist. Die in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche Uranverbindung $\text{UO}_2(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ besitzt einen Urangehalt von 39 % und einen Stickstoffgehalt von 4.6 %. Der Vergleich mit der Farbe (orange-rot) und dem Urangehalt (43 Gew.-%) des hier ausgefällten U(VI)-SHA-Feststoffes (U-SHA-2) mit dem von Bhaduri [153] beschriebenen Komplex zeigt, dass der U(VI)-SHA-Feststoff dieser Arbeit sehr wahrscheinlich der von Bhaduri beschriebenen Uranverbindung mit 1:2-Stöchiometrie entspricht. Weiterhin ergab die Analyse des organischen Kohlenstoffgehaltes, dass sich ca. doppelt so viele SHA-Moleküle wie Uranmoleküle im Feststoff befinden. Dies spricht auch für eine 1:2-Stöchiometrie der ausgefällten Uranverbindung.

Auch für Benzohydroxamsäure wurden solche Präzipitationen mit U(VI) beobachtet. Baroncelli et al. [73] beschrieben 1965 einen festen U(VI)-BHA-Komplex mit 1:2-Stöchiometrie, der sehr gering löslich ist und ab pH-Werten von 4.3 ausfällt. Der hier gefundene Feststoff wurde bei einem pH-Wert von 4.5 ausgefällt. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem hier ausgefällten Feststoff auch um einen U(VI)-BHA-Komplex mit 1:2-Stöchiometrie handelt. Der rechnerische Urangehalt des 1:2-Komplexes $\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Summenformel analog dem U(VI)-SHA-Präzipitat) beträgt 40 %. Dies stimmt sehr gut mit dem mittels ICP-MS bestimmten Urangehalt des ausgefällten Feststoffes von 42 Gew.-% überein. Auch der Ligandgehalt von 75 % deutet auf eine Uranfeststoffverbindung mit 1:2-Stöchiometrie hin.

Nach dem vorgestellten Literaturvergleich ist es sehr wahrscheinlich, dass die ausgefällten U(VI)-SHA- und U(VI)-BHA-Feststoffe Komplexen mit 1:2-Stöchiometrie und damit den in Lösung bestimmten 1:2-Komplexen entsprechen. Solche Präzipitate entstehen allerdings nur bei einer Erhöhung des pH-Wertes (auf über 4) oder bei einer längeren Standzeit. Die Komplexbildungsuntersuchungen in Lösung wurden nur zwischen pH 2 und 4 durchgeführt, die Proben vor jeder Messung frisch hergestellt. Diese Tatsache erklärt, warum die 1:2-Komplexe sowohl in Lösung als auch dann als ausgefällter Feststoff vorliegen. Absorptionsspektroskopische Messungen einer U(VI)-SHA-Lösung (0.005 M UO_2^{2+} , 0.008 M SHA, 0.1 M NaClO_4 , pH 3.5) zur Beobachtung des Überganges von wässriger Komplexlösung zu Feststoffkomplex ergaben lediglich eine Abnahme der Absorption ohne Veränderung der Spektrenform bzw. ohne Peakverschiebungen. Dies bestätigt die Annahme, dass der ausgefällte Feststoffkomplex dem in wässriger Lösung befindlichen 1:2-Komplex identisch ist.

Die Struktur solcher Präzipitate wurde bisher noch nicht untersucht. Zur Strukturanalytik der beschriebenen Feststoffverbindungen wurden in dieser Arbeit die spektroskopischen Methoden EXAFS, XRD und FTIR eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den nächsten Teilkapiteln dargestellt. Am Ende des Kapitels 4.2.2 wird eine Zusammenfassung der Feststoffuntersuchungen gegeben.

4.2.2.1 Ergebnisse der EXAFS-Messungen

Die Feststoffe U-SHA-2 und U-BHA-2 wurden bei Tieftemperatur (15 K) im Transmissionsmodus vermessen. Außerdem wurde der Feststoff U-SHA-2 sowohl im sauren (pH 0.26, SHA-L1) als auch im basischen (pH 9.22, SHA-L2) pH-Bereich aufgelöst. Die Messung der Lösungen wurde bei Raumtemperatur im Fluoreszenzmodus durchgeführt. In Abbildung 4.2.4 sind die k^3 -gewichteten EXAFS-Spektren $\chi(k)$ und die dazugehörigen Fourier-Transformierten (FT) der Feststoffe U-SHA-2, U-BHA-2 und der aufgelösten Feststoffe SHA-L1 und L2 dargestellt.

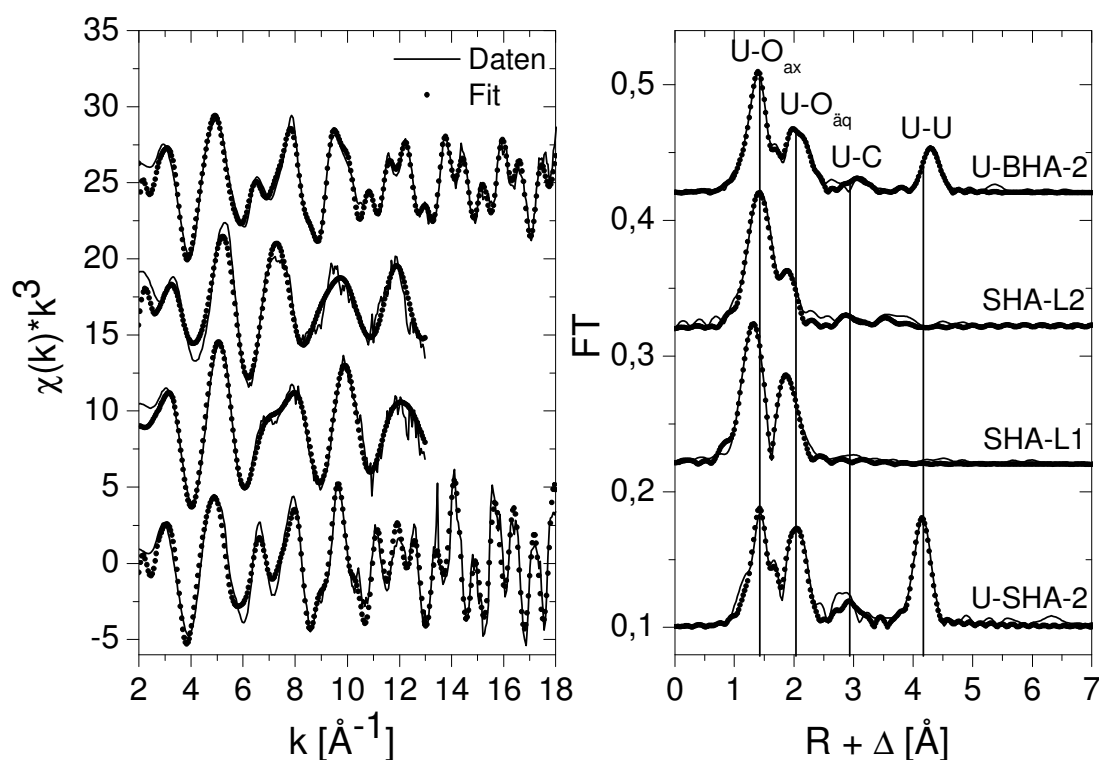


Abbildung 4.2.4 k^3 -gewichtete EXAFS-Spektren $\chi(k)$ und die dazugehörigen Fourier-Transformierten (FT) der Feststoffe U-SHA-2, U-BHA-2 (gemessen bei 15 K) und der aufgelösten Feststoffe SHA-L1 und SHA-L2 (gemessen bei Raumtemperatur).

Die Unterschiede in den Spektren im Vergleich zum Uranylion (siehe Abbildung 4.2.1) zeigen deutlich eine Komplexbildung zwischen U(VI) und den Liganden SHA und BHA im Feststoff.

Die aus den EXAFS-Spektren ermittelten Strukturparameter der U(VI)-Feststoffe und der beiden Feststofflösungen sind in Tabelle 4.2.2 angegeben.

Tabelle 4.2.2 EXAFS-Ergebnisse der Feststoffe U-SHA-2, U-BHA-2 und der aufgelösten Feststoffe SHA-L1 und SHA-L2. Angegeben sind die Koordinationszahl N ($\pm 15\%$), die Bindungslänge R (in Å) (± 0.01 Å) und der Debye-Waller-Faktor σ^2 (in Å²) (f – Parameter wurde während des Fits konstant gehalten). Als Vergleich wurden die Daten des freien Uranylions (siehe auch Kapitel 4.2.1.1) mit aufgenommen.

Probe	Charakteristik	Rückstreuer	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)
U	pH 2 100% UO_2^{2+}	U-O _{ax}	1.9	1.76 ₆	0.0016
		U-O _{äq}	5.0	2.41 ₈	0.0068
U-SHA-2	Fällung: 0.005 M UO_2^{2+} 0.008 M SHA pH 3.0 Urangehalt 43%	U-O _{ax}	1.5	1.79 ₄	0.0008
		U-O _{äq}	6.3	2.47 ₃	0.0042
		U-C	4 f	3.35 ₁	0.0028
		U-U	1.9	4.34 ₉	0.0013
SHA-L1	U-SHA-2 gelöst bei pH 0.26	U-O _{ax}	2.4	1.76 ₄	0.0021
		U-O _{äq}	5.1	2.41 ₁	0.0059
SHA-L2	U-SHA-2 gelöst bei pH 9.22	U-O _{ax}	2 f	1.80 ₆	0.0012
		U-O _{äq}	5 f	2.29 ₈	0.0085
		U-C	2 f	3.44 ₂	0.0031
U-BHA-2	Fällung: 0.001 M UO_2^{2+} 0.008 M BHA pH 4.5 Urangehalt 42%	U-O _{ax}	1.9	1.78 ₉	0.0016
		U-O _{äq1}	3 f	2.44 ₁	0.0033
		U-O _{äq2}	2 f	3.54 ₁	0.0008
		U-C	1.8 f	3.47 ₇	0.0013
		U-U	1.8 f	4.48 ₃	0.0027

Die ausgefällte Verbindung U-SHA-2 enthält 43% Uran. Sie ist charakterisiert durch einen längeren Abstand der axialen Sauerstoffatome (0.028 Å) im Vergleich zum reinen Uranylion. Die Bindungslänge der sechs äquatorialen Sauerstoffatome ist mit 2.47 Å sehr lang. Im Gegensatz zu den Lösungskomplexen (siehe Kapitel 4.2.1.1) ist der U-O_{äq} Abstand der Feststoffkomplexe länger als der des Uranylions. Eine Einbeziehung der phenolischen OH-Gruppe scheint aufgrund des Ausfällungs-pH-Wertes von 3 eher unwahrscheinlich. Weiterhin

konnten vier C-Atome im Abstand von 3.35 Å und zwei weitere Uranatome mit einem langen Abstand von 4.35 Å identifiziert werden. Dies könnte auf eine trinukleare Struktur des Feststoffkomplexes hinweisen, bei dem drei Uranyleinheiten mit den SHA-Molekülen verlinkt sind.

Um weitere Rückschlüsse auf die Struktur der U(VI)-Feststoffe zu erhalten, wurde der Feststoff U-SHA-2 im sauren und basischen pH-Bereich gelöst und diese Lösungen mit EXAFS untersucht. Die Strukturparameter des im sauren pH-Bereich gelösten Feststoffes (SHA-L1) sind denen des Uranylions sehr ähnlich. Daraus lässt sich schließen, dass bei einer Auflösung des Feststoffes im sauren pH-Bereich dieser zu SHA und dem freien Uranylion UO_2^{2+} zerfällt. Der von Bhaduri [153] beschriebene U(VI)-SHA-Komplex ist in Säuren löslich. Dies könnte darauf hindeuten, dass der hier beschriebene Feststoffkomplex eine 1:2-Stöchiometrie besitzt. Im Gegensatz zu dem im sauren pH-Bereich gelösten Feststoff SHA-L1 zeigen die Strukturparameter des im basischen pH-Bereich gelösten Feststoffes (SHA-L2) deutliche Unterschiede zu denen des freien Uranylions. Der U-O_{ax} Abstand ist mit 1.81 Å um nur 0.01 Å länger als der im Feststoff U-SHA-2. Allerdings weicht der Abstand der äquatorialen Sauerstoffatome um 0.18 Å von dem im Feststoff SHA2 ab. Die Struktur des Feststoffkomplexes bleibt also wahrscheinlich auch bei einer Auflösung im basischen pH-Bereich nicht erhalten. Eventuell bildet sich der Uranhydroxidkomplex $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. Dessen Strukturparameter sind mit 1.83 Å für U-O_{ax} und 2.26 Å für $\text{U-O}_{\text{äq}}$ [154] denen des bei pH 9 aufgelösten Feststoffes sehr ähnlich. Allerdings könnte auch der gefundene U-C Abstand und der längere $\text{U-O}_{\text{äq}}$ Abstand auf eine Wechselwirkung des Uranylions mit der Hydroxamsäuregruppe hindeuten.

Der Feststoff U-BHA-2 ist durch einen um 0.02 Å größeren Abstand der axialen Sauerstoffatome gekennzeichnet. Die Schale der äquatorialen Sauerstoffatome ist in drei O-Atome mit einem kurzen Abstand von 2.44 Å und zwei O-Atomen mit einem längeren Abstand von 3.54 Å aufgespalten. Außerdem wurden jeweils zwei benachbarte C- und U-Atome mit Bindungslängen von 3.48 Å bzw. 4.48 Å identifiziert. Dies könnte ebenfalls auf eine trinukleare Struktur des U(VI)-BHA-Komplexes hinweisen, bei dem drei Uranyleinheiten an BHA-Moleküle koordiniert sind.

Theoretische Modellierungen zur Struktur der 1:2-Komplexe der wässrigen U(VI)-SHA- und U(VI)-BHA-Systeme ergaben $\text{U-O}_{\text{äq}}$ Bindungslängen von 2.443 Å (SHA) und 2.447 Å (BHA). Diese sind den im Feststoff bestimmten Bindungslängen von 2.47 Å (SHA) und 2.44 Å (BHA) recht ähnlich. Eventuell lässt sich demnach eine Koordination von zwei Ligandmolekülen in einem trinuklearen Komplex vermuten.

Diese ersten EXAFS-Strukturuntersuchungen von festen SHA- und BHA-Komplexen zeigen deutliche Unterschiede in der Nahordnung des angeregten U(VI)-Zentrums in diesen Verbindungen. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich beide Liganden lediglich durch die phenolische OH-Gruppe in SHA.

4.2.2.2 Ergebnisse der XRD-Messungen

Die Strukturen der U(VI)-SHA und U(VI)-BHA Festphasen wurden außerdem mittels XRD untersucht. In Abbildung 4.2.5 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der untersuchten Festphasen dargestellt.

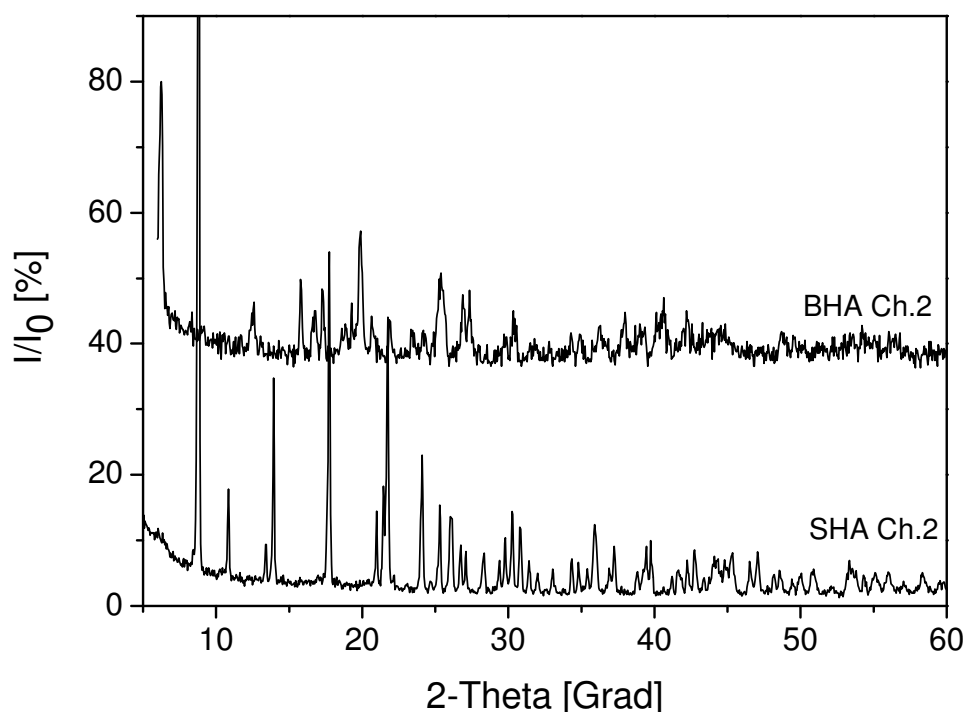


Abbildung 4.2.5 Röntgenpulverdiffraktogramme der ausgefällten Festphasen von SHA Ch.2 und BHA Ch.2.

Die Festphasen der U(VI)-SHA-Komplexe (am Beispiel der Charge 2) zeigen sehr reflexreiche Diffraktogramme mit signifikanten Peaks. Dies lässt auf eine komplizierte Kristallstruktur schließen. Beim Abgleich mit der international geführten Datenbank „Powder Diffraction File“ [125] ergaben sich keine Übereinstimmungen. Die Existenz von Uranhydroxiden, Urancarbonaten und U(VI)-Mineralen konnte jedoch ausgeschlossen werden. Ein Vergleich der vier, bei unterschiedlichen Bedingungen gefällten SHA-Chargen 2, 4, 5 und 6 zeigte, dass die Lage der signifikanten Peaks nahezu identisch ist, so dass davon

auszugehen ist, dass diese Feststoffe dieselbe Struktur aufweisen (siehe Anhang Abbildung A-6).

Das Diffraktogramm der U(VI)-BHA-Festphase ist reflexreich mit signifikanten Peaks. Es unterscheidet sich deutlich von den Diffraktogrammen der U(VI)-SHA-Festphase. Die U(VI)-BHA-Festphase hat also eine andere Struktur als die U(VI)-SHA-Festphase. Ein Abgleich mit der Datenbank ergab auch hier keine Übereinstimmungen. Ebenfalls ausgeschlossen werden konnten jedoch Uranhydroxide, Urancarbonate und U(VI)-Minerale.

4.2.2.3 Ergebnisse der FTIR-Messungen

Die ausgefällten U(VI)-SHA- und U(VI)-BHA-Festphasen wurden mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Als Vergleich wurden simultan Spektren der reinen Liganden SHA und BHA mit aufgenommen. In Abbildung 4.2.6 sind ausgewählte Differenzspektren der U(VI)-SHA- und U(VI)-BHA-Feststoffkomplexe, aufgenommen im Transmissionsmodus, dargestellt.

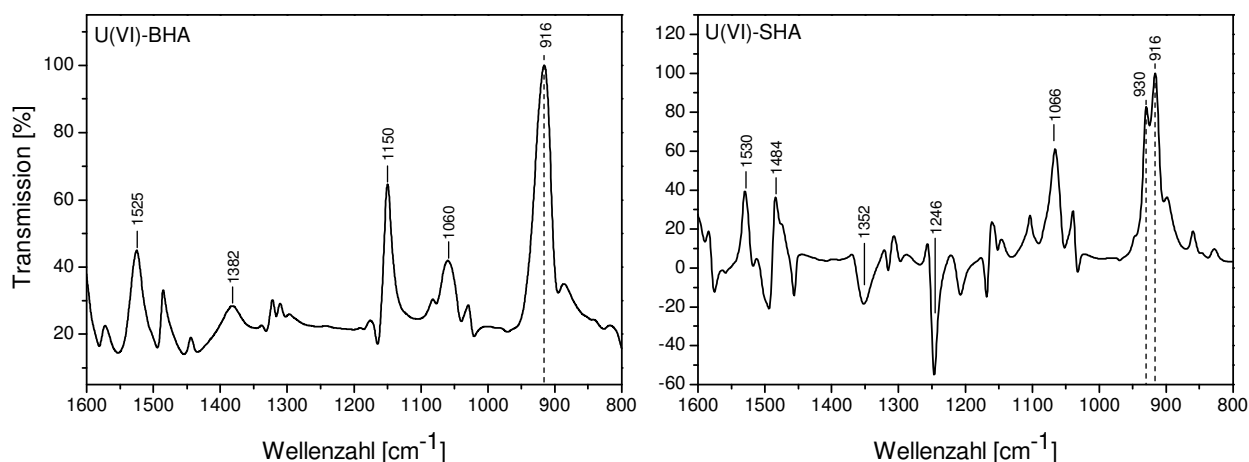


Abbildung 4.2.6 FTIR-Differenzspektren der ausgefällten U(VI)-BHA- (Charge 3) und U(VI)-SHA-Komplexe (Charge 6) gemessen als KBr-Pellet im Wellenzahlenbereich von 1600 – 800 cm^{-1} .

Bei beiden Spektren erkennt man im Wellenzahlenbereich von 1000-1300 cm^{-1} Schwingungsbanden, die von Gruppen der Liganden erzeugt werden, die nicht an der Komplexbildung beteiligt sind.

Das U(VI)-BHA-Spektrum zeigt bei 916 cm^{-1} eine starke Bande, die durch die Komplexbildung von BHA mit dem Uranylion entsteht. Diese Schwingungsbande ist dem U(VI)-BHA-Komplex mit 1:2-Stöchiometrie zuzuordnen, wie auch Speziationsrechnungen bei den Ausfällungsbedingungen für die Festphase zeigten (1:2-Komplex 97 %, 1:1-Komplex

3 %, Diagramm siehe Anhang Abbildung A-6). Die Lage dieser Bande stimmt sehr gut mit der in wässriger Lösung gefundenen Komplexbande für den 1:2-Komplex bei 913 cm^{-1} (Kapitel 4.2.1.2) überein. Dies gibt Hinweise, dass der Feststoffkomplex dieselbe Stöchiometrie besitzt wie der in Lösung befindliche U(VI)-BHA-Komplex und damit diesem entspricht.

Das Differenzspektrum des ausgefällten U(VI)-SHA-Komplexes weist im Wellenzahlenbereich des Uranylions zwei Banden bei 930 und 916 cm^{-1} auf. Diese sind den beiden U(VI)-SHA-Komplexen mit 1:1- (930 cm^{-1}) und 1:2- (916 cm^{-1}) Stöchiometrie zuzuordnen. Laut Speziationsrechnung der Ausfällungslösung liegt der 1:2-Komplex zu 99 % vor, der 1:1-Komplex zu 1 % (siehe Anhang Abbildung A-7). Im Feststoff liegt also vorwiegend der 1:2-Komplex vor. In der Festphase ist der Gehalt an 1:2-Komplex mit 99 % allerdings viel höher als in den wässrigen Lösungen mit 47 % (siehe Kapitel 4.2.1.2). Aus diesem Grund ist die Überlagerungsbande bei 923 cm^{-1} in den Spektren der wässrigen Lösung hier klar differenziert in zwei Peaks bei 930 und 916 cm^{-1} . Der Feststoffkomplex wird also dem in Lösung befindlichen U(VI)-SHA-Komplex mit 1:2-Stöchiometrie entsprechen. Die Schwingungsbande der phenolischen OH-Gruppe ist gegenüber der im pH-abhängigen Differenzspektrum der reinen SHA rotverschoben (Anhang Abbildung A-1). Diese Änderung ist jedoch nicht mit einer Deprotonierung der OH-Gruppe zu erklären, die phenolische OH-Gruppe ist protoniert und nicht direkt an der Komplexbildung beteiligt. Ein Vergleich der FTIR-Spektren der verschiedenen Feststoff-Chargen der U(VI)-SHA-Komplexe ergab, dass die Chargen 2, 5 und 6 dieselbe Struktur aufweisen (siehe Anhang Abbildung A-8).

Zusammenfassung der Feststoffuntersuchungen

Die Strukturuntersuchungen der ausgefällten U(VI)-SHA- und U(VI)-BHA-Feststoffe ergaben, dass die Feststoffkomplexe mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit den in Lösung gefundenen Komplexen mit 1:2-Stöchiometrie entsprechen. Der Vergleich der Uran- und Kohlenstoffgehalte der Feststoffe mit den in der Literatur beschriebenen Uranverbindungen (zur gravimetrischen Bestimmung von Urangelhalten) zeigte übereinstimmende Werte. In den FTIR-Messungen wurden Banden bei 916 cm^{-1} beobachtet, die denen in der Lösung dem 1:2-Komplex zugeordneten Banden entsprechen. Die Ergebnisse der EXAFS-Messungen deuten auf eine unterschiedliche Nahordnung des Uran(VI) im Feststoff und in der Lösung hin. So ergab der Vergleich der Strukturparameter der Hydroxamat-Feststoffe mit den U(VI)-Hydroxamat-Komplexen in Lösung (siehe Kapitel 4.2.1.1) deutliche Unterschiede zwischen den Feststoffkomplexen und denen in Lösung. So ist in wässriger Lösung der Abstand der

äquatorialen Sauerstoffatome mit 2.41 Å signifikant kürzer als der der Feststoffkomplexe mit 2.47 Å (SHA) und 2.44 Å (BHA). Die XRD-Untersuchungen gaben keinen Aufschluss über die Struktur der U(VI)-Feststoffkomplexe, da solche Verbindungen noch nicht in der Kristalldatenbank geführt sind.

4.2.3 Vergleich mit theoretischen Modellierungen

Für die 1:1- und 1:2-Komplexe der wässrigen U(VI)-SHA-, U(VI)-BHA- und U(VI)-BA-Systeme wurden am Institut für Theoretische Chemie der Universität zu Köln theoretische Modellierungen durchgeführt [155]. Die zur Strukturaufklärung der U(VI)-Komplexe eingesetzte Methode der EXAFS-Spektroskopie ist besonders in Anwesenheit von leichten Rückstreuern wie C, N und O in der nahen Umgebung des absorbierenden Uranatoms nicht ausreichend, um detaillierte Komplexstrukturen zu bestimmen. In solchen Fällen hat sich eine Kombination von EXAFS mit quantenmechanischen Methoden (z.B. DFT) zur Strukturaufklärung bewährt [19, 156-162].

Die in dieser Arbeit durchgeführten theoretischen Modellierungen enthielten die Optimierung der Strukturen der U(VI)-Komplexe sowohl in der Gasphase als auch unter Berücksichtigung der Solvation und außerdem die Berechnung der relativen Stabilitäten und Anregungsspektren der U(VI)-Modellligand-Komplexe. Im Folgenden werden diese Ergebnisse im Vergleich zu den experimentell ermittelten Daten vorgestellt.

4.2.3.1 1:1-Komplexe

Molekulare Strukturen in der Gasphase

Abbildung 4.2.7 zeigt die berechneten molekularen Strukturen in der Gasphase für die 1:1-Komplexe des U(VI)-SHA-, U(VI)-BHA- und U(VI)-BA-Systems. Für das U(VI)-SHA-System sind zwei mögliche Anbindungsarten für das Uranylion an den Liganden dargestellt, die Anbindung über die zwei Sauerstoffatome der Hydroxamsäuregruppe ([O,O]-Anbindungsart) und die Anbindung über das Stickstoffatom der Hydroxamsäuregruppe und das phenolische Sauerstoffatom ([N,O']-Anbindungsart). Man kann erkennen, dass im Falle der Anbindung über [N,O'] der Abstand zwischen dem Uran und dem Stickstoffatom sehr groß und deshalb die gesamte Struktur sehr verzerrt ist. Das lässt annehmen, dass die [N,O']-Anbindungsart weniger stabil ist. Weiterhin fällt auf, dass die Struktur der [O,O]-Anbindungsart des U(VI)-SHA-Systems im Gegensatz zu der Struktur des U(VI)-BHA-Systems in einer Ebene liegt. Der Grund hierfür ist die phenolische OH-Gruppe des SHA-

Liganden, die mit der NH-Gruppe der Hydroxamsäuregruppe wechselwirken kann. Die Struktur des U(VI)-BA-Systems ist ebenfalls in einer Ebene, der Komplex hat C_s -Symmetrie.

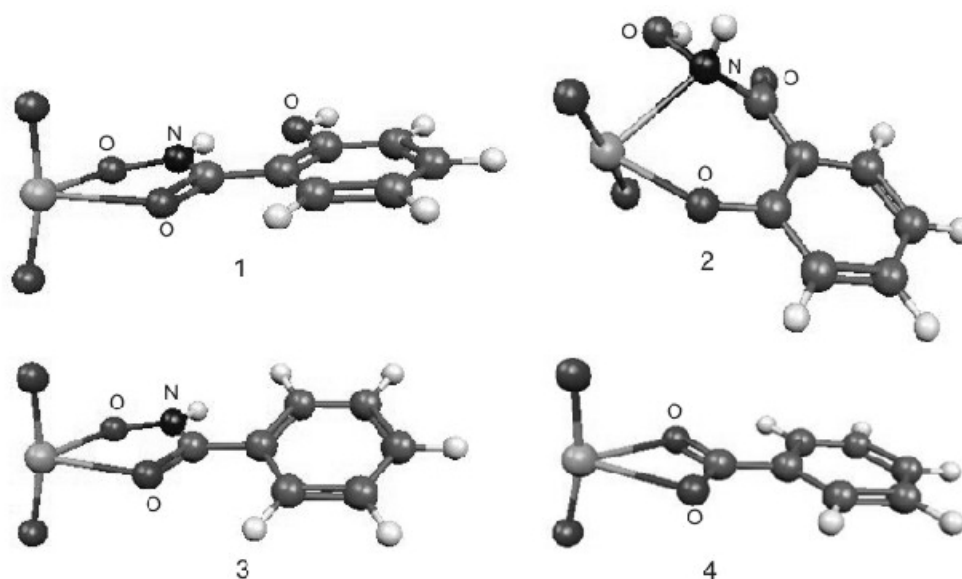


Abbildung 4.2.7 Molekulare Strukturen in der Gasphase: 1 – [O,O]-Anbindungsart des U(VI)-SHA-Komplexes, 2 – [N,O']-Anbindungsart des U(VI)-SHA-Komplexes, 3 – U(VI)-BHA-Komplex, 4 – U(VI)-BA-Komplex.

Molekulare Strukturen mit Berücksichtigung der Solvation

Eine Zusammenfassung der berechneten Strukturparameter (Bindungslängen und -winkel) für die Komplexe $[\text{UO}_2\text{SHA}(\text{OH}_2)_3]^+$, $[\text{UO}_2\text{BHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ sowie für das solvatisierte Uranylion $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^+$ gibt Tabelle 4.2.3. Die Bindungslängen der axialen und äquatorialen Sauerstoffatome wurden mit EXAFS experimentell bestimmt ($R_{\text{exp}}(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})$ und $R_{\text{exp}}(\text{U}-\text{O}_{\text{äq}})$) und sind den mit DFT berechneten Bindungslängen ($R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})$ und $R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{äq}})$) direkt gegenübergestellt. Der Vollständigkeit halber sind weitere, nur mit DFT berechnete Bindungslängen und Winkel mit angegeben.

Tabelle 4.2.3 Bindungslängen R (in Å) und Winkel \angle (in °) für die U(VI)-Komplexe $[\text{UO}_2\text{SHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ und $[\text{UO}_2\text{BHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ sowie das solvatisierte Uranylion $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^+$ aus DFT/B3LYP Berechnungen unter Berücksichtigung der Solvation (Index: th) verglichen mit experimentellen (exp.) EXAFS-Daten (siehe Kapitel 4.2.1.1).

	$[\text{UO}_2\text{SHA}(\text{OH}_2)_3]^+$		$[\text{UO}_2\text{BHA}(\text{OH}_2)_3]^+$	$[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^+$
	[O,O]	[N,O']		
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})$	1.775	1.773	1.774	1.749
$R_{\text{exp}}(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})$	1.769	1.769	1.770	1.766
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{äq}})$	2.460	2.500	2.461	2.496
$R_{\text{exp}}(\text{U}-\text{O}_{\text{äq}})$	2.412	2.412	2.409	2.416

	$[\text{UO}_2\text{SHA}(\text{OH}_2)_3]^+$		$[\text{UO}_2\text{BHA}(\text{OH}_2)_3]^+$	$[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^+$
	[O,O]	[N,O']		
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{carb}})$	2.363		2.372	
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{ON})$	2.284		2.292	
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{Ph}})$		2.165		
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{N})$		2.698		
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{OH}_2)$	2.551	2.546	2.547	2.496
$\langle \text{O}_{\text{ax}}-\text{U}-\text{O}_{\text{ax}} \rangle$	169.1	174.4	169.4	179.8
$\langle \text{O}_{\text{carb}}-\text{U}-\text{ON} \rangle$	65.8		65.9	
$\langle \text{N}-\text{U}-\text{O}_{\text{Ph}} \rangle$		64.7		

Man kann erkennen, dass der Abstand zwischen den axialen Sauerstoffatomen und dem Uranatom zunimmt, wenn dieses bidentat an die Hydroxamsäuregruppe gebunden wird. Dabei werden zwei Wassermoleküle des solvatisierten Uranatoms durch die beiden Sauerstoffatome der Hydroxamsäuregruppe substituiert. Die theoretisch berechneten Bindungslängen weichen um -0.017 \AA für $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^+$ und um max. $+0.006 \text{ \AA}$ für $[\text{UO}_2\text{SHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ bzw. $[\text{UO}_2\text{BHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ von den experimentell mit EXAFS bestimmten Bindungslängen ab.

Der Vergleich der berechneten äquatorialen $\text{U}-\text{O}_{\text{äq}}$ Bindungslängen der beiden möglichen Anbindungsarten des $[\text{UO}_2\text{SHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ -Komplexes ([O,O] bzw. [N,O']) mit den EXAFS-Daten deutet darauf hin, dass das Uranylion über die [O,O]-Anbindung an SHA koordiniert, da die Abweichung der theoretischen Werte im Vergleich zu den experimentellen bei einer [N,O']-Anbindung mit 0.088 \AA viel höher ist als bei der [O,O]-Anbindungsart mit 0.048 \AA Differenz. Der $\text{U}-\text{O}_{\text{äq}}$ Abstand der [O,O]-Anbindung des $[\text{UO}_2\text{SHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ -Komplexes ist um 0.036 \AA , der von $[\text{UO}_2\text{BHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ um 0.035 \AA geringer als der $\text{U}-\text{O}_{\text{äq}}$ Abstand des solvatisierten Uranylions. Dies stimmt mit den Trends der EXAFS-Bindungslängen überein. Die Abnahme des theoretisch berechneten $\text{U}-\text{O}_{\text{äq}}$ Abstandes überschätzt die experimentellen Werte mit 0.004 \AA bzw. 0.007 \AA um einen Faktor 9 bzw. 5. Dies ist auf den hohen Anteil von freiem UO_2^{2+} (51% bei SHA bzw. 38% bei BHA) im Vergleich zum Anteil der Komplexe in den EXAFS-Probelösungen zurückzuführen. Außerdem weisen die $\text{U}-\text{O}_{\text{äq}}$ Abstände des SHA-Komplexes ([O,O]-Anbindung) und des BHA-Komplexes nur geringe Unterschiede auf ($\Delta R=0.001 \text{ \AA}$), was erklärt, warum diese Komplexe experimentell kaum zu unterscheiden sind. Die Überschätzung des experimentellen $\text{U}-\text{O}_{\text{äq}}$ Abstandes um 0.048 \AA für $[\text{UO}_2\text{SHA}(\text{OH}_2)_3]^+([\text{O},\text{O})]$, 0.052 \AA für $[\text{UO}_2\text{BHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ und 0.080 \AA für $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^+$

kommt durch die Schwächen des Solvationsmodells, z.B. die ausschließliche Hydratation des Uranylions und die nur näherungsweise Berücksichtigung weiterer Hydratationssphären durch ein Kontinuum-Modell, zustande. Die Abweichungen für das Uranylion $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^+$ sind größer als die für die Komplexspezies, was wiederum auf den großen Anteil des freien Uranyls in den EXAFS-Probelösungen zurückzuführen ist.

Relative Stabilitäten

Die theoretisch berechneten Bindungsenergien wurden nur für die Gasphasenstrukturen ermittelt, da die diskrete Hydratation ausschließlich für das Uranylion angenommen wurde. Ein Vergleich der Bindungsenergien mit den experimentell ermittelten Stabilitätskonstanten ist deshalb nur qualitativ möglich. In Tabelle 4.2.4 sind die Stabilitätskonstanten und Bindungsenergien für die 1:1-Komplexe angegeben. Bei SHA wird dabei noch zwischen der [O,O]- und [N,O']-Anbindungsart unterschieden.

Tabelle 4.2.4 Vergleich der experimentell ermittelten Stabilitätskonstanten $\log \beta$ der 1:1-Komplexe mit den theoretisch berechneten Bindungsenergien E.

Komplex	$\text{UO}_2\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}^+$		$\text{UO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}^+$	$\text{UO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^+$
	[O,O]	[N,O']		
log K	7.18		7.49	3.47
E [kJ /mol]	1649	1610	1616	1510

Der Vergleich der Bindungsenergien der [O,O]- und [N,O']-Anbindungsart des Uranyls im SHA-Komplex zeigt, dass die [N,O']-Anbindung um 39 kJ mol^{-1} weniger stabil ist als die [O,O]-Anbindung. Daraus lässt sich schließen, dass das Uranylion an SHA über die zwei Sauerstoffatome der Hydroxamsäuregruppe bindet.

Die theoretisch berechneten Bindungsenergien bestätigen im Wesentlichen die experimentell anhand der Stabilitätskonstanten $\log \beta$ ermittelte Reihenfolge der Komplexstabilitäten. Die berechneten Bindungsenergien zeigen, dass die Komplexstabilitäten von SHA über BHA zu BA abnehmen und der U(VI)-BA-Komplex die niedrigste Stabilität aufweist. Die experimentellen Ergebnisse ergaben, dass die 1:1-Komplexe von SHA und BHA vergleichbare Stabilitäten aufweisen. Eventuell ist in den theoretischen Berechnungen schon ein stabilisierender Einfluss der phenolischen OH-Gruppe von SHA sichtbar, der sich so aus den experimentellen Messungen nicht ergab. Der 1:1-Komplex des U(VI)-BA-Systems weist auch im experimentellen die niedrigste Stabilität auf.

Anregungsspektren

Die experimentellen UV-Vis Spektren des U(VI)-SHA- und U(VI)-BHA-Systems weisen eine breite Absorptionsbande im Wellenlängenbereich von 350 – 450 nm mit Absorptionsmaxima von 402 bzw. 401 nm auf (Abbildung 4.2.8 A-C). Die berechneten Absorptionsmaxima der Anregungsspektren liegen bei 367 nm für die [O,O]-Anbindungsart des U(VI)-SHA-Komplexes und 373 nm für den U(VI)-BHA-Komplex. Sie sind also im Vergleich zu den UV-Vis Spektren um 35 bzw. 28 nm in den niedrigeren Wellenlängenbereich verschoben. Die Verschiebungen entsprechen 0.29 bzw. 0.23 eV. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die theoretischen Anregungsspektren gut mit den experimentellen UV-Vis Spektren übereinstimmen. Im Anregungsspektrum des U(VI)-SHA-Komplexes ([O,O]-Anbindungsart) ist ein zweites Maximum mit geringerer Intensität bei 454 nm erkennbar. Es ist 52 nm bzw. 0.35 eV gegenüber dem experimentellen UV-Vis-Spektrum verschoben. Alle Maxima werden durch Charge-Transfer-Übergänge zwischen den π -Orbitalen der Liganden und den 5f-Orbitalen des Urans verursacht.

Im Vergleich zur [O,O]-Anbindungsart des U(VI)-SHA-Komplexes sind im Wellenlängenbereich von 350 – 450 nm des Anregungsspektrums der [N,O']-Anbindungsart keine Maxima erkennbar. Maxima bei 322 nm ($\pi^* \leftarrow \pi$ Ligandübergang) und 526 nm (Charge-Transfer-Übergang $\text{UO}_2^{2+} \leftarrow \text{L}$) sind in den niedrigeren bzw. höheren Wellenlängenbereich um 80 bzw. 124 nm oder 0.77 bzw. 0.73 eV im Vergleich zu den experimentellen Absorptionsmaxima verschoben. Aus dieser großen Abweichung im Gegensatz zu der der [O,O]-Anbindungsart lässt sich schlussfolgern, dass die [O,O]-Anbindung des Uranyls an SHA die bevorzugte Anbindungsart ist.

Die Spektren im U(VI)-BA-System weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Verschiebung von 5 nm bzw. 0.04 eV auf. Allerdings wurde hier das theoretische Anregungsspektrum lediglich in der Gasphase modelliert, was einen Vergleich mit den experimentellen, in wässriger Lösung aufgenommenen UV-Vis Spektren schwierig und nicht zuverlässig macht. Der Vollständigkeit halber sind die Spektren in Abbildung 4.2.8 D dennoch mit dargestellt.

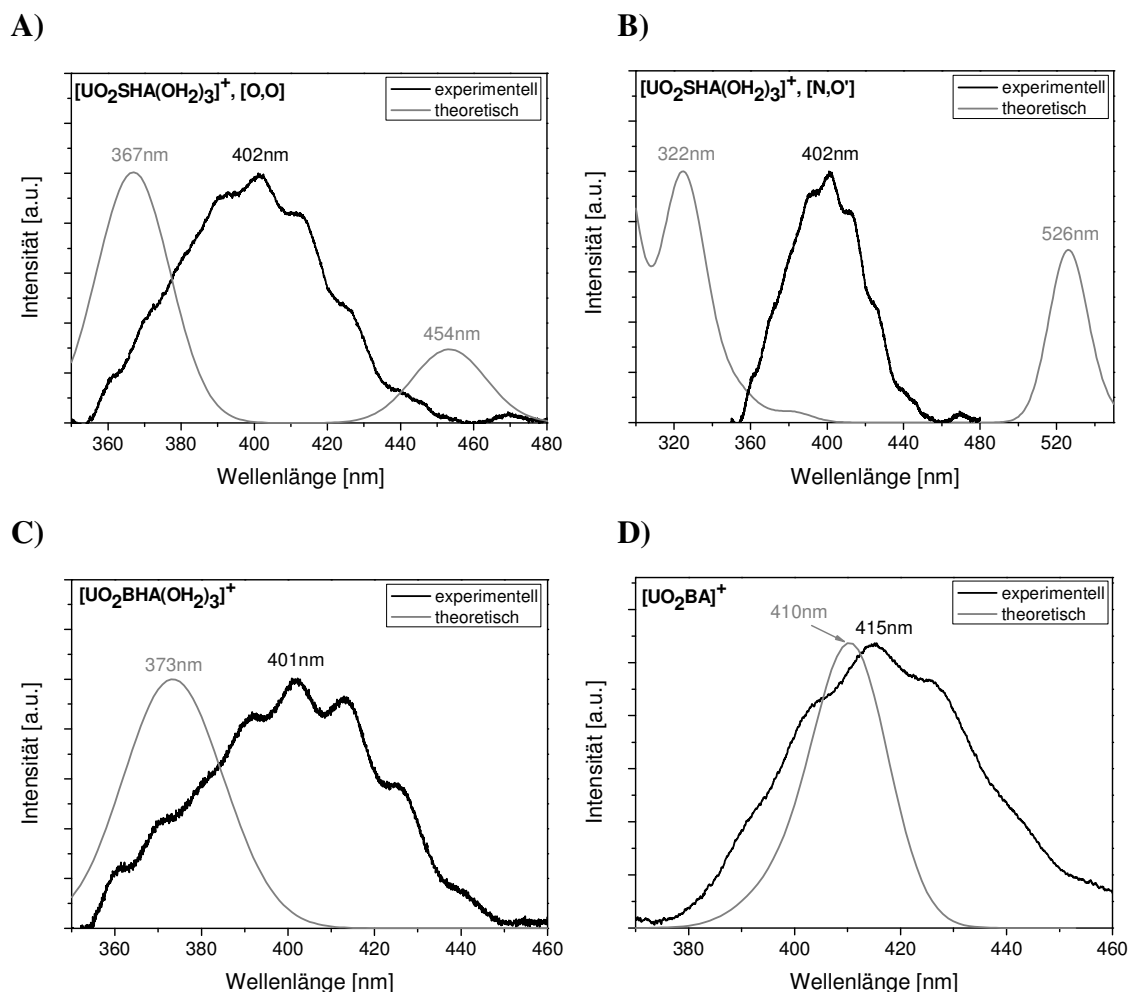


Abbildung 4.2.8 Berechnete B3LYP TD-DFT Spektren und experimentelle UV-Vis Spektren von A) $[\text{UO}_2\text{SHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ in $[\text{O},\text{O}]$ -Anbindungsart, B) $[\text{UO}_2\text{SHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ in $[\text{N},\text{O}']$ -Anbindungsart, C) $[\text{UO}_2\text{BHA}(\text{OH}_2)_3]^+$ und D) $[\text{UO}_2\text{BA}]^+$.

4.2.3.2 1:2-Komplexe

Molekulare Strukturen

In Tabelle 4.2.5 sind die unter Berücksichtigung der Solvation berechneten Bindungslängen und Winkel für die 1:2-Komplexe $[\text{UO}_2\text{SHA}_2\text{OH}_2]$ und $[\text{UO}_2\text{BHA}_2\text{OH}_2]$ sowie für das solvatisierte Uranylion im Vergleich zu den experimentellen EXAFS-Daten zusammengefasst. Die Bindungslängen der axialen und äquatorialen Sauerstoffatome wurden mit EXAFS experimentell bestimmt ($R_{\text{exp}}(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})$ und $R_{\text{exp}}(\text{U}-\text{O}_{\text{äq}})$). Sie sind den mit DFT berechneten Bindungslängen ($R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})$ und $R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{äq}})$) direkt gegenübergestellt. Der Vollständigkeit halber sind weitere, nur mit DFT berechnete Bindungslängen und Winkel mit angegeben.

Tabelle 4.2.5 Bindungslängen R (in Å) und Winkel \angle (in °) für die U(VI)-Komplexe $[\text{UO}_2\text{SHA}_2\text{OH}_2]$ und $[\text{UO}_2\text{BHA}_2\text{OH}_2]$ sowie das solvatisierte Uranylion $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^+$ aus DFT/B3LYP Berechnungen unter Berücksichtigung der Solvation (Index: th) verglichen mit experimentellen (exp.) EXAFS-Daten (siehe Kapitel 4.2.1.1).

	$[\text{UO}_2\text{SHA}_2\text{OH}_2]$	$[\text{UO}_2\text{BHA}_2\text{OH}_2]$	$[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^+$
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})$	1.784	1.783	1.749
$R_{\text{exp}}(\text{U}-\text{O}_{\text{ax}})$	1.78	1.77	1.77
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{äq}})$	2.443	2.447	2.496
$R_{\text{exp}}(\text{U}-\text{O}_{\text{äq}})$	2.42	2.40	2.42
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{O}_{\text{carb}})$	2.454	2.412	
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{ON})$	2.325	2.436	
$R_{\text{th}}(\text{U}-\text{OH}_2)$	2.600	2.594	
$\angle \text{O}_{\text{ax}}-\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$	175.8	176.0	178.3
$\angle \text{O}_{\text{carb}}-\text{U}-\text{ON}$	64.9	65.2	

Bei der Komplexierung des Uranylions an die Hydroxamsäuren ist eine Zunahme der berechneten $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$ Bindungslänge um 0.031 \AA zu erkennen. Dieser Trend ist auch in den experimentellen EXAFS-Daten zu erkennen. Die berechneten $\text{U}-\text{O}_{\text{ax}}$ Bindungslängen der $[\text{UO}_2\text{L}_2\text{OH}_2]$ -Komplexe überschätzen um 0.01 \AA die experimentellen mit EXAFS ermittelten Abstände.

Ein Vergleich der berechneten äquatorialen $\text{U}-\text{O}_{\text{äq}}$ Bindungslängen mit den experimentellen EXAFS-Daten zeigt, dass die experimentellen Werte der $[\text{UO}_2\text{L}_2\text{OH}_2]$ -Komplexe um 0.05 \AA und die des Uranylions $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^+$ um 0.08 \AA von den berechneten Bindungslängen abweichen. Diese Überschätzung ist auf die Schwäche des Hydratationsmodells und die Methode der DFT/B3LYP zurückzuführen.

Relative Stabilitäten

Analog zu den Berechnungen der 1:1-Komplexe wurden auch für die 1:2-Komplexe nur die Bindungsenergien der Gasphasen berechnet, da die Hydratation nur für das Uranylion berücksichtigt wurde. In Tabelle 4.2.6 sind die berechneten Bindungsenergien und die experimentell ermittelten Stabilitätskonstanten für die 1:2-Komplexe dargestellt.

Tabelle 4.2.6 Vergleich der experimentell ermittelten Stabilitätskonstanten $\log \beta$ der 1:2-Komplexe mit den theoretisch berechneten Bindungsenergien E.

Komplex	$\text{UO}_2[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2$	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHO}]_2$	$\text{UO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2$
$\log K$	14.90	16.07	-
E [kJ/mol]	2393	2361	2242

Die Bindungsenergien zeigen einen etwas anderen Trend als die Stabilitätskonstanten. Die berechnete Stärke der Komplexe nimmt von SHA über BHA zu BA ab. Die experimentell ermittelten Stabilitäten dagegen zeigen, dass die 1:2-Komplexe von BHA leicht stärker sind als die von SHA.

Die Differenz der Bindungsenergien der Hydroxamatliganden ist nur gering (32 kJ mol^{-1}) im Vergleich zu BA (119 kJ mol^{-1}). Benzoesäure ist also der schwächste Komplexbildner. Die Komplexstärke des U(VI)-BA-Komplexes unterscheidet sich eindeutig von den Hydroxamatkomplexen. Dabei ist zu beachten, dass für die Benzoesäure experimentell bisher kein 1:2-Komplex bestimmt werden konnte.

Anregungsspektren

In Abbildung 4.2.9 sind die berechneten B3LYP TD-DFT Spektren der 1:2-Komplexe von SHA und BHA im Vergleich zu den experimentellen UV-Vis Spektren in wässriger Lösung dargestellt.

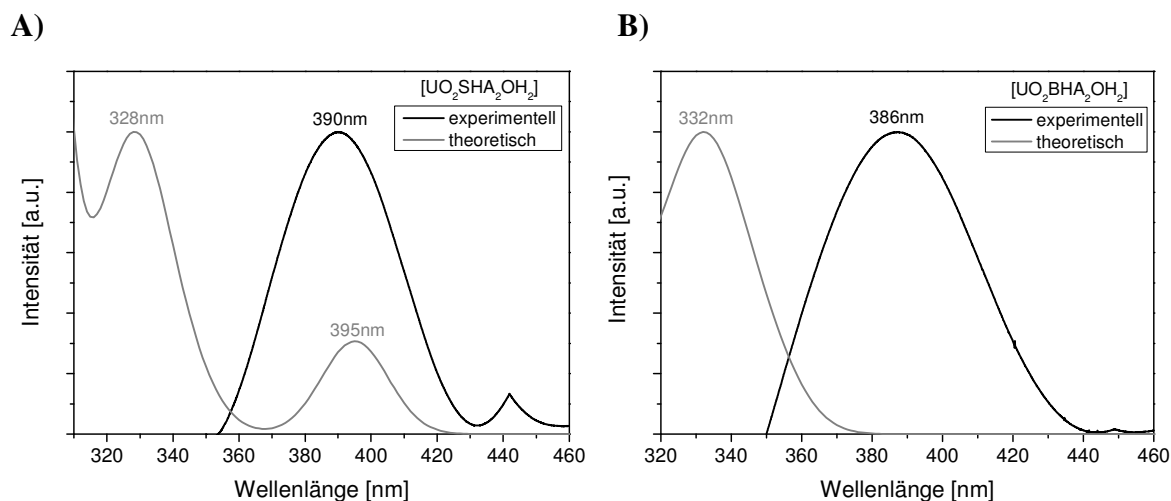


Abbildung 4.2.9 Berechnete B3LYP TD-DFT Spektren im Vergleich zu den experimentellen UV-Vis Spektren des A) $[\text{UO}_2\text{SHA}_2\text{OH}_2]$ und B) $[\text{UO}_2\text{BHA}_2\text{OH}_2]$ Komplexes.

Die UV-Vis Spektren weisen breite Absorptionsbanden mit Maxima bei 390 nm (SHA) bzw. 386 nm (BHA) auf. Die berechneten Absorptionsmaxima der Anregungsspektren liegen bei 328 und 395 nm (SHA) bzw. bei 332 nm (BHA) und werden durch Charge-Transfer-Übergänge zwischen den π -Orbitalen der Liganden und den 5f-Orbitalen des Urans verursacht. Das berechnete Anregungsspektrum des U(VI)-SHA-Komplexes ist also um 62 nm, das des U(VI)-BHA-Komplexes um 54 nm in den niedrigeren Wellenlängenbereich verschoben. Die Verschiebungen entsprechen 0.60 (SHA) bzw. 0.52 eV (BHA). Die theoretischen Anregungsspektren stimmen also gut mit den experimentellen UV-Vis Spektren überein.

Zusammenfassung der theoretischen Modellierungen

Die mit DFT berechneten Bindungsenergien bestätigen im Wesentlichen die experimentell anhand der Stabilitätskonstanten $\log \beta$ ermittelte Reihenfolge der Komplexstabilitäten. SHA und BHA bilden Komplexe ähnlicher Stabilität, BA bildet die schwächsten Komplexe. Außerdem zeigen die höheren Bindungsenergien der 1:2-Komplexe, dass diese stabiler sind als die 1:1-Komplexe. Dies lässt sich auch anhand der experimentell ermittelten Stabilitätskonstanten nachweisen.

Die Maxima der mit TD-DFT berechneten Anregungsspektren weichen im Mittel um 0.4 ± 0.2 eV von den experimentell gemessenen UV-Vis Spektren ab. Dies zeigt die gute Übereinstimmung der berechneten Anregungsspektren mit den gemessenen UV-Vis Spektren. Solche TD-DFT-Rechnungen können also helfen, gemessene Spektren zu validieren oder vorherzusagen.

Für den 1:1-Komplex des U(VI)-SHA-Systems konnte mit Hilfe der theoretischen Modellierung die strukturelle Anbindung des Uranylions an die Hydroxamsäuregruppe aufgeklärt werden. Der Vergleich der berechneten Strukturen, Bindungsenergien, Bindungslängen und Anregungsspektren der beiden möglichen Anbindungsmodi [O,O] und [N,O'] zeigte deutlich, dass das Uranylion bevorzugt über die beiden Sauerstoffatome der Hydroxamsäuregruppe, also den [O,O]-Modus, gebunden wird. Die Methode der DFT konnte also dazu beitragen, Defizite in der experimentellen Aufklärung der Komplexstruktur im Fall des U(VI)-SHA-Systems zu beheben.

5 Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Komplexbildung von U(VI), Np(V) und Cm(III) mit verschiedenen, die Funktionalitäten der Pyoverdine simulierenden Modellliganden. Die spektroskopischen Eigenschaften der Actinid-Bioligand-Komplexe sowie deren Stabilitätskonstanten wurden in wässriger Lösung mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Verfahren bestimmt. So kann die Stärke der gebildeten Actinid-Spezies mit Bioliganden, die Katechol- und Hydroxamat-Gruppen enthalten, bewertet werden. Der Vergleich mit den Actinid-Pyoverdin-Komplexen ermöglicht eine Einschätzung, welche Funktionalität der Pyoverdine den größten Einfluss bei der Actinidenkomplexierung besitzt. Untersuchungen zur Struktur der gebildeten Actinid-Bioligand-Komplexe in wässriger Lösung und im Feststoff wurden in die Betrachtungen einbezogen.

Aus den Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die Pyoverdine und deren Modellverbindungen sehr starke Komplexe mit den Actiniden U(VI), Np(V) und Cm(III) bilden (mit Stabilitätskonstanten bis 10^{32}) und damit in der Lage sind, die Migration der Actiniden in der Umwelt entscheidend zu beeinflussen. Vor dem Hintergrund der Langzeitsicherheit von Endlagern sollte daher in Zukunft auch die Untersuchung solcher mikrobiellen Liganden mit anderen, hochradioaktiven Elementen, wie z.B. Plutonium in Betracht gezogen werden.

Die Struktur der ausgefällten Feststoffe konnte in dieser Arbeit nur teilweise aufgeklärt werden. Die Röntgenstrukturspektren konnten keinen bekannten U(VI)-Festphasen zugeordnet werden. Hier würde eine genaue Röntgenstrukturanalyse der einzelnen Signale sowie Einkristalluntersuchungen Aufschluss über die Struktur der Festphasen bringen. Auch NMR-Messungen könnten zu einem detaillierterem Bild der U(VI)-Festphasen-Strukturen beitragen. Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen mittels TRLFS der U(VI)-Bioligand Spezies zeigten, dass die hier untersuchten Bioliganden Komplexe bilden, die bei Raumtemperatur die U(VI)-Fluoreszenzemission löschen, also keine Fluoreszenzeigenschaften besitzen. Von anderen Uranylkomplexen (z.B. Uranylcarbonaten), die bei Raumtemperatur nicht fluoreszieren, ist bekannt, dass diese aber bei tiefen Temperaturen (z.B. -120 °C) Fluoreszenzstrahlung emittieren. TRLFS-Experimente könnten zeigen, ob auch die hier identifizierten U(VI)-Bioligand-Spezies bei tiefen Temperaturen charakteristische Fluoreszenzstrahlung im U(VI)-Wellenlängenbereich emittieren.

Auf der Basis dieser Arbeit sollten sich zukünftige Studien auf Wechselwirkungsprozesse von Actiniden mit anderen mikrobiellen Liganden konzentrieren. Denn es ist bekannt, dass die

mikrobielle Diversität in der Natur sehr komplex ist und auch andere Bakterien als *P. fluorescens* solche Bioliganden bilden und auch freisetzen können. Aus diesem Grund sind weitere Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten von anderen, strukturell verschiedenen mikrobiellen Liganden mit den Actiniden wichtig, um die Datenbasis von indirekten Wechselwirkungsprozessen von Actiniden mit Bakterien zu erweitern.

6 Experimentelle Details

6.1 Chemikalien und Lösungen

6.1.1 Verwendete Chemikalien

Name	Chemische Formel	Reinheit	Hersteller
Benzoessäure	$C_7H_6O_2$	zur Analyse	Merck
Benzohydroxamsäure	$C_7H_6NO_2$	zur Synthese	Merck
Desferrioxamin B – Salz	$C_{25}H_{48}N_6O_8 \times CH_4O_3S$	95%	Sigma
2,3-Dihydroxynaphthalin	$C_{10}H_6(OH)_2$	zur Synthese	Merck
Natriumhydroxid	NaOH	zur Analyse	Merck
Natriumperchlorat-Monohydrat	$NaClO_4 \cdot H_2O$	zur Analyse	Merck
Perchlorsäure	$HClO_4$	70%	Merck
Salicylhydroxamsäure	$C_7H_7NO_3$	99%	Aldrich
Salpetersäure	HNO_3	65%	Merck
Uranlyoxid	UO_3		FZD (ID-Nr. 3093)

6.1.2 Uran(VI) - Stammlösung

Für alle Experimente wurde eine 0.1 M Uran(VI)-perchlorat-Lösung verwendet. Diese wurde durch Lösen einer entsprechenden Menge $UO_3 \times 0.77 H_2O$ in 0.3 M $HClO_4$ hergestellt. Die exakte Konzentration der Uran-Lösung wurde mittels ICP-MS bestimmt.

6.1.3 Uran-Experimente

Die Stammlösungen der Liganden wurden vor jedem Experiment frisch hergestellt. Bei allen Versuchen wurde die Ionenstärke auf 0.1 M mit $NaClO_4$ eingestellt.

Die UV-Vis-Messungen wurden bei konstanter Urankonzentration von 0.001 M und mit Ligandkonzentrationen von $1 \cdot 10^{-4}$ bis 0.02 M bei pH 2-4 durchgeführt.

Die TRIFS-Messungen wurden bei konstanter Urankonzentration ($5 \cdot 10^{-5}$ M) und Ligandkonzentrationen von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ M bei pH 3 und 4 durchgeführt.

Die EXAFS-Messungen wurden bei konstanten Ligandkonzentrationen von $8 \cdot 10^{-3}$ M, und variierender Urankonzentration ($5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ M) im pH-Bereich 2.5 – 4 durchgeführt. Die Proben wurden in Polyethylen-Vials mit einem ungefähren Volumen von 4 ml vermessen.

Die FTIR-Proben wurden analog den EXAFS-Proben hergestellt. Als Hintergrundelektrolyt wurde hier jedoch 0.1 M NaCl verwendet.

6.1.4 Curium(III) – Stammlösung

Für die Curium-Experimente wurde eine Stammlösung des Curium-Isotops ^{248}Cm ($t_{1/2} = 3.4 \cdot 10^5$ a) mit folgender Zusammensetzung verwendet: 97.3% ^{248}Cm , 2.6% ^{246}Cm , 0.04% ^{245}Cm , 0.02% ^{247}Cm und 0.009% ^{244}Cm (in 1 M HClO_4).

6.1.5 Curium-Experimente

Aus Gründen des Strahlenschutzes und um einer Carbonatkomplexierung entgegenzuwirken, wurden alle Curium-Experimente in einer Inertgas-Box unter Stickstoffatmosphäre bei 25 °C durchgeführt.

Die Stammlösungen der Liganden wurden vor jedem Experiment frisch hergestellt. Zur Verhinderung der Carbonatkomplexierung des Curiums wurden carbonatfreies Wasser und Natronlauge benutzt. In allen Versuchen betrug die Curium-Konzentration $3 \cdot 10^{-7}$ M. Die Ligandkonzentration wurde zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ M, der pH-Wert zwischen 2 und 12 variiert. Die Ionenstärke wurde mittels NaClO_4 auf 0.1 M eingestellt.

6.1.6 Neptunium(V)-Stammlösung

Für die Experimente wurde eine Np(V)-Stammlösung von ^{237}Np mit einer Konzentration von 0.034 M in 0.1 M HNO_3 verwendet.

6.1.7 Neptunium-Experimente

Um den Einfluss der Carbonatkomplexierung zu minimieren, wurden die Np(V)-Experimente in dieser Arbeit unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.

In allen spektrophotometrischen Titrations betrug die Np(V)-Konzentration $1.8 \cdot 10^{-4}$ M. Die Np(V)-SHA Experimente wurden bei Np(V)-SHA Konzentrationsverhältnissen von 1:2, 1:18 und 1:30 durchgeführt. Der pH-Wert wurde bei allen Messreihen von 3-9 variiert. Die Ionenstärke wurde mit NaClO_4 auf 0.1 M eingestellt.

6.1.8 Pyoverdin-Experimente

Die Experimente zur pH-Abhängigkeit der wässrigen Pyoverdine wurden bei konstanter Pyoverdin-Konzentration von $5.8 \cdot 10^{-5}$ M (UV-Vis) und $8.1 \cdot 10^{-6}$ M (fs-TRLFS) und bei pH-Werten von 3-10 (UV-Vis) und 2-9 (fs-TRLFS) durchgeführt.

Die UV-Vis-Messungen wurden bei bei pH 3 und 4, einer konstanten Pyoverdin-Konzentration von $5.8 \cdot 10^{-5}$ M und variierender UO_2^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ M

durchgeführt. In einer weiteren Versuchsreihe wurde der pH-Wert zwischen 3.0 und 8.2 bei konstanter Pyoverdin-Konzentration von $5.8 \cdot 10^{-5}$ M und UO_2^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ M variiert.

Für die TRLFS-Messungen wurden zwei Reihen bei pH 3 und 4 mit einer konstanten UO_2^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ M und Pyoverdinkonzentrationen von $4.7 \cdot 10^{-7}$ bis $4.7 \cdot 10^{-5}$ M hergestellt.

Für die fs-TRLFS-Messungen wurden drei Serien präpariert. In Serie 1 und 2 wurden bei einer konstanten Pyoverdin-Konzentration von $8.1 \cdot 10^{-6}$ M der pH-Wert zwischen 2.1 und 8.9 variiert, wobei eine Serie ohne Uran und die zweite mit einer UO_2^{2+} -Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ M durchgeführt wurde. In der dritten Serie wurde die Uranylkonzentration zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-4}$ M bei konstanter Pyoverdin-Konzentration von $5.7 \cdot 10^{-5}$ M und pH 4.0 variiert.

Die Ionenstärke wurde bei allen Experimenten bei 0.1 M durch Zugabe von NaClO_4 konstant gehalten.

6.2 Darstellung der Feststoffe

Die Feststoffe wurden über die Erhöhung des pH-Wertes, der Konzentrationen bzw. über Veränderung des Metall-Ligand-Verhältnisses durch Ausfällung aus U(VI)-SHA- bzw. U(VI)-BHA-Lösungen hergestellt. Die Zusammensetzung der Lösungen ist in Tabelle 6.2.1 angegeben.

Tabelle 6.2.1 Zusammensetzung der Ausfällungslösungen.

Charge	SHA1	SHA2	SHA3	SHA4	SHA5	SHA6	BHA1	BHA2	BHA3
UO_2^{2+} [M]	0.0005	0.005	0.002	0.001	0.005	0.002	0.001	0.001	0.001
L [M]	0.005	0.008	0.005	0.008	0.008	0.005	0.008	0.008	0.008
pH	4.0	3.0	5.0	3.5	3.5	5.0	4.5	4.5	4.5
V [ml]	25	25	500	25	100	50	25	100	100

Nach einer Woche bildeten sich in den Lösungen pulverförmige, orange-rote Ausfällungen. Die Lösungen wurden bei 4000 rpm 30 min zentrifugiert. Der Überstand wurde abgenommen und analysiert. Die Rückstände wurden dann bei 40 °C einen Tag im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde die Masse bestimmt. Nach Waschen mit Wasser und

erneutem Zentrifugieren und Trocknen konnten die pulverförmigen Feststoffe analysiert werden.

Der Urangehalt im getrockneten Feststoff und im Überstand vor und nach dem Waschen wurde mittels ICP-MS bestimmt. Außerdem wurden die Feststoffe mittels XRD, FTIR und EXAFS untersucht. Der organische Kohlenstoffgehalt wurde mittels TOC-Analyse bestimmt.

6.3 Analysenmethoden

6.3.1 pH-Messung

Die pH-Messungen wurden mit dem pH-Meter WTW pH540GL (WTW, Weinheim, Deutschland) und einer Glaselektrode BlueLine16 pH (Schott-Geräte GmbH, Mainz, Deutschland) durchgeführt. Die pH-Elektrode wurde mit Standardpufferlösungen der Schott-Geräte GmbH, Mainz kalibriert. Die Standardpufferlösungen hatten folgende pH-Werte: 4.007 ± 0.012 , 6.869 ± 0.012 und 9.180 ± 0.012 . Die pH-Werte der Probelösungen wurden mit HClO_4 oder NaOH eingestellt. Die pH-Messungen hatten eine Genauigkeit von 0.05.

6.3.2 UV-Vis Spektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden mit einem CARY5G UV-Vis-NIR Spektrometer der Firma Varian Co. bei einer Temperatur von 22 ± 1 °C aufgenommen.

Für die pH-abhängigen Messungen der Liganden wurde der Wellenlängenbereich von 200 bis 360 nm und für die Komplexierungsuntersuchungen der Bereich von 350 bis 500 nm (U(VI)) bzw. 920 bis 1070 nm (Np(V)) mit einem Intervall von 0.05 nm (U(VI)) bzw. 0.1 nm (Np(V)) gewählt.

6.3.3 Fluoreszenzspektroskopie

Die Laserfluoreszenzspektren von Uran(VI) wurden mit einem gepulsten Nd:YAG Laser System mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm und einer Pulsenergie von 100-200 μJ aufgenommen. Die Spektren wurden von 361.08 nm bis 678.95 nm und einer Gatezeit von 2 μs gemessen. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren wurden mittels eines Delay Generators und einem Arrayspektrometer von 50 ns bis 50500 ns aufgenommen.

Die Laserfluoreszenzspektren von Curium(III) wurden mit einem Blitzlampen gepumpten Nd:YAG-OPO Laser System (Powerlite Precision II 9020 Laser und Green PANTHER EX OPO von Continuum, Santa Clara, USA) aufgenommen. Um die Wellenlänge des Laserstrahls einzustellen, wurde der optische parametrische Oszillator (OPO) eingesetzt. Der

OPO wurde mit der zweiten harmonischen Schwingung des Nd:YAG Lasers (532 nm) gepumpt. Die Anregungswellenlänge des doppelten Signals konnte zwischen 330 und 500 nm variiert werden. Die Laserpulsenergie wurde mittels einer Photodiode gemessen und war, abhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge, zwischen 3 und 7 mJ groß. Das System bestand weiterhin aus einem Oriel MS 257 Monochromator und Spektrograph mit Gittern von 300 oder 1200 Linien pro mm und einer Andor iStar ICCD Kamera (Lot-Oriel Group, Darmstadt, Deutschland). Die Fluoreszenzspektren wurden im Bereich 570-659 nm (1200 Linien/mm) und 500-700 nm (300 Linien/mm) aufgenommen. Es wurden Anregungswellenlängen von 360 und 395 nm genutzt. Zur Messung des zeitaufgelösten Fluoreszenzzerfalls wurde die Verzögerungszeit zwischen Laserpuls und Kamera mit Zeitintervallen von 10 und 20 μ s variiert.

6.3.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die röntgenabsorptionsspektroskopischen Messungen (XAS) wurden an der Rossendorf Beamline (ROBL) an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, Frankreich durchgeführt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur mit einem wassergekühlten Si(111) Doppelkristall-Monochromator im channel cut Modus gemessen. Die Spektren wurden sowohl im Fluoreszenzmodus mit einem 13-Element Ge solid-state Detektor als auch im Transmissionsmodus mit argongefüllten Ionisationskammern aufgenommen. Für die Energiekalibrierung der Probenspektren wurde parallel das K-Kanten Spektrum einer Y – Metallfolie (erster Wendepunkt bei 17038 eV) aufgenommen. Die Ionisationsenergie E_0 der L_{III} -Kante des Urans wurde als Nullstelle der zweiten Ableitung der gemittelten Spektren definiert. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen Sixpack/Samview (Version 0.59) und WinXAS (Version 3.11). Die zur Anpassung verwendeten theoretischen Rückstreuphasen und Amplitudenfunktionen wurde mit Hilfe des FEFF 8 Codes [163] unter Benutzung eines 23 bzw. 42 Atomclusters (Atompositionen von $UO_2(CH_3COO)_2 \times 2 H_2O$ [164] und $[UO_2NO_3(\text{Salicylsäure}) \times (\text{Dimethylaminopyridin})]_2$ [165]) erstellt. Der Mehrfachstreuungsfaktor U-O (axial) wurde bei der Anpassung der Spektren einbezogen. Der Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 wurde bei allen Fits konstant gleich 1 gehalten.

6.3.5 IR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren wurden im Wellenzahlbereich von 5200 bis 600 cm^{-1} mit einem Bruker Vertex 80/v Vakuumspektrometer ausgestattet mit einem MCT (Quecksilber-Cadmium-Tellur)-Detektor aufgenommen. Dabei betrug die spektrale Auflösung 4 cm^{-1} und die Spektren wurden durch Mittelung aus 256 Scans gewonnen.

Die Feststoffproben wurden in eine Kaliumbromidmatrix (KBr) gepresst und in dieser Form gemessen.

Für wässrige Probelösungen kam die ATR-FTIR-Spektroskopie zum Einsatz. Es wurde ein horizontaler Diamantkristall mit neun internen Reflektionen auf der Oberseite und ein Strahleinfallswinkel von 45° (DURA Samp1IR II, Smiths Inc.) verwendet. Die ATR-Zelle wurde ständig mit einem trockenen Luftstrom gespült (Taupunkt < 213 K). Für eine geeignete Subtraktion des Hintergrundspektrums wurde eine ATR-Flusszelle mit einem Volumen von $200 \mu\text{l}$ verwendet, welche einen Austausch der Probelösungen ohne Beeinträchtigung des sich im Gleichgewicht befindlichen Systems durch externe thermische Störungen ermöglicht. Dies ist für die reproduzierbare Messung von kleinen Absorptionsänderungen unerlässlich.

Die Zusammensetzung der wässrigen U(VI)-Ligand-Probelösungen war analog der EXAFS-Proben. Für die pH-abhängigen Ligandspektren wurden 0.008 M Ligandlösungen bei pH 3 und 9 verwendet.

6.3.6 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der ausgefällten Feststoffe wurden mit dem Diffraktometer D8 der Firma Brucker-AXS in Theta-Theta-Geometrie mit einem gekrümmten Sekundärmonochromator unter Verwendung monochromatischer $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung (0.154 nm / $8,042$ keV) aufgenommen. Die Proben wurden in Bragg-Brentano-Geometrie im Schrittmodus mit einer Schrittweite von 0.05° vermessen. Als Detektor kam ein Szintillationszähler zum Einsatz. Die Proben wurden während der Messung mit 1 Rotation/min rotiert.

6.3.7 Elementaranalyse

Der Urangehalt der Uranstammlösung und der ausgefällten Uran-Hydroxamat-Feststoffe wurde massenspektrometrisch durch Ionisation der Probe in einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) bestimmt. Dafür wurde das ICP-Massenspektrometer Elan 6000 der Firma Perkin Elmer eingesetzt.

Der totale organische Kohlenstoffgehalt der Feststoffe wurde mit einem TOC-Analysator multi N/C der Firma Analytik Jena bestimmt.

6.4 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen wurden von Dr. A. Weigand, J. Wiebke und D. Weißmann (1:2-Komplexe) vom Institut für Theoretische Chemie, Universität zu Köln durchgeführt.

Die U(VI)-Komplexe wurden mit DFT/B3LYP vollständig geometrieoptimiert (Symmetrie: C_1) unter Verwendung des Programmsystems TURBOMOLE v.5.7. Es wurden Schwingungsfrequenzanalysen durchgeführt, um zu gewährleisten, dass die erhaltenen Strukturen Energieminima auf der Potentialhyperfläche (PES) sind. Als Basissatz wurde für Uran ein Wood-Boring Pseudopotential mit den 5f-Elektronen im Valenzraum und 60 Rumpfelektronen in Kombination mit dem (14s13p10d8f)/[10s9p5d4f] Valenzbasissatz verwendet. Alle anderen Atome wurden mit dem polarisierten Triple-Zeta-Basissatz (TZP) aus der TURBOMOLE Bibliothek mit allen Elektronen gerechnet. Die Lösemittelleffekte wurden durch Einbeziehung einiger diskreter OH_2 -Liganden modelliert. Die Energieberechnungen wurden unter Verwendung des Kontinuummodells COSMO durchgeführt, um den Einfluss höherer Solvatationssphären abzuschätzen. Die Anregungsspektren wurden mit time-dependent DFT (TD-DFT) unter Zulassung von 100 Singulett-Anregungen erzeugt [155].

7 Literaturverzeichnis

1. Brasser, T., J. Droste, I. Müller-Lyda, J.M. Neles, M. Sailer, G. Schmidt, and M. Steinhoff, *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland*. 2008, GRS-247: GRS mbH / Öko-Institut e.V.
2. Pedersen, K., *Subterranean microorganisms and radioactive waste disposal in Sweden*. Engineering Geology, 1999. **52**(3-4): p. 163-176.
3. Albrecht-Gary, A.M., S. Blanc, N. Rochel, A.Z. Ocaktan, and M.A. Abdallah, *Bacterial Iron Transport - Coordination Properties of Pyoverdine Paa, a Peptidic Siderophore of Pseudomonas-Aeruginosa*. Inorganic Chemistry, 1994. **33**(26): p. 6391-6402.
4. Budzikiewicz, H., *Siderophores of the Pseudomonadaceae sensu stricto (Fluorescent and Non-Fluorescent Pseudomonas spp.)*. Fortschr. Chem. Org. Naturst., 2004. **87**: p. 83-205.
5. Kalinowski, B.E., A. Oskarsson, Y. Albinsson, J. Arlinger, A. Odegaard-Jensen, T. Andlid, and K. Pedersen, *Microbial leaching of uranium and other trace elements from shale mine tailings at Ranstad*. Geoderma, 2004. **122**(2-4): p. 177-194.
6. Lieser, K.H., *Einführung in die Kernchemie*. Karlsruher Nuklidkarte. 1991, Weinheim [u.a.]: VCH.
7. Holleman, A.F., E. Wiberg, N. Wiberg, and G. Fischer, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 2007, Berlin [u.a.]: de Gruyter.
8. Seaborg, G.T., *Overview of the Actinide and Lanthanide (the f) Elements*. Radiochim. Acta, 1993. **61**(3-4): p. 115-122.
9. Watters, R.L., T.E. Hakanson, and L.J. Lane, *The Behavior of Actinides in the Environments*. Radiochim. Acta, 1983. **32**(1-3): p. 89-103.
10. Sameiro Marques Fernandes, M.d. *Spektroskopische Untersuchungen (TRLFS und XAFS) zur Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit der Mineralphase Calcit*. 2006: Ruprechts-Karls-Universität Heidelberg.
11. Stumm, W. and J.J. Morgan, *Aquatic chemistry-chemical equilibria and rates in natural waters*. 1996, New York [u.a.]: Wiley.
12. Puigdomenech, I., *Input, Sed and Predom: Computer Programs Drawing Equilibrium Diagrams*. 1983: Trita-OOK-3010, RIT, Stockholm.
13. Binder, H.H., *Uran*. 1999, s. Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig. p. 674-682.

14. Hennig, C., et al., *The relationship of monodentate and bidentate coordinated uranium(VI) sulfate in aqueous solution*. Radiochimica Acta, 2008: p. 607-611.
15. Hennig, C., W. Kraus, F. Emmerling, A. Ikeda, and A.C. Scheinost, *Coordination of a uranium(IV) sulfate monomer in an aqueous solution and in the solid state*. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(5): p. 1634-1638.
16. Servaes, K., C. Hennig, R. Van Deun, and C. Gorller-Walrand, *Structure of [UO₂Cl₄](²⁻) in acetonitrile*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(22): p. 7705-7707.
17. Hennig, C., J. Tutschku, A. Rossberg, G. Bernhard, and A.C. Scheinost, *Comparative EXAFS investigation of uranium(VI) and -(IV) aquo chloro complexes in solution using a newly developed spectroelectrochemical cell*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(19): p. 6655-6661.
18. Geipel, G., *Some aspects of actinide speciation by laser-induced spectroscopy*. Coordination Chemistry Reviews, 2006. **250**(7-8): p. 844-854.
19. Ikeda, A., C. Hennig, S. Tsushima, K. Takao, Y. Ikeda, A.C. Scheinost, and G. Bernhard, *Comparative study of uranyl(VI) and -(V) carbonato complexes in an aqueous solution*. Inorg. Chem., 2007. **46**(10): p. 4212-4219.
20. Morss, L.R., *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 2006, Dordrecht: Springer.
21. Moll, H., G. Geipel, T. Reich, G. Bernhard, T. Fanghanel, and I. Grenthe, *Uranyl(VI) complexes with alpha-substituted carboxylic acids in aqueous solution*. Radiochim. Acta, 2003. **91**(1): p. 11-20.
22. Guillaumont, R., et al., *Update on the chemical thermodynamics of uranium*. Chemical thermodynamics ; 5. 2003, Amsterdam ; London: Elsevier.
23. Moll, H. *Zur Wechselwirkung von Uran mit Silicat in wässrigen Systemen*. 1997: Dresden University of Technology.
24. Meinrath, G., R. Klenze, and J.I. Kim, *Direct spectroscopic speciation of uranium(VI) in carbonate solutions*. Radiochimica Acta, 1996. **74**: p. 81-86.
25. Binder, H.H., *Curium*. 1999, S. Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig. p. 174-178.
26. Edelstein, N.M., R. Klenze, T. Fanghanel, and S. Hubert, *Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation*. Coordination Chemistry Reviews, 2006. **250**(7-8): p. 948-973.
27. Glorius, M., H. Moll, and G. Bernhard, *Complexation of Curium(III) with hydroxamic acids investigated by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*. Polyhedron, 2008. **27**(9-10): p. 2113-2118.

28. Klenze, R., P. Panak, and J.I. Kim, *A complexation study of Cm(III) and Tb(III) with chelating aromatic ligands by time-resolved laser fluorescence spectroscopy*. Journal of Alloys and Compounds, 1998. **271**: p. 746-750.
29. Moll, H. and G. Bernhard, *Complexation of curium(III) with L2-aminobutyric acid investigated by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007. **274**(3): p. 603-608.
30. Moll, H. and G. Bernhard, *Complex formation of curium(III) with amino acids of different functionalities: L-threonine and O-phospho-L-threonine*. Journal of Coordination Chemistry, 2007. **60**(16): p. 1795-1807.
31. Moll, H., G. Geipel, and G. Bernhard, *Complexation of curium(III) by adenosine 5'-triphosphate (ATP): A time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) study*. Inorganica Chimica Acta, 2005. **358**(7): p. 2275-2282.
32. Moulin, C., P. Decambox, P. Mauchien, V. Moulin, and M. Theyssier, *On the Use of Laser-Induced Time-Resolved Spectrofluorometry for Interaction Studies between Organic-Matter and Actinides - Application to Curium*. Radiochim. Acta, 1991. **52-3**: p. 119-125.
33. Moulin, V., J. Tits, C. Moulin, P. Decambox, P. Mauchien, and O. Deruty, *Complexation Behavior of Humic Substances Towards Actinides and Lanthanides Studied by Time-Resolved Laser-Induced Spectrofluorometry*. Radiochim. Acta, 1992. **58-9**: p. 121-128.
34. Panak, P., R. Klenze, J.I. Kim, and H. Wimmer, *A Study of Intramolecular Energy-Transfer in Cm(III) Complexes with Aromatic Ligands by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **225**(1-2): p. 261-266.
35. Skanthakumar, S., M.R. Antonio, R.E. Wilson, and L. Soderholm, *The curium aqua ion*. Inorganic Chemistry, 2007. **46**(9): p. 3485-3491.
36. Fanghaenel, T., J.I. Kim, P. Paviet, R. Klenze, and W. Hauser, *Thermodynamics of Radioactive Trace-Elements in Concentrated Electrolyte-Solutions - Hydrolysis of Cm³⁺ in NaCl-Solutions*. Radiochim. Acta, 1994. **66-7**: p. 81-87.
37. Bolvin, H., U. Wahlgren, H. Moll, T. Reich, G. Geipel, T. Fanghanel, and I. Grenthe, *On the Structure of Np(VI) and Np(VII) Species in Alkaline Solution Studied by EXAFS and Quantum Chemical Methods*. J. Phys. Chem. A, 2001. **105**(51): p. 11441-11445.
38. Binder, H.H., *Neptunium*. 1999, S.Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig. p. 413-419.

39. Neck, V., J.L. Kim, and B. Kanellakopoulos, *Solubility and Hydrolysis Behavior of Neptunium(V)*. *Radiochim. Acta*, 1992. **56**(1): p. 25-30.
40. Brainard, J.R., B.A. Strietelmeier, P.H. Smith, P.J. Langstonunkefer, M.E. Barr, and R.R. Ryan, *Actinide Binding and Solubilization by Microbial Siderophores*. *Radiochim. Acta*, 1992. **58-9**: p. 357-363.
41. Bruynesteyn, A., *Mineral Biotechnology*. *Journal of Biotechnology*, 1989. **11**(1): p. 1-10.
42. Francis, A.J., *Microbial Transformations of Radioactive-Wastes and Environmental Restoration through Bioremediation*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1994. **213**: p. 226-231.
43. Francis, A.J., *Biotransformation of uranium and other actinides in radioactive wastes*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998. **271**: p. 78-84.
44. Hersman, L.E., P.D. Palmer, and D.E. Hobart, *The role of siderophores in the transport of radionuclides*, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1993. p. 765-770.
45. Hutchins, S.R., M.S. Davidson, J.A. Brierley, and C.L. Brierley, *Microorganisms in Reclamation of Metals*. *Annual Review of Microbiology*, 1986. **40**: p. 311-336.
46. Lloyd, J.R., J. Chesnes, S. Glasauer, D.J. Bunker, F.R. Livens, and D.R. Lovley, *Reduction of actinides and fission products by Fe(III)-reducing bacteria*. *Geomicrobiology Journal*, 2002. **19**(1): p. 103-120.
47. McLean, R.J.C., D. Fortin, and D.A. Brown, *Microbial metal-binding mechanisms and their relation to nuclear waste disposal*. *Canadian Journal of Microbiology*, 1996. **42**(4): p. 392-400.
48. Pedersen, K. and Y. Albinsson, *Possible Effects of Bacteria on Trace-Element Migration in Crystalline Bed-Rock*. *Radiochimica Acta*, 1992. **58-9**: p. 365-369.
49. Tittel, G., H.J. Kutzner, D. Herrmann, H. Eschrich, and E. Warnecke, *Potential Influence of Microbial Activity on the Migration of Radionuclides from Repositories for Radioactive-Wastes*. *Radiochimica Acta*, 1991. **52-3**: p. 305-309.
50. Johnsson, A. *The Role of Bioligands in Microbe-Metal Interactions - Emphasis on subsurface bacteria and actinides*. 2006: Göteborg University.
51. Neilands, J.B., *Siderophores - Structure and Function of Microbial Iron Transport Compounds*. *Journal of Biological Chemistry*, 1995. **270**(45): p. 26723-26726.
52. Tzvetkova, T., *Institute of Radiochemistry, Annual Report, FZR 343, 35*. 2001.
53. Choi, J., J.Y. Lee, and J.S. Yang, *Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and Pseudomonas putida*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **161**(1): p. 157-162.

54. D'Souza, S.F., P. Sar, S.K. Kazy, and B.S. Kubal, *Uranium sorption by Pseudomonas biomass immobilized in radiation polymerized polyacrylamide bio-beads*. Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2006. **41**(3): p. 487-500.
55. Kazy, S.K., S.F. D'Souza, and P. Sar, *Uranium and thorium sequestration by a Pseudomonas sp.: Mechanism and chemical characterization*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **163**(1): p. 65-72.
56. Bouby, M., I. Billard, and J. MacCordick, *Complexation of Th(IV) with the siderophore pyoverdine A*. Journal of Alloys and Compounds, 1998. **271**: p. 206-210.
57. Bouby, M., I. Billard, J. MacCordick, and I. Rossini, *Complexation of uranium(VI) with the siderophore pyoverdine*. Radiochim. Acta, 1998. **80**(2): p. 95-100.
58. Moll, H., M. Glorius, G. Bernhard, A. Johnsson, K. Pedersen, M. Schafer, and H. Budzikiewicz, *Characterization of pyoverdins secreted by a subsurface strain of Pseudomonas fluorescens and their interactions with Uranium(VI)*. Geomicrobiology Journal, 2008. **25**(3-4): p. 157-166.
59. Moll, H., A. Johnsson, M. Schafer, K. Pedersen, H. Budzikiewicz, and G. Bernhard, *Curium(III) complexation with pyoverdins secreted by a groundwater strain of Pseudomonas fluorescens*. Biometals, 2008. **21**(2): p. 219-228.
60. Dutt, N.K. and T. Seshadri, *Organic Reagents Used in Inorganic Analysis .V. Determination of Formation Constants of Uranium(6) Chelates with Several Hydroxamic and N-Arylhydroxamic Acids*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969. **31**(7): p. 2153-2157.
61. Khairy, E.M., M.M. Shoukry, M.M. Khalil, and M.M.A. Mohamed, *Metal complexes of salicylhydroxamic acid: Equilibrium studies and synthesis*. Transition Metal Chemistry, 1996. **21**(2): p. 176-180.
62. Khalil, M.M., M.M. El-Deeb, and R.K. Mahmoud, *Equilibrium studies of binary systems involving lanthanide and actinide metal ions and some selected aliphatic and aromatic monohydroxamic acids*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2007. **52**(5): p. 1571-1579.
63. O'Brien, E.C., E. Farkas, M.J. Gil, D. Fitzgerald, A. Castineras, and K.B. Nolan, *Metal complexes of salicylhydroxamic acid (H(2)Sha), anthranilic hydroxamic acid and benzohydroxamic acid. Crystal and molecular structure of [Cu(phen)(2)(Cl)] Cl*H(2)Sha, a model for a peroxidase-inhibitor complex*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2000. **79**(1-4): p. 47-51.

64. Leporati, E., *Acid-Base and Complex-Formation Properties of N-Hydroxy-3-Pyridinecarboxamide and N,2-Dihydroxybenzamide in Aqueous-Solution*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1991. **64**(12): p. 3673-3676.
65. Khalil, M.M. and A.E. Fazary, *Potentiometric studies on binary and ternary complexes of Di- and trivalent metal ions involving some hydroxamic acids, amino acids, and nucleic acid components*. Monatshefte Fur Chemie, 2004. **135**(12): p. 1455-1474.
66. Gez, S., R. Luxenhofer, A. Levina, R. Codd, and P.A. Lay, *Chromium(V) complexes of hydroxamic acids: Formation, structures, and reactivities*. Inorg. Chem., 2005. **44**(8): p. 2934-2943.
67. Hall, M.D., T.W. Failes, D.E. Hibbs, and T.W. Hambley, *Structural investigations of palladium(II) and platinum(II) complexes of salicylhydroxamic acid*. Inorg. Chem., 2002. **41**(5): p. 1223-1228.
68. Kurzak, B., H. Kozłowski, and E. Farkas, *Hydroxamic and Aminohydroxamic Acids and Their Complexes with Metal-Ions*. Coordination Chemistry Reviews, 1992. **114**(2): p. 169-200.
69. Garcia, B., et al., *Conformations, protonation sites, and metal complexation of benzohydroxamic acid. A theoretical and experimental study*. Inorg. Chem., 2005. **44**(8): p. 2908-2919.
70. Schwarzenbach, G. and K. Schwarzenbach, *Hydroxamatkomplexe .I. Die Stabilität der Eisen(III)-Komplexe einfacher Hydroxamsäuren und des Ferrioxamins B*. Helvetica Chimica Acta, 1963. **46**(4): p. 1390-1422.
71. Farkas, E., E. Kozma, M. Petho, K.M. Herlihy, and C. Micera, *Equilibrium studies on copper(II)- and iron(III)-monohydroxamates*. Polyhedron, 1998. **17**(19): p. 3331-3342.
72. Buglyo, P. and N. Potari, *Study of the interaction between oxovanadium(IV) and hydroxamic acids*. Polyhedron, 2005. **24**(7): p. 837-845.
73. Baroncelli, F. and G. Grossi, *Complexing Power of Hydroxamic Acids and Its Effect on Behaviour of Organic Extractants in Reprocessing of Irradiated Fuels .I. Complexes between Benzohydroxamic Acid and Zirconium Iron (3) and Uranium (6)*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965. **27**(5): p. 1085-1092.
74. Ghosh, K.K., S.K. Patle, P. Sharma, and S.K. Rajput, *A comparison between the acid-catalysed reactions of some dihydroxamic acids, monohydroxamic acids and desferal*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2003. **76**(2): p. 283-290.

75. Barocas, A., F. Baroncelli, G.B. Biondi, and G. Grossi, *Complexing Power of Hydroxamic Acids and Its Effect on Behaviour of Organic Extractants in Reprocessing of Irradiated Fuels* .2. *Complexes between Benzohydroxamic Acid and Thorium Uranium (4) and Plutonium (4)*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966. **28**(12): p. 2961-2967.
76. Vulpius, D. *Zur Komplexbildung von Actiniden (U, Np) mit Hydroxybenzoesäuren*. 2005: Dresden University of Technology.
77. Bismondo, A., U. Casellato, and R. Graziani, *Thermodynamics of Complexation of the Uranyl(VI) Ion with Benzoate - the Crystal-Structure of Sodium Tris(Benzoato) Dioxouranate Dihydrate, Na[(Phco₂)₃uo₂].2h₂o*. Inorganica Chimica Acta, 1994. **223**(1-2): p. 151-153.
78. Rizkalla, E.N., F. Nectoux, S. Dabosseignon, and M. Pages, *Complexation of Neptunium(V) by Haloxycarboxylate and Hydroxycarboxylate Ligands*. Radiochimica Acta, 1990. **51**(3): p. 113-117.
79. Stöber, H., *Mischkomplexe und höhere Uniligandenkomplexe des fünfwertigen Neptuniums : zur Koordinationsfähigkeit des NpO₂⁺-Ions*. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 1657 : Inst. f. Radiochemie. 1972, Karlsruhe: Ges. f. Kernforschung mbH.
80. Lam, A.W.H., W.T. Wong, S. Gao, G.H. Wen, and X.X. Zhang, *Synthesis, crystal structure, and photophysical and magnetic properties of dimeric and polymeric lanthanide complexes with benzoic acid and its derivatives*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2003(1): p. 149-163.
81. Bickel, H., G.E. Hall, W. Kellerschierlein, V. Prelog, E. Vischer, and A. Wettstein, *Stoffwechselprodukte von Actinomyceten* .27. *Über die Konstitution von Ferrioxamin-B*. Helvetica Chimica Acta, 1960. **43**(7): p. 2129-2138.
82. Essen, S.A., A. Johnsson, D. Bylund, K. Pedersen, and U.S. Lundstrom, *Siderophore production by Pseudomonas stutzeri under aerobic and anaerobic conditions*. Applied and Environmental Microbiology, 2007. **73**(18): p. 5857-5864.
83. Powell, P.E., G.R. Cline, C.P.P. Reid, and P.J. Szaniszlo, *Occurrence of Hydroxamate Siderophore Iron Chelators in Soils*. Nature, 1980. **287**(5785): p. 833-834.
84. Farkas, E., E.A. Enyedy, and H. Csoka, *A comparison between the chelating properties of some dihydroxamic acids, desferrioxamine B and acetohydroxamic acid*. Polyhedron, 1999. **18**(18): p. 2391-2398.
85. Evers, A., R.D. Hancock, A.E. Martell, and R.J. Motekaitis, *Metal-Ion Recognition in Ligands with Negatively Charged Oxygen Donor Groups - Complexation of Fe(III)*,

- Ga(III), In(III), Al(III), and Other Highly Charged Metal-Ions*. Inorganic Chemistry, 1989. **28**(11): p. 2189-2195.
86. Boukhalifa, H., S.D. Reilly, and M.P. Neu, *Complexation of Pu(IV) with the natural siderophore desferrioxamine B and the redox properties of Pu(IV)(siderophore) complexes*. Inorganic Chemistry, 2007. **46**(3): p. 1018-1026.
87. Mullen, L., C. Gong, and K. Czerwinski, *Complexation of uranium(VI) with the siderophore desferrioxamine B*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007. **273**(3): p. 683-688.
88. Whisenhunt, D.W., M.P. Neu, Z.G. Hou, J. Xu, D.C. Hoffman, and K.N. Raymond, *Specific sequestering agents for the actinides .29. Stability of the thorium(IV) complexes of desferrioxamine B (DFO) and three octadentate catecholate or hydroxypyridinonate DFO derivatives: DFOMTA, DFOCAMC, and DFO-1,2-HOPO. Comparative stability of the plutonium(IV) DFOMTA complex*. Inorg. Chem., 1996. **35**(14): p. 4128-4136.
89. Jarvis, N.V. and R.D. Hancock, *Some Correlations Involving the Stability of Complexes of Transuranium Metal-Ions and Ligands with Negatively Charged Oxygen Donors*. Inorganica Chimica Acta, 1991. **182**(2): p. 229-232.
90. Neu, M.P., J.H. Matonic, C.E. Ruggiero, and B.L. Scott, *Structural characterization of a plutonium(IV) siderophore complex: Single-crystal structure of Pu-desferrioxamine E*. Angewandte Chemie-International Edition, 2000. **39**(8): p. 1442-1444.
91. Hou, Z.G., D.W. Whisenhunt, J.D. Xu, and K.N. Raymond, *Potentiometric, Spectrophotometric, and H-1-Nmr Study of 4 Desferrioxamine-B Derivatives and Their Ferric Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**(3): p. 840-846.
92. Edwards, D.C., S.B. Nielsen, A.A. Jarzecki, T.G. Spiro, and S.C.B. Myneni, *Experimental and theoretical vibrational spectroscopy studies of aceto-hydroxamic acid and desferrioxamine B in aqueous solution: Effects of pH and iron complexation*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2005. **69**(13): p. 3237-3248.
93. Moll, H., M. Glorius, and G. Bernhard, *Curium(III) complexation with desferrioxamine B (DFO) investigated using fluorescence spectroscopy*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2008. **81**(7): p. 857-862.
94. Cozar, O., N. Leopold, M. Tomoaia-Cotisel, A. Mocanu, and C. Jelic, *IR, NMR and EPR investigation of iron recognizing molecule-desferrioxamine B*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2007. **9**(12): p. 3912-3916.

95. Mason, S.F., J. Philp, and B.E. Smith, *Prototropic Equilibria of Electronically Excited Molecules .2. 3-, 6-, and 7-Hydroxyquinoline*. Journal of the Chemical Society a - Inorganic Physical Theoretical, 1968(12): p. 3051-3056.
96. Bardez, E., A. Chatelain, B. Larrey, and B. Valeur, *Photoinduced Coupled Proton and Electron Transfers .1. 6-Hydroxyquinoline*. Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(9): p. 2357-2366.
97. Bartusek, M., *Komplexe des Uranyls mit phenolischen Liganden. 8. Potentiometrische Untersuchung der Uranylkomplexe mit p-Nitrophenol, 4-Nitrobrenzcatechin, 2,3-Dihydroxynaphthalin, Alizarin S, Pyrogallolcarbonsaure, Pyrogallolsulfonsaure und mit dem Gemisch von Tiron und Sulfosalicylsaure*. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1967. **32**(2): p. 757-773.
98. Jejurkar, C.R., I.P. Mavani, and Bhattach.Pk, *Some Metal-Complexes with Catechol, Pyrogallol, 2,3-Dihydroxynaphthalene and Protocatechuic Acid*. Indian Journal of Chemistry, 1972. **10**(12): p. 1190-1192.
99. Otto, M., *Analytische Chemie*. 1995, Weinheim [u.a.]: VCH.
100. Meinrath, G., *Uranium(VI) speciation by spectroscopy*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1997. **224**(1-2): p. 119-126.
101. Carnall, W.T. and P.R. Fields, *A Study of the Complexes of Curium(III) by Absorption Spectrometry*. Journal of the American Chemical Society, 1959. **81**(17): p. 4445-4449.
102. Carnall, W.T., P.R. Fields, D.C. Stewart, and T.K. Keenan, *The Absorption Spectrum of Aqueous Curium(III)*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1958. **6**(3): p. 213-216.
103. Carnall, W.T. and K. Rajnak, *Electronic Energy Level and Intensity Correlations in Spectra of Trivalent Actinide Aquo Ions. 2. Cm³⁺*. Journal of Chemical Physics, 1975. **63**(8): p. 3510-3514.
104. Göpel, W. and C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. 1994, Stuttgart ; Leipzig: Teubner.
105. Kato, Y., G. Meinrath, T. Kimura, and Z. Yoshida, *A study of U(VI) hydrolysis and carbonate complexation by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Radiochimica Acta, 1994. **64**(2): p. 107-111.
106. Talbot-Eeckelaers, C., et al., *Luminescence from neptunyl(VI) species in solution*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(9): p. 2442-2443.
107. Binstead, R.A., A.D. Zuberbühler, and B. Jung, in *SPECFIT Global Analysis System Version 3.0.34*. 2003.

108. Gampp, H., M. Maeder, C.J. Meyer, and A.D. Zuberbuhler, *Calculation of Equilibrium-Constants from Multiwavelength Spectroscopic Data .2. Specfit - 2 User-Friendly Programs in Basic and Standard Fortran-77*. Talanta, 1985. **32**(4): p. 257-264.
109. Gampp, H., M. Maeder, C.J. Meyer, and A.D. Zuberbuhler, *Calculation of Equilibrium-Constants from Multiwavelength Spectroscopic Data .3. Model-Free Analysis of Spectrophotometric and Electron-Spin-Resonance Titrations*. Talanta, 1985. **32**(12): p. 1133-1139.
110. Gampp, H., M. Maeder, C.J. Meyer, and A.D. Zuberbuhler, *Calculation of Equilibrium-Constants from Multiwavelength Spectroscopic Data .1. Mathematical Considerations*. Talanta, 1985. **32**(2): p. 95-101.
111. Gampp, H., M. Maeder, C.J. Meyer, and A.D. Zuberbuhler, *Calculation of Equilibrium-Constants from Multiwavelength Spectroscopic Data .4. Model-Free Least-Squares Refinement by Use of Evolving Factor-Analysis*. Talanta, 1986. **33**(12): p. 943-951.
112. Schmitt, M.O. and S. Schneider, *Spectroscopic investigation of complexation between various tetracyclines and Mg²⁺ or Ca²⁺*. PhysChemComm, 2000. **9**: p.1-14.
113. Stern, O. and M. Volmer, *The fading time of fluorescence*. Physikalische Zeitschrift, 1919. **20**: p. 183-188.
114. Steger, W., K. Dathe, R. Herzsuh, A. Mehlhorn, B. Müller, and E. Müller, *Strukturanalytik*. 1999, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH.
115. Behrens, P., *X-Ray Absorption-Spectroscopy in Chemistry .1. Extended X-Ray Absorption Fine-Structure*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 1992. **11**(6): p. 218-222.
116. Conradson, S.D., *Application of X-ray absorption fine structure spectroscopy to materials and environmental science*. Applied Spectroscopy, 1998. **52**(7): p. 252A-279A.
117. Lee, P.A., P.H. Citrin, P. Eisenberger, and B.M. Kincaid, *Extended X-Ray Absorption Fine-Structure - Its Strengths and Limitations as a Structural Tool*. Reviews of Modern Physics, 1981. **53**(4): p. 769-806.
118. Teo, B.K., *EXAFS: basic principles and data analysis*. Inorganic chemistry concepts ; 9. 1986, Berlin ; Heidelberg [u.a.]: Springer.
119. Pickering, I.J., *X-ray absorption spectroscopy data analysis methods: extracting useful information*. 1993. p. 29.

120. Newville, M., *Fundamentals of XAFS*. 2004.
121. Bertagnolli, H. and T.S. Ertel, *Röntgenabsorptionsspektroskopie an amorphen Festkörpern, Flüssigkeiten, katalytischen und biochemischen Systemen - Möglichkeiten und Grenzen*. Angewandte Chemie, 1994. **106**(1): p. 15-37.
122. Conradson, S.D., et al., *Higher order speciation effects on plutonium L-3 X-ray absorption near edge spectra*. Inorganic Chemistry, 2004. **43**(1): p. 116-131.
123. Moll, H., M.L. Merroun, C. Hennig, A. Rossberg, S. Selenska-Pobell, and G. Bernhard, *The interaction of Desulfovibrio aspoensis DSM 10631(T) with plutonium*. Radiochimica Acta, 2006. **94**(12): p. 815-824.
124. Rossberg, A. *Anwendung der Faktorenanalyse auf die Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Bestimmung der Speziation von Uran in Lösungen*. 2002: Dresden University of Technology.
125. *Powder Diffraction File*, International Centre for Diffraction Data: Newtown Square, PA, USA, PDF-4 Release 2007.
126. Atkins, P.W., *Molecular Quantum Mechanics*. 2 ed. 1992, Oxford University Press.
127. Dolg, M. and H. Stoll, *Electronic structure calculations for molecules containing Ln atoms*. 1996, Elsevier Science B.V., Amsterdam.
128. Tomasi, J., B. Mennucci, and R. Cammi, *Quantum mechanical continuum solvation models*. Chemical Reviews, 2005. **105**(8): p. 2999-3093.
129. Klamt, A. and G. Schuurmann, *Cosmo - a New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient*. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, 1993(5): p. 799-805.
130. Glorius, M., H. Moll, and G. Bernhard, *Complexation of uranium(VI) with aromatic acids in aqueous solution - a comparison of hydroxamic acids and benzoic acid*. Radiochimica Acta, 2007. **95**(3): p. 151-157.
131. Szabo, Z., T. Toraiishi, V. Vallet, and I. Grenthe, *Solution coordination chemistry of actinides: Thermodynamics, structure and reaction mechanisms*. Coordination Chemistry Reviews, 2006. **250**(7-8): p. 784-815.
132. Eliet, V., G. Bidoglio, N. Omenetto, L. Parma, and I. Grenthe, *Characterization of Hydroxide Complexes of Uranium(Vi) by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1995. **91**(15): p. 2275-2285.
133. Eliet, V., I. Grenthe, and G. Bidoglio, *Time-resolved laser-induced fluorescence of uranium(VI) hydroxo-complexes at different temperatures*. Applied Spectroscopy, 2000. **54**(1): p. 99-105.

134. Moulin, C., I. Laszak, V. Moulin, and C. Tondre, *Time-resolved laser-induced fluorescence as a unique tool for low-level uranium speciation*. Applied Spectroscopy, 1998. **52**(4): p. 528-535.
135. Glorius, M., H. Moll, and G. Bernhard, *Complexation of uranium(VI) with aromatic acids such as hydroxamic and benzoic acid investigated by TRIFS*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2008. **277**(2): p. 371-377.
136. Kim, M.A., P.J. Panak, D.C. Breban, A. Priemyshev, J.I. Yun, A. Mansel, and J.I. Kim, *Interaction of actinides(III) with aluminosilicate colloids. Part IV. Influence of humic acid*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **296**(1-3): p. 206-215.
137. Wang, X.K., T. Rabung, H. Geckeis, P.J. Panak, R. Klenze, and T. Fanghanel, *Effect of humic acid on the sorption of Cm(III) onto gamma-Al₂O₃ studied by the time-resolved laser fluorescence spectroscopy*. Radiochimica Acta, 2004. **92**(9-11): p. 691-695.
138. Kimura, T. and G.R. Choppin, *Luminescence Study on Determination of the Hydration Number of Cm(III)*. Journal of Alloys and Compounds, 1994. **213**: p. 313-317.
139. Lindqvist-Reis, P., R. Klenze, G. Schubert, and T. Fanghanel, *Hydration of Cm³⁺ in Aqueous Solution from 20 to 200°C. A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(7): p. 3077-3083.
140. Szabo, Z. and I. Grenthe, *Potentiometric and multinuclear NMR study of the binary and ternary uranium(VI)-L-fluoride systems, where L is alpha-hydroxycarboxylate or glycine*. Inorganic Chemistry, 2000. **39**(22): p. 5036-5043.
141. Bouby, M., I. Billard, and H.J. Maccordick, *Selective behavior of the siderophore pyoverdine A towards UO₂²⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺ and other cations*. Czechoslovak Journal of Physics, 1999. **49**: p. 147-150.
142. Teintze, M., M.B. Hossain, C.L. Barnes, J. Leong, and D. Vanderhelm, *Structure of ferric pseudobactin, a siderophore from a plant-growth promoting pseudomonas*. Biochemistry, 1981. **20**(22): p. 6446-6457.
143. Kumke, M.U., C. Dosche, R. Flehr, W. Trowitzsch-Kienast, and H.G. Lohmannsroben, *Spectroscopic characterization of the artificial siderophore pyridinochelin*. Zeitschrift Fur Naturforschung C-a Journal of Biosciences, 2006. **61**(9-10): p. 741-748.
144. Moll, H., M. Glorius, A. Barkleit, A. Rossberg, and G. Bernhard, *The Mobilization of Actinides by Microbial Ligands Taking into Consideration the Final Storage of*

- Nuclear Waste (Interactions of Selected Actinides U(VI), Cm(III), and Np(V) with Pyoverdins secreted by Pseudomonas fluorescens and related model compounds)*. 2009: Abschlussbericht BMWi Projekt 02E9985.
145. Moll, H., M. Glorius, A. Johnsson, M. Schäfer, H. Budzikiewicz, K. Pedersen, and G. Bernhard, *Neptunium(V) complexation with natural pyoverdins and related model compounds*. Manuskript in Erarbeitung, 2009.
146. Farkas, E., E.A. Enyedy, and H. Csoka, *Some factors affecting metal ion-monohydroxamate interactions in aqueous solution*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2000. **79**(1-4): p. 205-211.
147. Geipel, G., *Speciation of Actinides*. 2005, John Wiley & Sons. p. 509-563.
148. Choppin, G.R., *Solution Chemistry of the Actinides*. Radiochim. Acta, 1983. **32**(1-3): p. 43-53.
149. Choppin, G.R., *Actinide Science: Fundamental and Environmental Aspects*. J. Nucl. Radiochem. Sciences, 2005. **6**(1): p. 1-5.
150. Liu, S.X. and S. Gao, *Synthesis and characterization of two novel monooxovanadium(V) complexes with bidentate benzohydroxamate ligand*. Inorganica Chimica Acta, 1998. **282**(2): p. 149-154.
151. Rossberg, A., L. Baraniak, T. Reich, C. Hennig, G. Bernhard, and H. Nitsche, *EXAFS structural analysis of aqueous uranium(VI) complexes with lignin degradation products*. Radiochimica Acta, 2000. **88**(9-11): p. 593-597.
152. Bhaduri, A.S., *Salicylhydroxamic Acid as an Analytical Reagent .I. Gravimetric Estimation of Cadmium, Uranium and Vanadium*. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, 1956. **151**(2): p. 109-118.
153. Moll, H., T. Reich, and Z. Szabo, *The hydrolysis of dioxouranium(VI) investigated using EXAFS and O-17-NMR*. Radiochimica Acta, 2000. **88**(7): p. 411-415.
154. Wiebke, J., A. Moritz, M. Glorius, H. Moll, G. Bernhard, and M. Dolg, *Complexation of Uranium(VI) with aromatic acids in aqueous solution: A combined computational and experimental study*. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(8): p. 3150-3157.
155. Gaillard, C., A. Chaumont, C. Billard, C. Hennig, A. Ouadi, and G. Wipff, *Uranyl Coordination in Ionic Liquids: The Competition between Ionic Liquid Anions, Uranyl Counterions, and Cl- Anions Investigated by Extended X-ray Absorption Fine Structure and UV-Visible Spectroscopies and Molecular Dynamics Simulations*. Inorg. Chem., 2007. **46**(12): p. 4815-4826.

156. Gutowski, K.E., V.A. Cocalia, S.T. Griffin, N.J. Bridges, D.A. Dixon, and R.D. Rogers, *Interactions of 1-methylimidazole with $UO_2(CH_3CO_2)_2$ and $UO_2(NO_3)_2$: Structural, spectroscopic, and theoretical evidence for imidazole binding to the uranyl ion*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(3): p. 526-536.
157. Shamov, G.A. and G. Schreckenbach, *Relativistic density functional theory study of dioxoactinide(VI) and -(V) complexation with alaskaphyrin and related Schiff-base macrocyclic ligands*. Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(30): p. 9486-9499.
158. Vallet, V., H. Moll, U. Wahlgren, Z. Szabo, and I. Grenthe, *Structure and bonding in solution of dioxouranium(VI) oxalate complexes: Isomers and intramolecular ligand exchange*. Inorganic Chemistry, 2003. **42**(6): p. 1982-1993.
159. Vallet, V., Z. Szabo, and I. Grenthe, *Experimental and quantum chemical studies of structure and reaction mechanisms of dioxouranium(VI) complexes in solution*. Dalton Transactions, 2004(22): p. 3799-3807.
160. Vallet, V., U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, H. Moll, Z. Szabo, and I. Grenthe, *Solvent effects on uranium(VI) fluoride and hydroxide complexes studied by EXAFS and quantum chemistry*. Inorganic Chemistry, 2001. **40**(14): p. 3516-3525.
161. Wahlgren, U., H. Moll, I. Grenthe, B. Schimmelpfennig, L. Maron, V. Vallet, and O. Gropen, *Structure of uranium(VI) in strong alkaline solutions. A combined theoretical and experimental investigation*. Journal of Physical Chemistry A, 1999. **103**(41): p. 8257-8264.
162. Ankudinov, A.L., B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson, *Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure*. Physical Review B, 1998. **58**(12): p. 7565-7576.
163. Howatson, J., D.M. Grev, and B. Morosin, *Crystal and Molecular-Structure of Uranyl Acetate Dihydrate*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1975. **37**(9): p. 1933-1935.
164. Nassimbeni, L.R., A.L. Rodgers, and J.M. Haigh, *Crystal and Molecular-Structure of Bis(4-N,N'-Dimethylaminopyridine) Solvate of Di-Mu-Salicylicacidato Bis[Nitratodioxouranium(VI)]*. Inorganica Chimica Acta, 1976. **20**(2): p. 149-153.

Anhang

Tabelle A-1 Lebensdauern des U(VI)-SHA-Systems bei einer Urankonzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M, variierender SHA-Konzentration und pH 3 und 4 ($I=0.1$ M NaClO_4) bestimmt mittels TRLFS.

SHA [M]	pH 3	pH 4	
	τ [ns]	τ_1 [ns]	T_2 [ns]
0	1249 ± 8	1206 ± 60	12988 ± 489
$1 \cdot 10^{-5}$	1157 ± 11	1039 ± 55	10345 ± 460
$3 \cdot 10^{-5}$	1172 ± 8	1012 ± 164	7472 ± 519
$5 \cdot 10^{-5}$	1052 ± 11	945 ± 77	5965 ± 538
$1 \cdot 10^{-4}$	881 ± 7	625 ± 70	2565 ± 238
$3 \cdot 10^{-4}$	596 ± 6	204 ± 54	906 ± 70
$5 \cdot 10^{-4}$	476 ± 7	30 ± 97	450 ± 4
$1 \cdot 10^{-3}$	233 ± 9	n. a.	n. a.

Tabelle A-2 Lebensdauern des U(VI)-BHA-Systems bei einer Urankonzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M, variierender BHA-Konzentration und pH 3 und 4 ($I=0.1$ M NaClO_4) bestimmt mittels TRLFS.

BHA [M]	pH 3	pH 4	
	τ [ns]	τ_1 [ns]	T_2 [ns]
0	1030 ± 16	1134 ± 39	9090 ± 260
$1 \cdot 10^{-5}$	1011 ± 21	958 ± 39	8405 ± 284
$3 \cdot 10^{-5}$	1008 ± 18	811 ± 86	6225 ± 499
$5 \cdot 10^{-5}$	991 ± 21	773 ± 50	6604 ± 338
$8 \cdot 10^{-5}$	798 ± 22	736 ± 58	4892 ± 328
$1 \cdot 10^{-4}$	765 ± 18	682 ± 56	5610 ± 387
$3 \cdot 10^{-4}$	621 ± 21	678 ± 81	2757 ± 363
$5 \cdot 10^{-4}$	474 ± 21	400 ± 65	930
$1 \cdot 10^{-3}$	389 ± 18	82 ± 50	249 ± 52

Tabelle A-3 Lebensdauern des U(VI)-BA-Systems bei einer Urankonzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M, variierender BA-Konzentration und pH 3 und 4 ($I=0.1$ M NaClO_4) bestimmt mittels TRLFS.

BA [M]	pH 3	BA [M]	pH 4	
	τ [ns]		τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
0	1262 ± 16	0	1053 ± 63	10362 ± 383
$1 \cdot 10^{-6}$	1289 ± 15	$1 \cdot 10^{-5}$	734 ± 76	9924 ± 638
$3 \cdot 10^{-6}$	1199 ± 23	$3 \cdot 10^{-5}$	685 ± 77	6514 ± 274
$5 \cdot 10^{-6}$	1261 ± 19	$5 \cdot 10^{-5}$	871 ± 68	6886 ± 334
$1 \cdot 10^{-5}$	1218 ± 21	$8 \cdot 10^{-5}$	723 ± 60	5668 ± 285
$3 \cdot 10^{-5}$	1232 ± 13	$1 \cdot 10^{-4}$	878 ± 91	5844 ± 457
$5 \cdot 10^{-5}$	1198 ± 28	$3 \cdot 10^{-4}$	168 ± 42	1626 ± 93
$1 \cdot 10^{-4}$	1193 ± 16	$5 \cdot 10^{-4}$	160 ± 26	2029 ± 61
$1 \cdot 10^{-3}$	835 ± 45	$8 \cdot 10^{-4}$	118 ± 40	896

Tabelle A-4 Lebensdauern des U(VI)-DFO-Systems bei einer Urankonzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M, variierender DFO-Konzentration und pH 3 und 4 ($I=0.1$ M NaClO_4) bestimmt mittels TRLFS.

DFO [M]	pH 3	pH 4	
	τ [ns]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
0	1419 ± 45	1502 ± 120	13884 ± 627
$1 \cdot 10^{-5}$	1293 ± 23	1216 ± 91	14813 ± 834
$3 \cdot 10^{-5}$	1171 ± 21	1075 ± 55	10545 ± 440
$5 \cdot 10^{-5}$	1150 ± 18	1057 ± 341	5863
$8 \cdot 10^{-5}$	1070 ± 15	1024 ± 107	5716 ± 725
$1 \cdot 10^{-4}$	1068 ± 11	616 ± 56	4654 ± 346
$3 \cdot 10^{-4}$	736 ± 12	226 ± 98	2130 ± 677
$5 \cdot 10^{-4}$	524 ± 26	60 ± 25	1071 ± 98
$1 \cdot 10^{-3}$	362 ± 20	n. a.	n. a.

Tabelle A-5 Lebensdauern des U(VI)-6HQ-Systems bei einer Urankonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ M, variierender 6HQ-Konzentration und pH 3 und 4 ($I=0.1$ M NaClO_4) bestimmt mittels TRLFS.

6HQ [M]	pH 3		6HQ [M]	pH4		
	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]		T_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]
0		1266	0		1316	34657
$1 \cdot 10^{-5}$		1109	$1 \cdot 10^{-5}$	37	1250	19664
$3 \cdot 10^{-5}$	26	1219	$5 \cdot 10^{-5}$	29	1009	7183
$5 \cdot 10^{-5}$	33	1145	$1 \cdot 10^{-4}$	27	319	3193
$8 \cdot 10^{-5}$	28	1139	$5 \cdot 10^{-4}$	24	389	
$1 \cdot 10^{-4}$	20	949				
$3 \cdot 10^{-4}$	25	1159				
$5 \cdot 10^{-4}$	24	1510				
$8 \cdot 10^{-4}$	23	920				

Tabelle A-6 Lebensdauern des U(VI)-NAP-Systems bei einer Urankonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ M, variierender NAP-Konzentration und pH 3 und 4 ($I=0.1$ M NaClO_4) bestimmt mittels TRLFS.

NAP [M]	pH 3		pH 4	
	τ [ns]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	
0	762 ± 23	207 ± 5	2485 ± 6	
$1 \cdot 10^{-6}$	637 ± 18	149 ± 17	1414 ± 8	
$3 \cdot 10^{-6}$	634 ± 20	419 ± 36	1183 ± 34	
$5 \cdot 10^{-6}$	599 ± 21	628 ± 16	1747 ± 136	
$8 \cdot 10^{-6}$	586 ± 26	542 ± 9	2197 ± 184	
$1 \cdot 10^{-5}$	665 ± 16	598 ± 14	2463 ± 545	
$3 \cdot 10^{-5}$	633 ± 19	475 ± 17	2331 ± 269	
$5 \cdot 10^{-5}$	569 ± 17	444 ± 25	2310 ± 397	
$8 \cdot 10^{-5}$	547 ± 17	392 ± 27	2364 ± 537	
$1 \cdot 10^{-4}$	680 ± 25	313 ± 65	1696 ± 530	

Tabelle A-7 Lebensdauern des U(VI)-PYO-Systems bei einer Urankonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ M, variierender PYO-Konzentration und pH 3 und 4 ($I=0.1$ M NaClO_4) bestimmt mittels TRLFS.

PYO [M]	pH 3	pH 4	
	τ [ns]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
0	1177 ± 21	1513 ± 232	10417 ± 364
$4.7 \cdot 10^{-7}$	1106 ± 12	1109 ± 118	10615 ± 346
$2.4 \cdot 10^{-6}$	1063 ± 14	1016 ± 71	7907 ± 149
$4.7 \cdot 10^{-6}$	981 ± 17	922 ± 106	7529 ± 216
$7.9 \cdot 10^{-6}$	902 ± 24	767 ± 82	5605 ± 83
$1.2 \cdot 10^{-5}$	866 ± 30	532 ± 182	4975 ± 90
$2.4 \cdot 10^{-5}$	605 ± 36	274 ± 133	4086 ± 101
$4.7 \cdot 10^{-5}$	526 ± 80	50 ± 10	912 ± 226

Tabelle A-8 Übersicht über die Urangelhalte der ausgefällten Festphasen im Überstand vor (ÜS) und nach dem Waschen (ÜS_{gew.}) und im Feststoff (FS) bestimmt mit ICP-MS sowie die Ligandgehalte im Überstand bestimmt mittels TOC-Analyse.

Charge	SHA1	SHA2	SHA4	SHA5	SHA6	BHA1	BHA2	BHA3
UO₂²⁺ [M]	0.0005	0.005	0.001	0.005	0.002	0.001	0.001	0.001
L [M]	0.005	0.008	0.008	0.008	0.005	0.008	0.008	0.008
pH	4.0	3.0	3.5	3.5	5.0	4.5	4.5	4.5
V [ml]	25	25	25	100	50	25	100	100
m [mg]	3.5	40.3	12.5	190	35	8.8	51.3	53.4
U (ÜS) [mg/l]	6.03	561.5	8.6	426.5	318.5	50.8	131.75	109.75
U (ÜS_{gew.}) [mg/l]	0.6595	4.205	0.211	8.445	436	1.91	1.73	1.73
U (FS) [mg/l]	76.5	86.9	88.2	101	305	192	204	211
U [mgU/mg FS]	0.386	0.4345	0.441	0.505	0.384	0.449	0.429	0.388
U [%]	38.6	43.5	44.1	50.5	38.4	44.9	42.9	38.8
L (ÜS) [mol/l]	0.0047	0.0023	0.0068	0.0019		0.0069	0.0060	0.0062
L (ÜS) [%]	94	29	15	24		13	25	22
L(FS) [%]	6	71	85	76		87	75	78

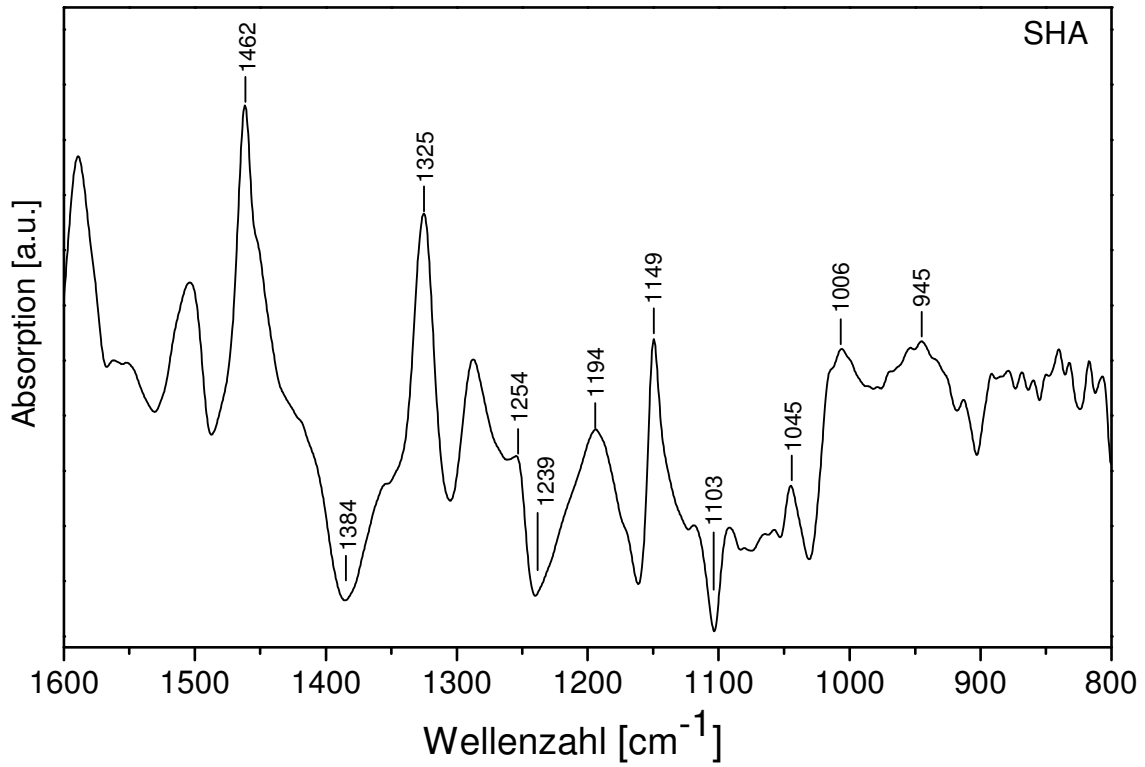


Abbildung A-1 ATR-FTIR-Differenzspektrum der Salicylhydroxamsäure (0.008 M, I = 0.1 M NaCl) zwischen pH 3.5 und 9.

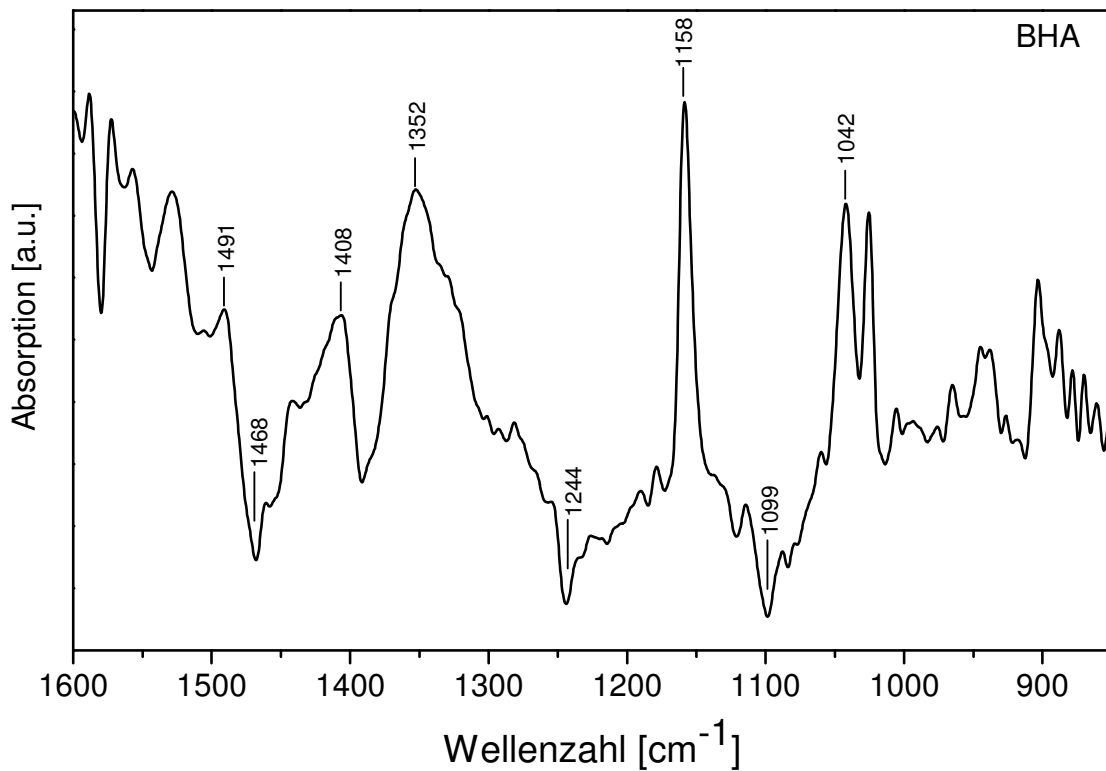


Abbildung A-2 ATR-FTIR-Differenzspektrum der Benzohydroxamsäure (0.008 M, I = 0.1 M NaCl) zwischen pH 3.5 und 9.

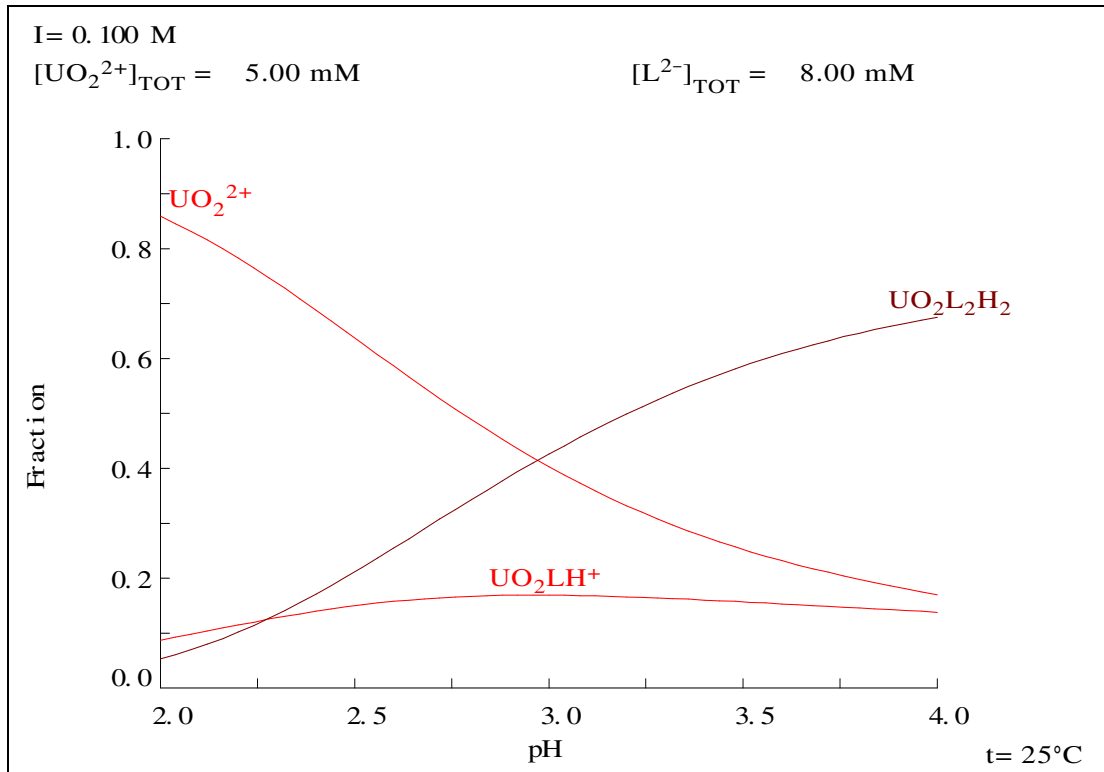


Abbildung A-3 Speziation des U(VI)-SHA-Systems mit 0.008 M SHA und 0.005 M UO_2^{2+} bei Ionenstärke 0.1 M im pH-Bereich von 2 bis 4.

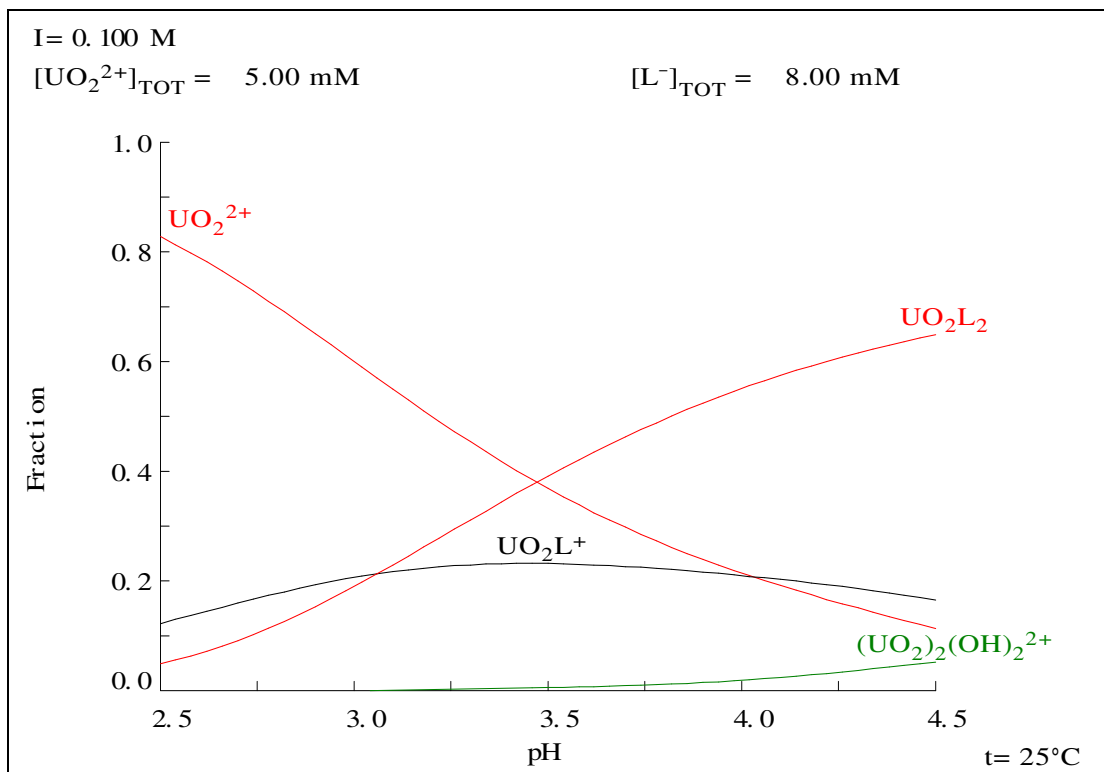


Abbildung A-4 Speziation des U(VI)-BHA-Systems mit 0.008 M BHA und 0.005 M UO_2^{2+} bei Ionenstärke 0.1 M im pH-Bereich von 2.5 bis 4.5.

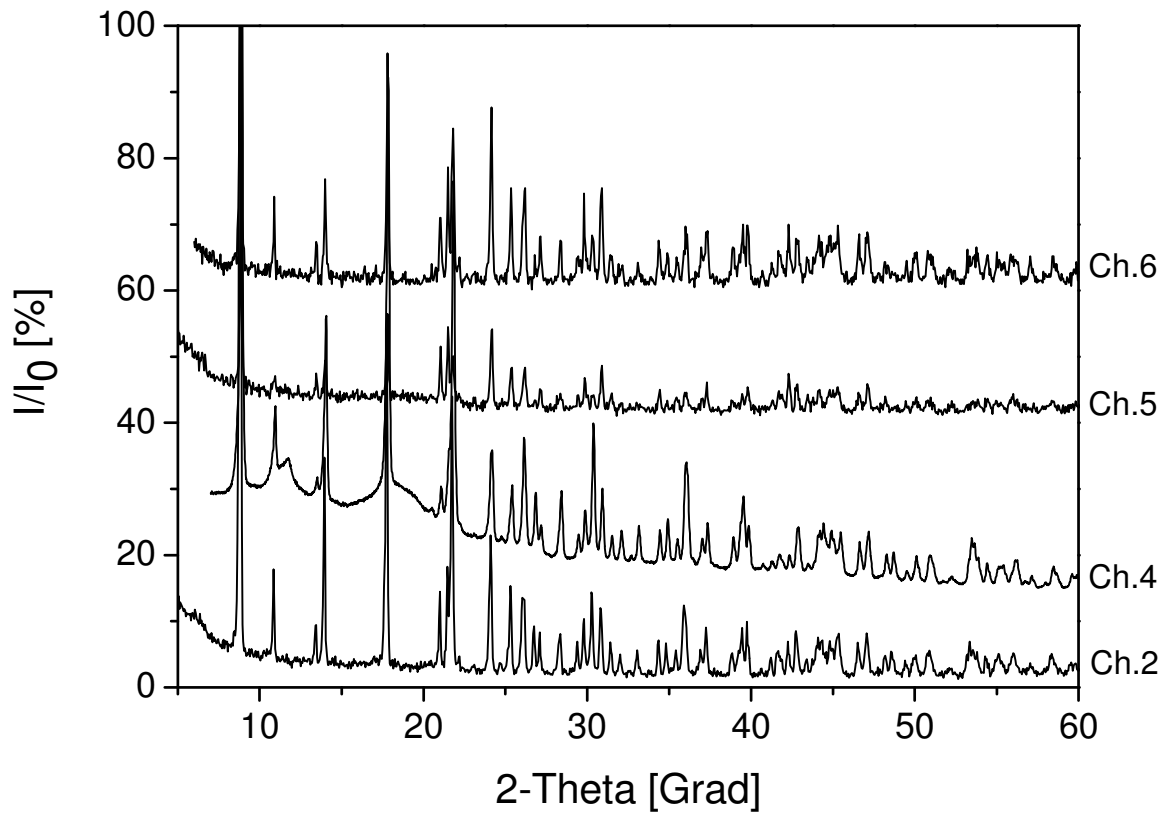


Abbildung A-5 Röntgenpulverdiffraktogramme der ausgefällten Festphasen von SHA, Charge 2, 4, 5 und 6.

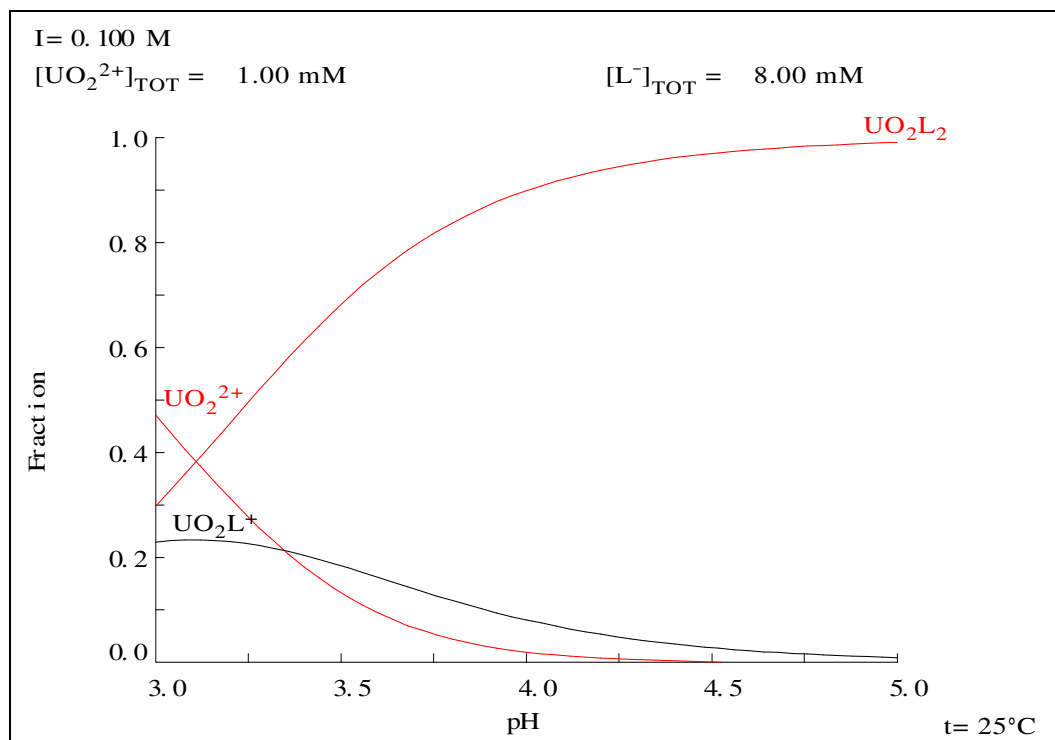


Abbildung A-6 Speziation der Ausfällungslösung des U(VI)-BHA-Systems mit 0.008 M BHA und 0.001 M UO_2^{2+} bei Ionenstärke 0.1 M im pH-Bereich von 3 bis 5.

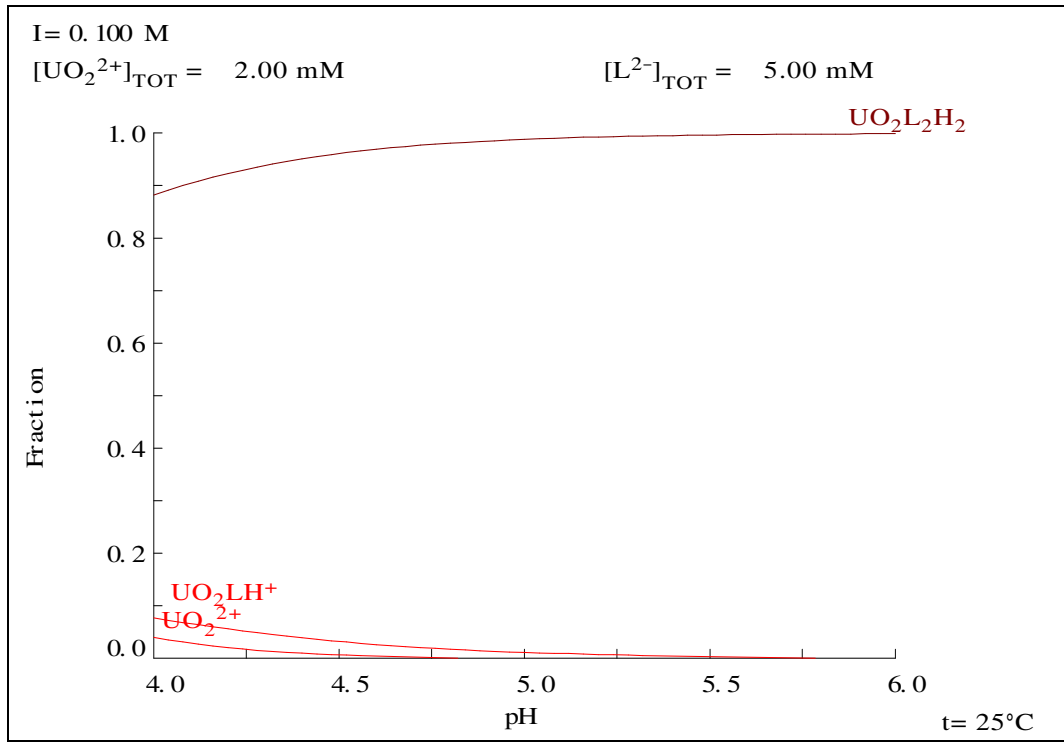


Abbildung A-7 Speziation der Ausfällungslösung des U(VI)-SHA-Systems mit 0.005 M BHA und 0.002 M UO_2^{2+} bei Ionenstärke 0.1 M im pH-Bereich von 4 bis 6.

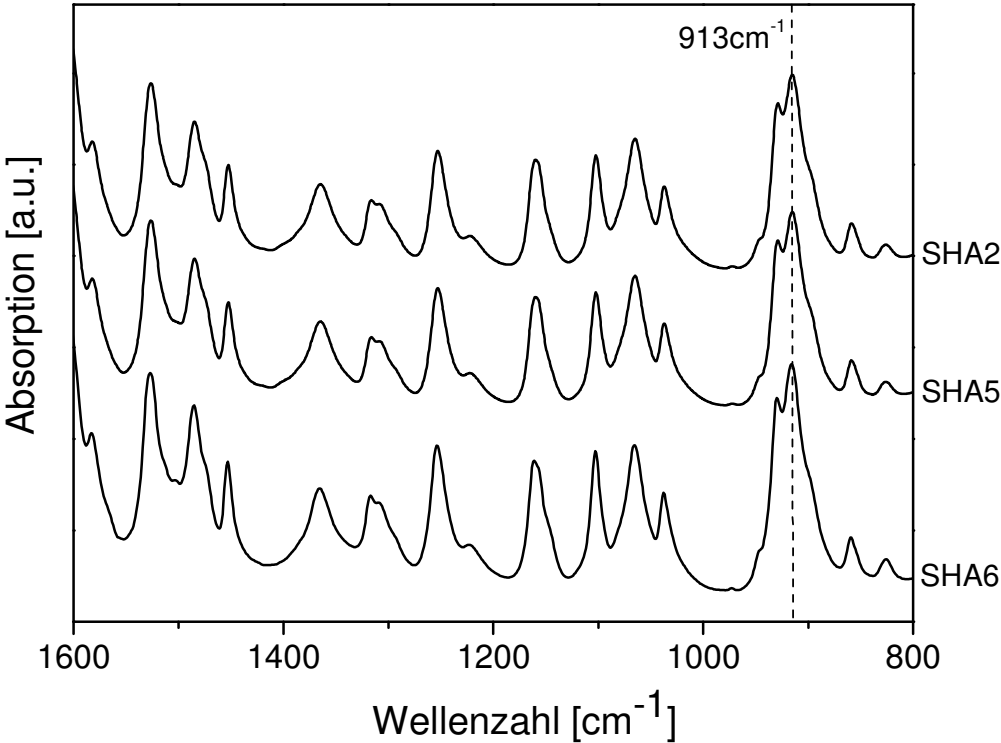


Abbildung A-8 FTIR-Spektren der ausgefällten U(VI)-SHA-Komplexe (Charge 2, 5, 6), gemessen als KBr-Pellet im Wellenzahlbereich von 1600 – 800 cm^{-1} .

Publikationen

Publikationen:

Moll, H., Glorius, M., Johnsson, A., Schäfer, M., Budzikiewicz, H., Pedersen, K. and Bernhard, G., *Neptunium(V) complexation with natural pyoverdins and related model compounds*. 2009. Manuscript in preparation.

Weißmann, D., Wiebke, J., Weigand, A., Glorius, M., Moll, M., Bernhard, G. and Dolg, M., *Combined Computational and Experimental Study of Uranyl(VI) 1:2-Complexation by Aromatic Acids*. 2009. Manuscript in preparation.

Glorius, M., Moll, H. and Bernhard, G., *Complexation of uranium(VI) with aromatic acids such as hydroxamic and benzoic acid investigated by TRLFS*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2008. **277**(2): p. 371-377.

Glorius, M., Moll, H. and Bernhard, G., *Complexation of Curium(III) with hydroxamic acids investigated by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*. Polyhedron, 2008. **27**(9-10): p. 2113-2118.

Wiebke, J., Moritz, A., Glorius, M., Moll, H., Bernhard, G. and Dolg, M., *Complexation of Uranium(VI) with aromatic acids in aqueous solution: A combined computational and experimental study*. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(8): p. 3150-3157.

Moll, H., Glorius, M. and Bernhard, G., *Curium(III) complexation with desferrioxamine B (DFO) investigated using fluorescence spectroscopy*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2008. **81**(7): p. 857-862.

Moll, H., Glorius, M., Bernhard, G., Johnsson, A., Pedersen, K., Schäfer, M. and Budzikiewicz, H., *Characterization of pyoverdins secreted by a subsurface strain of Pseudomonas fluorescens and their interactions with Uranium(VI)*. Geomicrobiology Journal, 2008. **25**(3-4): p. 157-166.

Glorius, M., Moll, H. and Bernhard, G., *Complexation of uranium(VI) with aromatic acids in aqueous solution - a comparison of hydroxamic acids and benzoic acid*. Radiochimica Acta, 2007. **95**(3): p. 151-157.

Vorträge:

Glorius, M., *Actinides in Biosystems – Complexation studies with relevant bioligands*. Institute seminar of the Institute of Theoretical Chemistry of the University of Cologne, June 28, 2007, Cologne, Germany.

Posterbeiträge:

Wiebke, J., Weigand, A., Glorius, M., Dolg, M., *Modeling Biological U(VI) Coordination from First Principles*. 7th International Conference on f Elements, ICfE 7, August 23-27, 2009, Cologne, Germany.

Moll, H., Johnsson, A., Schäfer, M., Glorius, M., Pedersen, K., Budzikiewicz, H., Bernhard, G., *Complexation of Neptunium(V) with Pyoverdins*. 12th Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration), September 20-25, 2009, Kennewick, Washington, USA.

Moll, H., Glorius, M., Bernhard, G., *Curium(III) Speciation in Aqueous Solutions of Bacterial Siderophores*. 7th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC7), August 24-29, 2008, Budapest, Hungary.

Glorius, M., Moll, H., Geipel, G., Bernhard, G., *Uranium(VI) complexation studies with selected aromatic acids - a comparison of different spectroscopic techniques*. 11th Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration), August 26-31, 2007, Munich, Germany.

Moll, H., Johnsson, A., Schäfer, M., Glorius, M., Pedersen, K., Budzikiewicz, H., Bernhard, G., *Complexation of actinides with bioligands secreted by a subsurface strain of Pseudomonas fluorescens*. 11th Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration), August 26-31, 2007, Munich, Germany.

Glorius, M., Moll, H., Bernhard, G., *Actinides in Biosystems - Complexation Studies with Relevant Bioligands*. ThUL-Actinet School, May 15-20, 2006, Lille, France.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Radiochemie des Forschungszentrums Dresden-Rossendorf e.V. (FZD) und wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) unter der Projektnummer 02E9985 gefördert. Für die Möglichkeit, meine Promotion nach der Elternzeit zu beenden und die damit verbundene finanzielle Unterstützung danke ich dem Vorstand des FZD, Prof. Dr. Roland Sauerbrey und Prof. Dr. Dr. h. c. Peter Joehnk.

Prof. Dr. Gert Bernhard danke ich für die Möglichkeit, am Institut für Radiochemie promovieren zu können sowie für die umfassende Gesamtbetreuung dieser Arbeit.

Meinem direkten Betreuer Dr. Henry Moll gilt mein allerherzlichster Dank für Rat und Unterstützung in jeder Situation, besonders auch während der Schwangerschaft, für die stete Bereitschaft zu wissenschaftlichen Diskussionen sowie die Vielzahl an Anregungen und Hinweisen. Ohne ihn wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Ein großes Dankeschön für alles!

Ich danke den Doktoranden aus unserem gemeinsamen Zimmer Dr. Kay Großmann, Sandra Lehmann, Bo Li, Christian Lucks, Katharina Müller und Robin Steudtner für die vielen unterhaltsamen, entspannenden und wissenschaftlich problemlösenden Kaffeepausen sowie die angenehme und ruhige Arbeitsatmosphäre in unserem Zimmer.

Dr. Anna Weigand und Jonas Wiebke vom Institut für Theoretische Chemie der Universität zu Köln danke ich ganz herzlich für unsere gemeinsame Zeit in Lille (ThUL-School 2006), die spontane Idee und Bereitschaft zu einer Zusammenarbeit, viele erhellende Einblicke in die theoretische Chemie sowie die guten Ergebnisse, die ich in dieser Arbeit verwenden konnte.

Dem IR-Team des Institutes, Dr. Harald Förstendorf und Karsten Heim, danke ich für die IR-Messungen und die Auswertung der Spektren sowie die vielen anschließenden, fruchtbaren Diskussionen.

Frau Andrea Scholz vom Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung, Abteilung Strukturdiagnostik gilt mein Dank für die XRD-Messungen und die anschließende Auswertung.

Allen Laborantinnen gilt mein Dank für die stete Hilfsbereitschaft. Ganz besonders danke ich Genia Grambole und Heidrun Neubert für die Übernahme von Labortätigkeiten während meiner Schwangerschaft.

Dem EXAFS-Team der Rossendorf Beamline an der ESRF in Grenoble, Dr. Andreas Scheinost, Dr. Andre Rossberg, Dr. Christoph Hennig und Dr. Harald Funke gilt mein Dank für die Messungen und Hilfe bei der Auswertung und Interpretation.

Ein Dankeschön geht auch an alle nicht namentlich genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Radiochemie für das angenehme Arbeitsklima und die stets bereitwillige Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Meinen Eltern möchte ich für ihre Unterstützung während meines Studiums und meiner Doktorarbeit danken, vor allem auch für die meist spontane Bereitschaft zum Babysitten.

Ganz besonders möchte ich meinen beiden Liebsten, meinem Mann Nico und meiner Tochter Zita danken, die immer für mich da sind. Dir, Nico, ein besonderes Dankeschön für das Korrekturlesen, deine Geduld und Rücksichtnahme in den letzten Wochen sowie für die vielen aufbauenden Worte, wenn es mal wieder nicht vorwärts ging. Dankeschön!

Eidesstattliche Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf – Institut für Radiochemie – in der Zeit von September 2005 bis September 2009 unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. G. Bernhard angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 17. Juli 2008 an.

Bisherige erfolglose Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Dresden, den 07.09.2009

Versicherung

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

Dresden, den 07.09.2009