

# Sachbericht zum Verwendungsnachweis

## Verbundprojekt

Spektroskopische Charakterisierung von  $f$ -Element-Komplexen  
mit *soft donor*-Liganden

$f$ -Char

## in der Fördermaßnahme

Grundlagenforschung Energie 2020+  
Nukleare Sicherheits- und Entsorgungsforschung

## Autor(en)

Fynn Sören Sauerwein, Andreas Wilden, Giuseppe Modolo  
Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institute of Fusion Energy and Nuclear Waste Management – Nukleare Entsorgung (IFN-2)  
Wilhelm-Johnen-Straße  
52428 Jülich  
a.wilden@fz-juelich.de, g.modolo@fz-juelich.de

**Projektlaufzeit:** 01.10.2020 – 31.03.2024

**Erstellungsdatum:** 10.09.2024

## Projektpartner

- 02NUK059A: Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE)
- 02NUK059B: Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Ressourcenökologie (HZDR)
- 02NUK059C: Universität Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut (Uni HD)
- 02NUK059D: Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Fusion Energy and Nuclear Waste Management, Nukleare Entsorgung, IFN-2 (JÜLICH)
- 02NUK059E: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Anorganische und Allgemeine Chemie (FAU)
- 02NUK059F: Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Anorganische Chemie (KIT-AOC)

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

## Inhaltsverzeichnis

I.	Teil I Kurzfassung .....	3
I.1	Aufgabenstellung .....	3
I.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens .....	3
I.3	Wesentliche Ergebnisse im Überblick .....	4
II.	Teil II Eingehende Darstellung .....	5
II.1	Motivation und Aufgabenstellung .....	5
II.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens .....	5
II.3	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	6
II.4	Erzielte Ergebnisse .....	7
	Arbeitspaket 1 – Förderung und Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses .....	7
	Arbeitspaket 2 – Entwicklung, Synthese und Charakterisierung neuer Liganden .....	7
	Arbeitspaket 3 – Synthese und Charakterisierung von Actinid- und Lanthanidkomplexen in Lösung und im Festkörper .....	8
	Arbeitspaket 4 – Studien in Hinblick auf potentielle Anwendungen .....	12
II.5	Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen .....	20
II.6	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse .....	20
II.7	Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes .....	21
II.8	Veröffentlichungen, Vorträge, Referate, etc .....	21
II.9	Literaturverzeichnis .....	22

## I. Teil I Kurzfassung

Das Gesamtziel des Projektes "Spektroskopische Charakterisierung von *f*-Element-Komplexen mit *soft donor*-Liganden (*f*-Char)" ist es, das Verständnis der Koordinationschemie der Actinid- und Lanthanidionen mit sogenannten *soft donor*-Liganden zu vertiefen. Dabei sollen insbesondere die subtilen Unterschiede der Wechselwirkung dieser Liganden mit den chemisch ähnlichen Actinid- bzw. Lanthanidionen weitergehend charakterisiert und quantifiziert werden. Ein weiterer wesentlicher Aspekt des Projektes ist die Ausbildung und Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses im Bereich der Nuklearen Sicherheitsforschung und der Nuklearchemie im Allgemeinen sowie in Themen der Actinidenchemie im Besonderen. Somit leistet das Projekt einen wichtigen Beitrag zum Aufbau, der Weiterentwicklung und dem Erhalt der wissenschaftlich-technischen Kompetenz in der Nuklearen Sicherheitsforschung.

### I.1 Aufgabenstellung

Actinid- und Lanthanidionen gleicher Wertigkeit und ähnlicher Ionenradien verhalten sich chemisch ähnlich. Ziel des Projektes war es, die subtilen Unterschiede zwischen Actinid- und Lanthanidionen hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit Liganden zu charakterisieren und zu quantifizieren. Durch die Komplexbildung mit Liganden, welche über „weiche“ Donoratome (wie z. B. Stickstoffatome) koordinieren, – sogenannte *soft donor*-Liganden – können diese Unterschiede wie durch eine „Lupe“ betrachtet werden.

Zu diesem Zweck wurden neue *soft donor*-Liganden synthetisiert und die ablaufenden Komplexbildungsreaktionen im Hinblick auf den Unterschied zwischen Actinid- und Lanthanidionen untersucht. Hierfür stand in diesem Verbundvorhaben ein umfangreiches und komplementäres Instrumentarium zur thermodynamischen und strukturellen Charakterisierung der entsprechenden Actinid- und Lanthanidion-Komplexe zur Verfügung.

Ein wesentlicher Aspekt dieses Verbundvorhabens stellte die Nachwuchsförderung dar. Da über viele Jahre Fachleute in Behörden, in der nuklearen Entsorgung und im Rückbau benötigt werden, ist ein Erhalt der Kompetenz im nuklearen Bereich in Deutschland auch in Zukunft dringend erforderlich. Deshalb ist die Ausbildung und Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses im Bereich der Nuklearen Sicherheitsforschung und der Actinidenchemie ein zentrales Ziel dieses Projekts.

Neben dem Ziel der Nachwuchsförderung sollten die wissenschaftlichen Ergebnisse das Verständnis der Chemie der *f*-Elemente befördern. Weiterhin sollten experimentelle Daten Eingang in grundlagenorientierte quantenchemische Arbeiten finden. Sowohl durch gewonnene grundlegende Erkenntnisse als auch durch die neu entwickelten bzw. verbesserten Liganden sollten wertvolle Beiträge zur Entwicklung von innovativen Trennprozessen geliefert werden. So sollten die neu synthetisierten Komplexbildner u.a. hinsichtlich ihrer Eignung für die Abtrennung von Actiniden (Stichwort: Dekontamination z. B. von Salzlaugen) bzw. von Lanthaniden (Stichwort: Seltenerd-Recycling) untersucht werden.

### I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

International werden schwerpunktmäßig anwendungsorientierte Arbeiten zur selektiven Komplexbildung von Actinidionen mit *soft donor*-Liganden vor dem Hintergrund ihrer Abtrennung aus bestrahlten Kernbrennstoffen durchgeführt. Dabei hält das grundlegende chemische Prozessverständnis mit dem hierbei erzielten anwendungsorientierten technischen Fortschritt nicht Schritt.<sup>[1]</sup> In den bisherigen Arbeiten der Antragsteller hat sich der Fokus ursprünglich ausgehend von der Entwicklung von Abtrennprozessen für Minore Actinide (insbesondere Americium und Curium),<sup>[2-6]</sup> auch angesichts des deutschen Atomausstiegs, hin zur Durchführung grundlagenorientierter Arbeiten verschoben.<sup>[1]</sup> Dabei standen Fragen zur Wechselwirkung von Actinid- und Lanthanidionen mit verschiedenen organischen Liganden, insbesondere Stickstoff-Donor-Liganden, im Mittelpunkt. Diese zeigten in Extraktionsexperimenten hinsichtlich der Komplexbildung mit dreiwertigen Actinidionen im Vergleich zu den Lanthanidionen eine höhere Selektivität, die auf unterschiedlich stark ausgeprägte kovalente Beiträge zu den Bindungen zwischen Metallion und Stickstoff-Donoratomen zurückgeführt werden kann.<sup>[7-8]</sup>

Hieran anknüpfend sollten die Arbeiten im Rahmen dieses Verbundvorhabens das Verständnis der Koordination dieser *soft donor*-Liganden mit den *f*-Elementen erweitern. Neben der eigentlichen Synthese und Charakterisierung neuer Stickstoff-Donor-Liganden (durchgeführt von KIT-AOC, KIT-INE und FAU) lag der Schwerpunkt der Arbeiten am FZJ-IFN-2 auf der Charakterisierung der Lanthanid- und Actinidkomplexe mit den neuen Liganden, um insbesondere zur Strukturaufklärung der Komplexe beizutragen. Darüber hinaus wurden die Liganden bezüglich ihrer Eignung für potentielle Anwendungen wie z.B. die Seltenerdrennung oder die Abtrennung von Actinidionen getestet. Nach anfänglichen Verzögerungen zum Projektstart, insbesondere aufgrund der COVID-19-Pandemie, konnte zum März 2021 ein Masterstudent für das Projekt eingestellt werden. Dieser setzte nach erfolgreichem Abschluss der Masterarbeit seine Ausbildung im Rahmen einer Promotion fort. Aufgrund der genannten Verzögerungen zum Projektstart wurde das ursprünglich auf 36 Monate ausgelegte Vorhaben um 6 Monate verlängert, wodurch insbesondere die nötige Finanzierung zur Beendigung der Promotion sichergestellt werden konnte. Da in der ersten Projekthälfte lediglich ein neuer Ligand vom Projektpartner KIT-INE zur Verfügung gestellt werden konnten, wurde der Fokus zunächst auf bereits bekannte und kommerziell erhältliche Liganden gelegt. In der zweiten Projekthälfte wurden neu synthetisierte N-Donor-Liganden vom Projektpartner KIT-AOC zur Verfügung gestellt, die auf ihre Eignung zur Trennung von Actinid- und Lanthanidionen in Flüssig-Flüssig-Extraktionsstudien getestet wurden.

### I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick

Am FZJ-IFN-2 wurden von den Projektpartnern KIT-AOC und KIT-INE synthetisierte N-Donor-Liganden hinsichtlich ihrer Komplexierung mit dreiwertigen Actinid- und Lanthanidionen in Lösung charakterisiert und auf ihre Eignung zur Actiniden/Lanthaniden- bzw. Americium/Curium-Trennung getestet. Dies erfolgte im Rahmen von grundlagenorientierten Flüssig-Flüssig-Extraktionsstudien sowie spektroskopischen Untersuchungen.

Der N-Donor-Ligand MTB offenbarte im Vergleich zu strukturverwandten Liganden eine geringere Selektivität bezüglich der Trennung dreiwertiger *f*-Elemente. Die Ursache dieser geringeren Selektivität wurde in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern HZDR, KIT-AOC, KIT-INE und Uni HD in einer umfangreichen spektroskopischen und quantenchemischen Studie beleuchtet und die Ergebnisse in einer gemeinsamen Publikation veröffentlicht.<sup>[9]</sup>

Der asymmetrische vierzählige N-Donor-Ligand PPTMP zeigte in Extraktionsstudien ähnlich hohe Selektivitäten bezüglich der Actiniden/Lanthaniden-Trennung und der Americium/Curium-Trennung wie strukturverwandte symmetrische Liganden. Von den Projektpartnern KIT-AOC, KIT-INE und Uni HD wurden weitere spektroskopische Untersuchungen der Lanthanid- und Actinidkomplexe mit diesem Liganden durchgeführt. Eine gemeinsame Publikation der Ergebnisse erfolgt zeitnah.

Der hydrophile Komplexbildner SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP wurde vom KIT-INE im Rahmen des EU-Forschungsvorhabens SACSESS für die selektive Americium-Abtrennung von Curium und den Lanthaniden im sogenannten AmSEL-Prozess entwickelt. Ein bisher ungeklärter Unterschied im Extraktionsverhalten zwischen den leichten (La-Gd) und schweren Lanthanidionen (Tb-Lu)<sup>[10]</sup> konnte im Rahmen einer grundlagenorientierten Extraktionsstudie auf eine kinetisch gehemmte Dekomplexierung der Ligandkomplexe mit den (schweren) Lanthanidionen zurückgeführt werden. Umfangreiche spektroskopische Untersuchungen dieser Komplexe zusammen mit den Projektpartnern HZDR und KIT-INE lieferten einen wesentlichen Beitrag zur Strukturaufklärung der Lanthanidkomplexe mit SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP in wässriger Lösung. Der Ligand wurde in Zusammenarbeit mit der französischen CEA erfolgreich in einer kontinuierlichen Prozessdemonstration des AmSEL-Prozesses in Zentrifugalkontaktoren getestet. Dabei wurde eine gute Selektivität für Americium gegenüber Curium und den Lanthaniden erreicht.

Als CHON-Alternative zum schwefelhaltigen SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP wurde der hydrophile N-Donor-Ligand PrOH-BPTD vom KIT-INE entwickelt. In Zusammenarbeit mit dem FZJ-IFN-2 konnte dessen Eignung für die zukünftige Entwicklung eines CHON-kompatiblen AmSEL-Prozess gezeigt werden.<sup>[11]</sup>

## II. Teil II Eingehende Darstellung

### II.1 Motivation und Aufgabenstellung

Das Gesamtziel des Projektes "Spektroskopische Charakterisierung von *f*-Element-Komplexen mit soft donor-Liganden (*f*-Char)" war es, das Verständnis der Koordinationschemie der Actinid- und Lanthanidionen mit sogenannten soft donor-Liganden zu vertiefen. Dabei wurden insbesondere die subtilen Unterschiede der Wechselwirkung dieser Liganden mit den chemisch ähnlichen Actinid- bzw. Lanthanidionen weitergehend charakterisiert und quantifiziert. Ein weiterer wesentlicher Aspekt des Projektes war die Ausbildung und Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses im Bereich der Nuklearen Sicherheitsforschung und der Nuklearchemie im Allgemeinen sowie in Themen der Actinidenchemie im Besonderen. Das Projekt hat so einen wichtigen Beitrag zum Aufbau, der Weiterentwicklung und dem Erhalt der wissenschaftlich-technischen Kompetenz in der Nuklearen Sicherheitsforschung geleistet.

Entsprechend war das Arbeitsprogramm in folgende vier Arbeitspakete (AP) aufgeteilt:

- AP1: Förderung und Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses
- AP2: Entwicklung, Synthese und Charakterisierung neuer Liganden
- AP3: Synthese und Charakterisierung von Actinid- und Lanthanidkomplexen in Lösung und im Festkörper
- AP4: Studien in Hinblick auf potentielle Anwendungen (Abtrennung von Actiniden, Dekontamination, Conditioning, Recycling von Seltenen Erden, Katalyse)

Das Projekt umfasste vier Universitätslehrstühle am KIT-AOC, der Universität Heidelberg und der FAU Erlangen, sowie drei Institute an Großforschungszentren KIT-INE, FZJ-IEK-6 (jetzt IFN-2) und HZDR-IRE. Die Partner legen unterschiedliche Schwerpunkte in den Bereichen Ligandsynthese, Koordinationschemie, spektroskopischen Untersuchungen und Extraktionschemie, wobei alle Partner gleichermaßen zum Kompetenzerhalt beitragen. Am FZJ-IFN-2 wurden die von den Projektpartnern in AP2 synthetisierten Liganden auf ihre Extraktionseigenschaften hin untersucht. Zur weiteren Strukturaufklärung wurde ein UV/Vis-NIR-Spektrometer genutzt. Weitere komplementäre Methoden, die am FZJ-IFN-2 nicht verfügbar waren (z.B. zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie, Magnetresonanzspektroskopie), wurden in Kooperation mit den Projektpartnern (HZDR, KIT-INE) verwendet. Darüber hinaus konnte am FZJ-IFN-2 eine 16-stufige Zentrifugalkontaktoranlage genutzt werden, mit der die technische Eignung von Prozessen für die Actiniden/Lanthaniden- bzw. Americium/Curium-Trennung mit simulierten PUREX-Raffinatlösungen demonstriert werden kann.

### II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

International werden Arbeiten zur selektiven Komplexbildung von Actinidionen mit *soft donor*-Liganden durchgeführt, insbesondere vor dem Hintergrund ihrer Abtrennung aus bestrahlten Kernbrennstoffen. Dazu werden sowohl im Rahmen von EURATOM-Projekten als auch in außereuropäischen nationalen Programmen schwerpunktmäßig anwendungsorientierte Arbeiten durchgeführt. Dabei hält das grundlegende chemische Prozessverständnis mit dem in diesen Projekten erzielten anwendungsorientierten technischen Fortschritt nicht Schritt.<sup>[1]</sup> Zwar werden von einer Reihe von internationalen Arbeitsgruppen grundlegende Arbeiten zur Koordinationschemie von Actinid- und Lanthanidionen mit *soft donor*-Liganden durchgeführt. Systematische vergleichende Untersuchungen wurden jedoch zu einem wesentlichen Umfang von den Antragstellern durchgeführt.

Bisherige Arbeiten der Antragsteller wurden in den Vorläuferprojekten 02NUK012 und 02NUK020, im Rahmen der FuE-Programme der beteiligten Partner sowie in diversen EU-Projekten (NEWPART, PARTNEW, EUROPART, ACSEPT, ACTINET-13, EURACT-NMR, TALISMAN, SACSESS, GENIORS, PATRICIA) durchgeführt. Ursprünglich ausgehend von Arbeiten zur Entwicklung von Abtrennprozessen für Minore Actinide (insbesondere Americium und Curium),<sup>[2-6]</sup> hat sich der Fokus der Arbeiten, auch angesichts des deutschen Atomausstiegs, kontinuierlich hin zur Durchführung von grundlagenorientierten Arbeiten verschoben.<sup>[1]</sup> Dabei standen Fragen zur Wechselwirkung von Actinid- und Lanthanidionen

mit verschiedenen organischen Liganden, insbesondere Stickstoff-Donor-Liganden, im Mittelpunkt. Ausgehend von den am KIT-INE für die Abtrennung dreiwertiger Actiniden entwickelten und optimierten<sup>[12]</sup> alkylierten 2,6-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridinen (BTP, Abbildung 1, links) sowie den an der University of Reading (UK) entwickelten<sup>[13-14]</sup> 6,6'-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)bipyridinen (BTBP, Abbildung 1) wurden umfangreiche Arbeiten zu Struktur-Wirkungs-Beziehungen bei der Komplexierung von Actinid- und Lanthanidionen mit selektiven Komplexbildnern durchgeführt. Dazu wurden, ausgehend von der BT(B)P-Grundstruktur, eine Vielzahl neuer Liganden synthetisiert und hinsichtlich ihre Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften charakterisiert.<sup>[15-19]</sup> Es konnte eine deutliche Korrelation der Extraktions- mit den Komplexierungseigenschaften der untersuchten Liganden nachgewiesen werden. Auch konnte gezeigt werden, dass eine in Extraktionsexperimenten gefundene Selektivität im Wesentlichen auf Unterschieden in der Thermodynamik der Komplexierung beruht. Diese Unterschiede wiederum wurden auf unterschiedlich stark ausgeprägte kovalente Beiträge zu den Bindungen zwischen Metallion und Stickstoff-Donoratomen zurückgeführt.<sup>[7-8]</sup>

Ausgehend von dem EURATOM-Projekt ACSEPT wurden neue wasserlösliche BT(B)P-Liganden entwickelt<sup>[10, 20-21]</sup> und deren Komplexierungseigenschaften spektroskopisch untersucht.<sup>[18, 21-23]</sup> Diese können als Komplexbildner für die selektive Rückextraktion von Actinidionen aus organischen Phasen, welche mit Actinid- und Lanthanidionen beladen sind, eingesetzt werden. Entsprechende Prozesse zur Abtrennung von Americium und Curium<sup>[6, 24]</sup> bzw. zur gemeinsamen Abtrennung von Neptunium, Plutonium, Americium und Curium<sup>[25-26]</sup> wurden entwickelt und erfolgreich im Labormaßstab demonstriert.

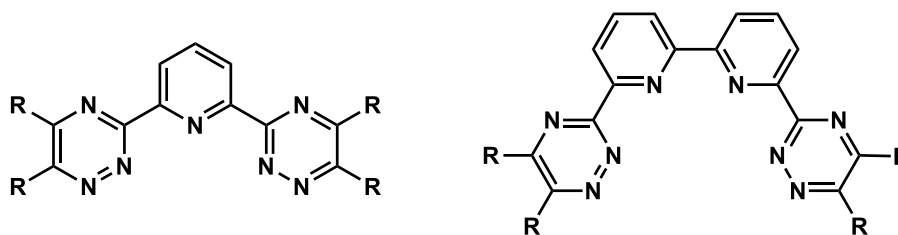


Abbildung 1: Bis-Triazinyl-Pyridin (BTP, links) und Bis-Triazinyl-Bipyridin (BTBP, rechts).

### II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Wie unter II.1 beschrieben, war das Projekt in vier Arbeitspakete unterteilt:

- AP1: Förderung und Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses
- AP2: Entwicklung, Synthese und Charakterisierung neuer Liganden
- AP3: Synthese und Charakterisierung von Actinid- und Lanthanidkomplexen in Lösung und im Festkörper
- AP4: Studien in Hinblick auf potentielle Anwendungen (Abtrennung von Actiniden, Dekontamination, Conditioning, Recycling von Seltenen Erden, Katalyse)

Die Arbeiten am FZJ-IFN-2 fokussierten auf AP1, AP3 und AP4. Über das Projekt wurde die Stelle eines Masterstudenten und späteren Doktoranden finanziert sowie dessen Teilnahme an verschiedenen Workshops und Konferenzen im Sinne der Nachwuchsförderung (AP1) ermöglicht. In AP3 wurden insbesondere absorptionsspektroskopische Untersuchungen (UV/Vis) zur Charakterisierung verschiedener Lanthanidkomplexe in Lösung durchgeführt. Hierfür wurden mit Projektmitteln u.a. neue Quarzglasküvetten sowie die Software HypSpec angeschafft. Mit dieser Software können aus UV/Vis-spektroskopischen Daten die Stöchiometrie der untersuchten Komplexe ermittelt sowie thermodynamische Stabilitätskonstanten bestimmt werden. Zudem wurden dem Doktoranden über dieses Projekt mehrere Forschungsaufenthalte bei den Projektpartnern HZDR und KIT-INE ermöglicht, bei denen im Rahmen von AP3 weitere Untersuchungen mittels Magnetresonanzspektroskopie (NMR) und zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) an verschiedenen Lanthanidkomplexen durchgeführt

wurden. In AP4 wurden die von den Projektpartnern KIT-AOC und KIT-INE in AP 2 synthetisierten Liganden hinsichtlich ihrer Eignung zur Actiniden/Lanthaniden-Trennung sowie zur Americium/Curium-Trennung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktionsstudien getestet. Darüber hinaus steht am FZJ-IFN-2 eine 16-stufige Zentrifugalkontaktoranlage zur Verfügung, mit der ausgehend von Extraktionsstudien der AmSEL-Abtrennprozess erstmalig im Labormaßstab demonstriert werden konnte.

## II.4 Erzielte Ergebnisse

### Arbeitspaket 1 – Förderung und Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses

Die Förderung und Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses wurde in dem durchgeführten Projekt eine wesentliche Rolle zuteil. So wurde durch das Projekt die Stelle eines Doktoranden am FZJ-IFN-2 finanziert. Bestandteil der Promotion war insbesondere der Umgang mit offener Radioaktivität (u.a. mit Alpha-Strahlern). Darüber hinaus ermöglichte die Förderung die Teilnahme des Doktoranden an verschiedenen nationalen wie internationalen Konferenzen und Workshops, bei denen er seine aktuellen Ergebnisse im Rahmen von Poster- und Vortragspräsentationen vorgestellt hat (siehe II.8):

- Nuclear Fuel Cycle: A Chemistry Conference (NFC3), 04.-05.05.2021, Online
- DECON 2021 Internationale Konferenz für nuklearen Rückbau und Entsorgung, Online
- 19th Radiochemical Conference (RadChem 2022), 15.-20.05.2022, Mariánské Lázně, Tschechische Republik
- Helmholtz Energy Young Scientists Workshop 2022 - Enabling cooperation and networks in energy, 30.-31.05.2022, Frankfurt-Maintal, Deutschland
- Actinides revisited 2022, 21.-23.09.2022, Dresden, Deutschland
- International Solvent Extraction Conference (ISEC 2022), 26.-30.09.2022, Göteborg, Schweden
- Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie 2022, Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V., 04.-06.10.2022, Bergisch Gladbach, Deutschland
- KERNthemen 2023 – Impulse. Kompetenzen. Projekte, 03.-04.05.2023, Dresden, Deutschland
- Nuclear Fuel Cycle: A Chemistry Conference (NFC3) – Second Edition, 15.-16.11.2023, Online
- FENABIUM II Spring School - The Chemistry of f-Elements, 27.02.-01.03.2024, Leipzig, Deutschland
- 6<sup>th</sup> International ATALANTE Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles (ATALANTE 2024), 01.-06.09.2024, Avignon, Frankreich

Während der Promotion erfolgte zusätzlich eine umfangreiche Ausbildung des Doktoranden u.a. zu den Themen wissenschaftliches Arbeiten, Selbstorganisation und Entrepreneurship durch die am FZJ ansässige Graduiertenschule HITEC (Helmholtz Interdisciplinary Doctoral Training in Energy and Climate Research). Im Rahmen des HITEC-Promotionsprogramms nahm der Doktorand auch an Exkursionen zum Endlager Morsleben, der Schachanlage Asse II und des niederländischen Zwischenlagers für radioaktive Abfälle teil. Im Anschluss an die Promotion strebt der Doktorand eine Anstellung in der kerntechnischen Industrie in Deutschland im Bereich Rückbau und nukleare Entsorgung an.

### Arbeitspaket 2 – Entwicklung, Synthese und Charakterisierung neuer Liganden

In Arbeitspaket 2 wurden neue *soft donor*-Liganden von den Projektpartnern KIT-AOC und KIT-INE synthetisiert und für Untersuchungen im Rahmen der Arbeitspakete 3 und 4 zur Verfügung gestellt. Die vom AK Breher und AK Roesky (beide KIT-AOC) zur Verfügung gestellten N-Donor-Liganden sind in Abbildung 2 bzw. Abbildung 3 dargestellt. Vom KIT-INE wurde neben dem bereits literaturbekannten hydrophilen N-Donor-Liganden SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP<sup>[10]</sup> (Abbildung 4, links) der CHON-kompatible Ligand PrOH-BPTD (Abbildung 4, rechts) zur Verfügung gestellt.

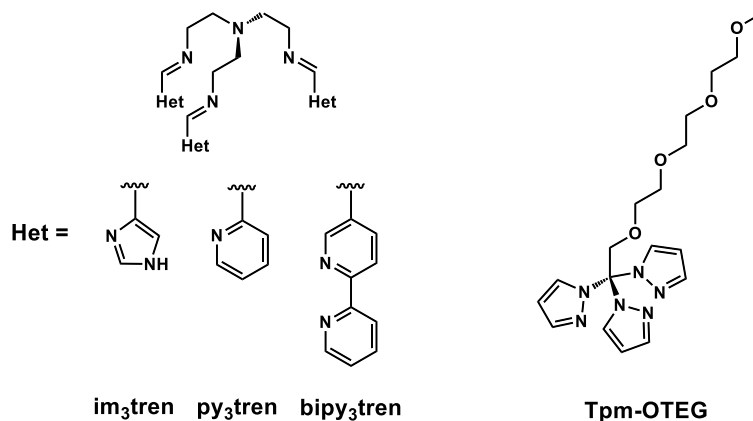


Abbildung 2: Molekülstrukturen der im AK Breher (KIT-AOC) synthetisierten Liganden.

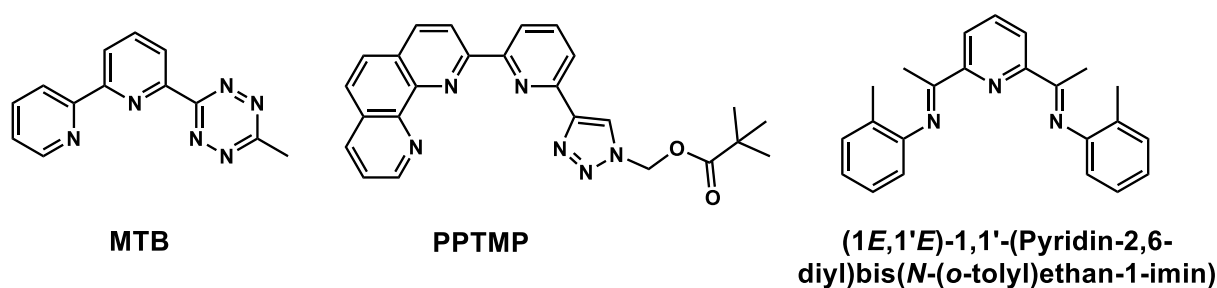


Abbildung 3: Molekülstrukturen der im AK Roesky (KIT-AOC) synthetisierten Liganden.

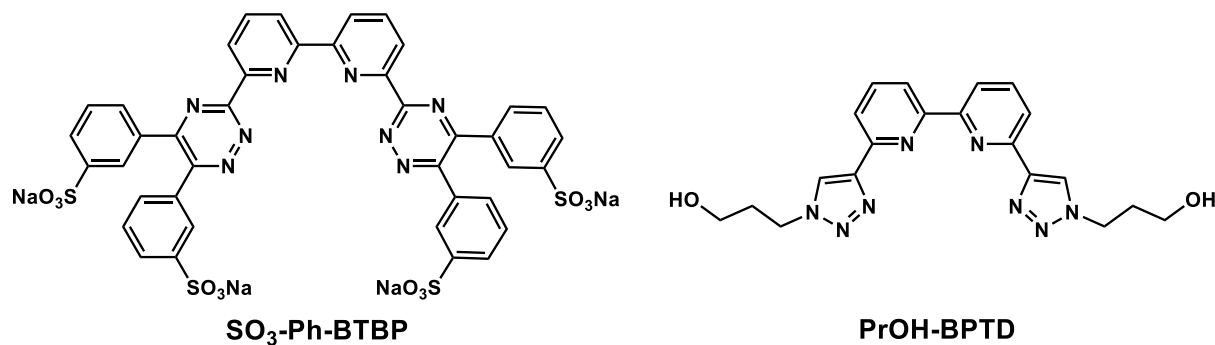


Abbildung 4: Molekülstrukturen der am KIT-INE synthetisierten Liganden.

### Arbeitspaket 3 – Synthese und Charakterisierung von Actinid- und Lanthanidkomplexen in Lösung und im Festkörper

*Charakterisierung verschiedener Lanthanidkomplexe mit Tetranatrium-3,3',3'',3'''-([2,2'-bipyridin]-6,6'-diyl)bis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat (SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP)*

In Anwesenheit des hydrophilen Komplexbildners SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP (Abbildung 4, links) zeigten Extraktionsstudien eine ungewöhnlich starke Unterdrückung der Extraktion der schweren Lanthanide (Gd-Lu) aus salpetersauren Lösungen >0,5 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>.<sup>[10]</sup> Die Autoren der Studie äußerten die Vermutung, dass dieses Verhalten auf eine starke Komplexbildung der schweren Lanthanide mit dem Komplexbildner SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP in einer anderen Form als der bisher bekannten 1:2-Komplexe (Metall:Ligand) zurückzuführen sei.<sup>[10, 23]</sup> Aus diesem Grund erfolgte in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern HZDR und KIT-

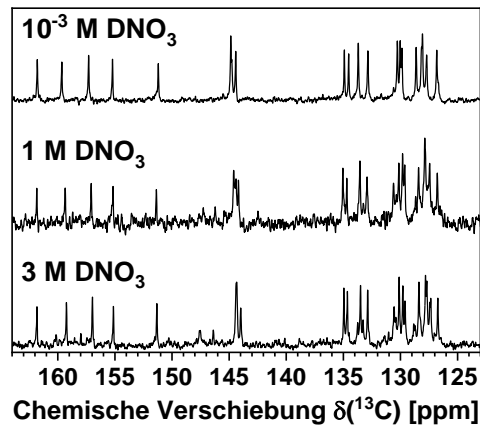


Abbildung 5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexbildung von  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  mit  $\text{Lu(III)}$  in  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $1 \text{ mol l}^{-1}$  und  $3 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{DNO}_3$ -Lösung inklusive 10 Vol.-%  $\text{MeOD}$ .<sup>[27]</sup>

INE eine Charakterisierung verschiedener Lanthanidkomplexe mit  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  in unterschiedlichen Salpetersäurelösungen ( $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $1 \text{ mol l}^{-1}$  und  $3 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ ) mittels spektroskopischer Methoden (UV/Vis, NMR, TRLFS).

Dabei konnte festgestellt werden, dass schwere Lanthanide wie  $\text{Tb}$  (via TRLFS),  $\text{Ho}$  (via UV/Vis) und  $\text{Lu}$  (via NMR) vom Liganden  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  in  $3 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ -Lösung komplexiert werden können, während dies für die leichten Lanthanide wie  $\text{Nd}$  (via NMR und UV/Vis) und  $\text{Eu}$  (via TRLFS) nicht oder nur sehr schwach möglich ist. Ein Vergleich von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zur Komplexbildung von  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  mit  $\text{Lu(III)}$  bei verschiedenen  $\text{DNO}_3$ -Konzentrationen (siehe Abbildung 5) zeigte, dass in allen Fällen dieselbe komplexierte  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Spezies vorliegen muss, mutmaßlich in einem 1:2-Komplex.<sup>[23]</sup>

Da in den NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei der Titration von  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  in eine  $\text{Lu(III)}$ -Lösung bei  $3 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{DNO}_3$  eine sehr langsame Komplexbildung beobachtet wurde, erfolgten weitere Untersuchungen hinsichtlich der Komplexbildungskinetik mittels UV/Vis-Spektroskopie. Dabei zeigte sich analog zu  $\text{Lu(III)}$  eine langsame Komplexbildung von  $\text{Ho(III)}$  mit dem Liganden in  $3 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ -Lösung (siehe Abbildung 6). Das Komplexbildungsgleichgewicht wurde nach ca. 180 min erreicht.

Weiterführende TRLFS-Untersuchungen mit  $\text{Eu}$  und  $\text{Tb}$  in Zusammenarbeit mit HZDR sollten Aufschluss über die Komplexstruktur mit  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  in salpetersaurer Lösung bringen. Dabei zeigte sich eine starke  $\text{Tb}$ -Lumineszenzlöschung (Quenching) bei Zugabe des Liganden (siehe Abbildung 7) und ein deutlich unterschiedliches Komplexbildungsverhalten bei geringer Säurekonzentration ( $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

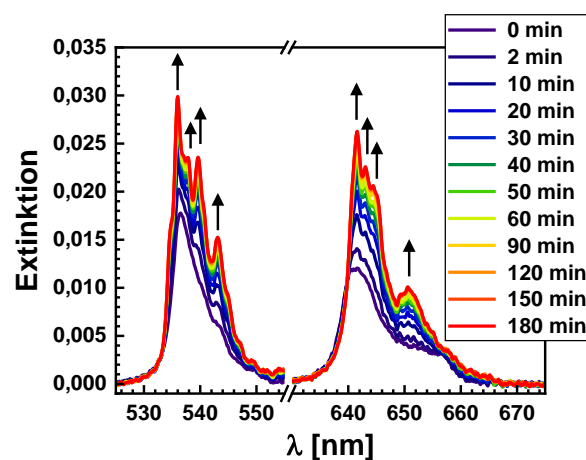


Abbildung 6: Veränderung im Absorptionsspektrum von  $4 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{Ho(III)}$  in  $3 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  nach Zugabe von  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  im Metall-zu-Ligand-Verhältnis 1:2 über einen Zeitraum von 180 min.

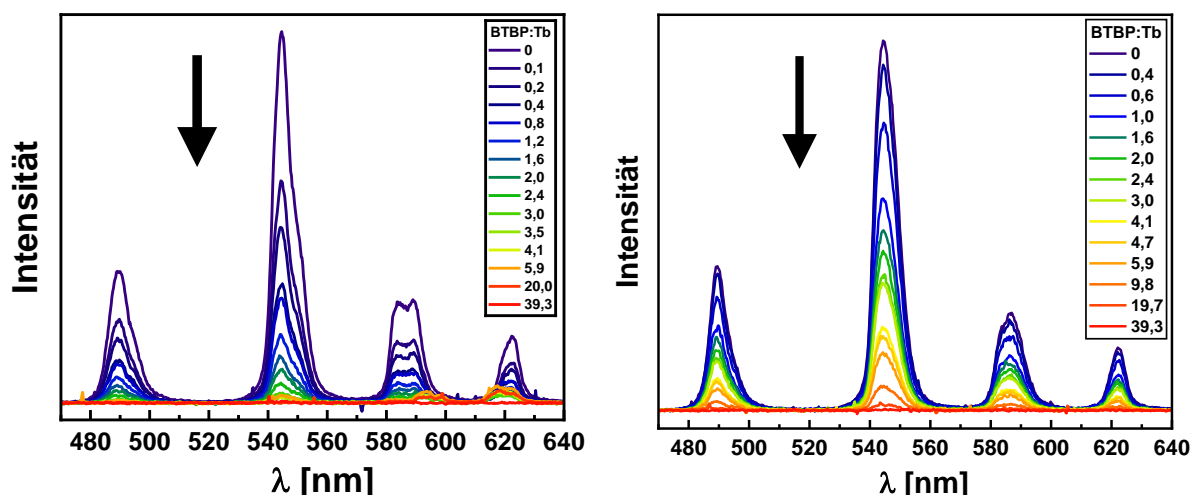


Abbildung 7: Emissionsspektren von  $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  Tb(III) für die Titration mit  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  in  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  (links) und  $3 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  (rechts).

$\text{HNO}_3$ ) und den prozessrelevanten Konzentrationen ( $1 \text{ mol l}^{-1}$  bzw.  $3 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ ). Dies wird sowohl anhand der unterschiedlichen Emissionsspektren (Abbildung 7) als auch aufgrund stark unterschiedlicher Lumineszenzlebensdauern deutlich.

Analog zum Tb zeigte sich auch für Eu ein unterschiedliches Komplexierungsverhalten bei geringer ( $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ ) und hoher Säurekonzentration ( $1 \text{ mol l}^{-1}$  bzw.  $3 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ ). Es wird vermutet, dass in beiden Fällen eine andere Metallkoordination vorliegt. Diese Vermutung wird von quantenchemischen Berechnungen des Projektpartners HZDR unterstützt. Dabei wurden Energiedifferenzen für die freie Enthalpie verschiedener optimierter Komplexstrukturen von Eu und Tb mit  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  berechnet und miteinander verglichen (siehe Tabelle 1). Daraus geht hervor, dass die neunfache Koordination am Metallion, bei der acht Bindungsstellen durch zwei Moleküle  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  sowie eine weitere Bindungsstelle mit einem Wasser- oder Nitrat-Molekül besetzt sind, gegenüber der achtfachen Koordination (ohne zusätzlich koordiniertes  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NO}_3^-$ ) energetisch bevorzugt wird. Es wird daher angenommen, dass bei geringer Säurekonzentration die mit  $\text{H}_2\text{O}$  neunfach-koordinierte Komplexspezies dominiert, während bei hoher Säurekonzentration die mit  $\text{NO}_3^-$  neunfach-koordinierte Komplexspezies zu einem signifikanten Anteil vorliegt.

Zudem zeigen die Berechnungen eine stärkere Komplexbildung von  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  mit Tb als mit Eu (Tabelle 1). Dies deckt sich mit UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen, bei denen über die Änderung im Absorptionsspektrum von  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  bei Metallzugabe Komplexbildungskonstanten unter Verwendung der Software HypSpec bestimmt wurden. Demnach steigt die Komplexierungsstärke von  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  mit abnehmenden Ionenradius von La bis Lu.

Tabelle 1: Berechnete Energiedifferenzen für die freie Enthalpie  $\Delta G$  verschiedener optimierter Komplexstrukturen von Eu und Tb mit  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ .

Metallkoordination	$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]		
	$\text{ML}_2\text{X} - \text{ML}_2 - \text{X}$		$\text{EuL}_2\text{X} - \text{TbL}_2\text{X} - \Delta M$
	Eu	Tb	Eu - Tb
X = -	0	0	-214,0
X = $\text{H}_2\text{O}$	-88,3	-251,5	-50,8
X = $\text{NO}_3^-$	-121,4	-249,8	-85,5

*Charakterisierung verschiedener Komplexe dreiwertiger Metallionen mit 6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (MTB) und (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP)*

Vom Projektpartner KIT-AOC (AK Roesky) wurden die im Arbeitspaket 2 synthetisierten Liganden MTB und PPTMP (Abbildung 3) zur Verfügung gestellt und ihre Actinid- und Lanthanidkomplexe in Nitrobenzol mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion charakterisiert. Die hierbei verwendete Methode der Steigungsanalyse ist ein effektives Werkzeug zur Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung der gebildeten Komplexe in organischen Verdünnungsmitteln.<sup>[28]</sup> So ergeben sich aus der Auftragung der Verteilungsverhältnisse (Verhältnis der Metallkonzentrationen in der organischen und wässrigen Phase) als Funktion der MTB-Konzentration Steigungen von ca. 1,0 für die Lanthanide und 1,2 für Am und Cm (siehe Abbildung 8). Dies deutet auf eine Komplexstöchiometrie von 1:1 (Metall:MTB) in der organischen Phase hin und deckt sich mit Kristallstrukturdaten für verschiedene Lanthanid-Komplexe mit MTB.<sup>[9]</sup> TRLFS-Daten für die Komplexbildung von Cm in 2-Propanol mit 50 Vol.-% Wasser ohne Zugabe von 2-Bromdekansäure, die in den Extraktionsversuchen eingesetzt wurde, zeigen hingegen die Bildung von 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexen mit MTB.<sup>[9]</sup> Diese Unterschiede werden auf die Nutzung verschiedener Verdünnungsmittel bei den verwendeten Methoden zurückgeführt, da diese einen entsprechenden Einfluss auf die Komplexspeziation in Lösung haben können.

Für den Liganden PPTMP zeigen TRLFS- und NMR-Daten des Projektpartners KIT-INE die Bildung von 1:1 und 1:2-Komplexen mit Lanthanid- und dreiwertigen Actinidionen. Aus der Steigungsanalyse für die Extraktion mit PPTMP in Nitrobenzol in Gegenwart von 2-Bromdekansäure ergeben sich Steigungen von 0,9 – 1,2 für die Lanthanide und Y sowie von 1,5 für Am und Cm (siehe Abbildung 9, links). Demnach bildet sich überwiegend der 1:1-Komplex mit den Lanthaniden und Y, während mutmaßlich eine Mischung aus 1:1- und 1:2-Komplex für Am und Cm vorliegt. Für die Extraktion mit PPTMP in Nitrobenzol ohne Zusatz von 2-Bromdekansäure, dafür aber mit Zugabe von LiNO<sub>3</sub> als Aussalzreagenz in der wässrigen Phase, ergeben sich ebenfalls Steigungen von 1,5 für Am und Cm (bei  $\leq 0,01 \text{ mol l}^{-1}$  PPTMP) und von 1,2 für die Lanthanide und Y (siehe Abbildung 9, rechts). Für  $> 0,01 \text{ mol l}^{-1}$  PPTMP steigen die Verteilungsverhältnisse für Am und Cm nur noch mit einer Steigung von 0,3 an. Es wird vermutet, dass sich hier in Abwesenheit von 2-Bromdekansäure Komplex-Dimere bilden, möglich durch eine zusätzliche Bindung an der Estergruppe des PPTMP-Moleküls (Abbildung 3). Diese Vermutung wird unterstützt durch TRLFS-Untersuchungen (KIT-INE) zur Komplexbildung von Cm mit PPTMP in Aceton mit 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O, bei denen sich neben der 1:1- und 1:2-Spezies eine weitere (dimere) Komplexspezies zeigte.

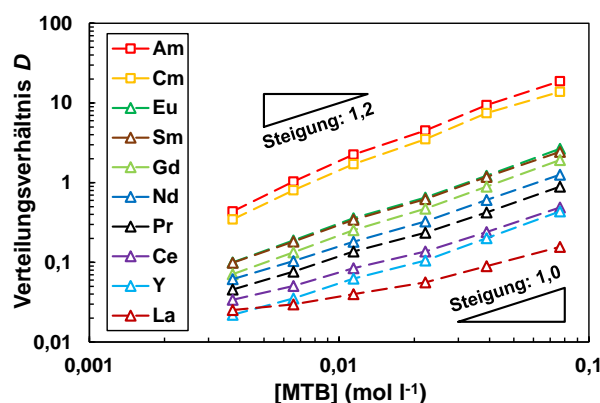


Abbildung 8: Verteilungsverhältnisse von La(III) bis Gd(III) (ohne Pm) sowie Y(III), Am(III) und Cm(III) als Funktion der Ligandkonzentration für die Extraktion mit MTB in Nitrobenzol inklusive  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$  2-Bromdekansäure bei  $\text{pH}_{\text{eq.}} = 3,1 \pm 0,1$ .<sup>[9]</sup>

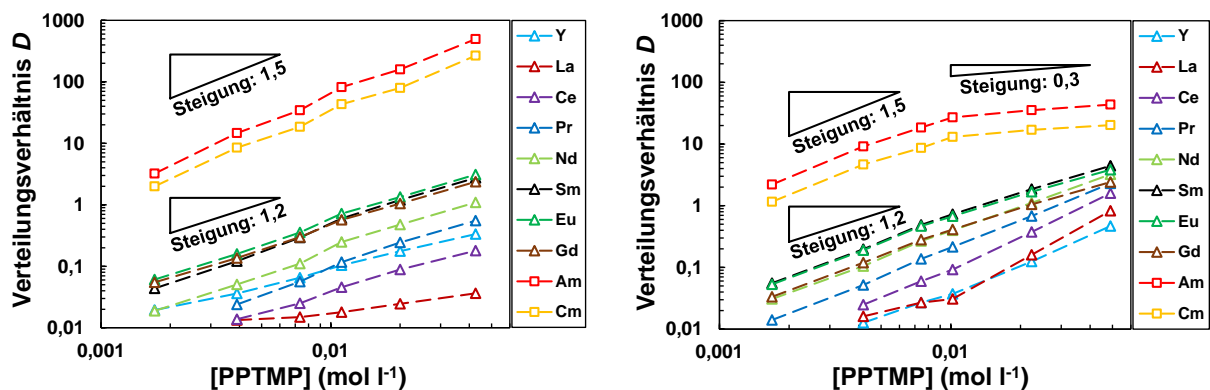


Abbildung 9: Verteilungsverhältnisse von La(III) bis Gd(III) (ohne Pm) sowie Y(III), Am(III) und Cm(III) als Funktion der Ligandkonzentration. Links: Extraktion mit PPTMP in Nitrobenzol inklusive 0,5 mol l<sup>-1</sup> 2-Bromdekansäure bei pH<sub>eq</sub> = 1,95 ± 0,05. Rechts: Extraktion mit PPTMP in Nitrobenzol aus 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 1 mol l<sup>-1</sup> LiNO<sub>3</sub>.

#### Arbeitspaket 4 – Studien in Hinblick auf potentielle Anwendungen

##### Eignungsversuche (Screening) mit neuen Liganden

Vom Projektpartner KIT-AOC (AK Breher und AK Roesky) wurden neue N-Donor-Liganden (siehe Arbeitspaket 2) zur Verfügung gestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften zur Actiniden/Lanthaniden-Trennung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion getestet. Neben den bereits in Arbeitspaket 3 beschriebenen Liganden MTB und PPTMP (Abbildung 3) wurden die tripodalen Extraktionsliganden im<sub>3</sub>tren, py<sub>3</sub>tren, bipy<sub>3</sub>tren und Tpm-OTEG (Abbildung 2) sowie der Ligand (1*E*,1'*E*)-1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(*N*-(*o*-tolyl)ethan-1-imin) (Abbildung 3) hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Extraktion von dreiwertigen Lanthanid- und Actinidionen aus salpetersauren Lösungen in verschiedene Verdünnungsmittel getestet. In allen Fällen konnte keine signifikante Metall-Extraktion in die organische Phase beobachtet werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Projektpartners KIT-AOC zeigten die Hydrolyse der tripodalen N-Donor-Liganden (Abbildung 2) in Kontakt mit Salpetersäure. Selbiges Verhalten wird für den Liganden (1*E*,1'*E*)-1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(*N*-(*o*-tolyl)ethan-1-imin) (Abbildung 3) aufgrund der Hydrolyseempfindlichen Imin-Struktur im Molekül angenommen. Dementsprechend erwiesen sich diese Liganden als ungeeignet für weitere Extraktionsversuche.

##### Extraktionsstudien mit 6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (MTB)

Für den Extraktionsliganden MTB (Abbildung 3) konnte eine signifikante Extraktion dreiwertiger Metallionen in verschiedene organische Verdünnungsmittel in Anwesenheit von 2-Bromdekansäure als lipophiler Anionenquelle aus salpetersauren Lösungen <10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> erreicht werden (siehe Abbildung 10). Sinkende Verteilungsverhältnisse bei steigender Säurekonzentration sind typisch für einen Kationen-Austauschmechanismus (Gleichung 1), bei dem dreiwertige Metallionen in Anwesenheit einer lipophilen Anionen-Quelle (HA) im Austausch von drei Protonen in die organische Phase extrahiert werden:<sup>[29]</sup>



Dementsprechend wären Steigungen von -3 zu erwarten. Hiervon abweichend erhaltene Steigungen von -2,4 (siehe Abbildung 10, links) können auf Abweichungen vom Extraktionsmechanismus hindeuten, z.B. durch Protonierung des Liganden.<sup>[9]</sup> Interessanterweise nehmen die Verteilungsverhältnisse in der Reihenfolge *tert*-Butylbenzol > Toluol > Nitrobenzol ab (Abbildung 10), obwohl die Löslichkeit von MTB in den verwendeten Verdünnungsmitteln mit zunehmender Polarität in der Reihenfolge *tert*-Butylbenzol < Toluol < Nitrobenzol steigt. Dies kann auf eine verminderte synergistische Komplexbildung zwischen Metall, MTB und den 2-Bromdekanoat-Anionen bei Verwendung von polaren Verdünnungsmitteln zurückgeführt werden, welche die bessere Löslichkeit von MTB in diesen Verdünnungsmitteln übertrifft.<sup>[9]</sup>

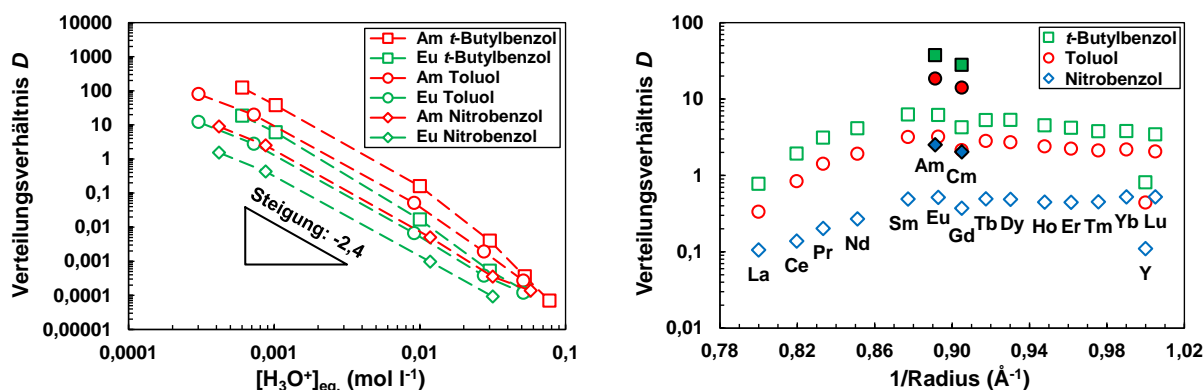


Abbildung 10: Verteilungsverhältnisse der Ln(III) (ohne Pm), Y(III), Am(III) und Cm(III) als Funktion der Säurekonzentration (links) und als Funktion des inversen Ionenradius<sup>[30-32]</sup> bei  $pH_{eq.} = 3,0 \pm 0,1$  (rechts) für die Extraktion mit 6,8 mmol l<sup>-1</sup> MTB in *tert*-Butylbenzol ( $\square$ ), mit 10 mmol l<sup>-1</sup> MTB in Toluol ( $\circ$ ) und mit 10 mmol l<sup>-1</sup> MTB in Nitrobenzol ( $\diamond$ ); alle organischen Phasen inklusive 0,5 mol l<sup>-1</sup> 2-Bromdekansäure.<sup>[9]</sup>

Insgesamt offenbart MTB nur eine geringe Selektivität hinsichtlich der Actiniden/Lanthaniden-Trennung (z.B. max.  $SF_{Am/Eu} = 8,3$  in *tert*-Butylbenzol). Dies ist vergleichbar mit anderen 1,2,4,5-Tetrazin-Liganden wie *n*Pr-Tetrazin ( $SF_{Am/Eu} = 9$ )<sup>[33]</sup>, aber deutlich niedriger im Vergleich zu Bistriazinylpyridin-Liganden wie *n*Pr-BTP ( $SF_{Am/Eu} > 100$ )<sup>[12]</sup>. Darüber hinaus zeigt sich für MTB keine erhöhte Selektivität hinsichtlich der Americium/Curium-Trennung ( $SF_{Am/Cm} = 1,4$ ). Auch hinsichtlich der Lanthaniden-Intragruppentrennung zeigt sich für MTB nur eine geringe Selektivität, da die Verteilungsverhältnisse der Lanthanide (La-Lu) innerhalb einer Größenordnung liegen (siehe Abbildung 10, rechts). Damit zeigt sich der Ligand als wenig geeignet für die Trennung dreiwertiger *f*-Elementionen. Die Ursache der im Vergleich geringen Selektivität des Liganden wurde in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern HZDR, KIT-AOC, KIT-INE und Uni HD in einer umfangreichen spektroskopischen und quantenchemischen Studie beleuchtet und die Ergebnisse in einer gemeinsamen Publikation veröffentlicht.<sup>[9]</sup>

#### Extraktionsstudien mit (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP)

Mit dem asymmetrischen N-Donor-Liganden PPTMP (Abbildung 3) konnte keine Extraktion dreiwertiger Metallionen aus salpetersaurer Lösung im Bereich  $10^{-4} - 3$  mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> beobachtet werden. Analog zu MTB konnte jedoch durch Zugabe von 2-Bromdekansäure eine signifikante Metallextraktion mit PPTMP aus salpetersauren Lösungen  $< 3 \times 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> in verschiedene organische Verdünnungsmittel erreicht werden (siehe Abbildung 11). Steigungen von -2,9 zeigen, dass es sich hierbei um einen Kationen-Austauschmechanismus handelt (Gleichung 1). Während die Wahl des Verdünnungsmittels nur einen geringen Einfluss auf die Extraktion von Am und Cm erkennen lässt, zeigen sich die Verteilungsverhältnisse für die Lanthanide in Nitrobenzol um einen Faktor  $\geq 2$  niedriger im Vergleich zu *n*-Dodecan und *tert*-Butylbenzol. Die Komplexierung der Lanthanide mit PPTMP ist in Nitrobenzol schwächer als in den unpolaren Verdünnungsmitteln *tert*-Butylbenzol und *n*-Dodecan. Folglich ergibt sich dadurch eine größere Trennung der dreiwertigen Actinide von den Lanthaniden mit z.B.  $SF_{Am/Eu} = 120$  in Nitrobenzol im Gegensatz zu  $SF_{Am/Eu} = 30$  in *tert*-Butylbenzol und *n*-Dodecan. Zudem zeigt PPTMP eine etwas stärkere Affinität zur Komplexierung von Am gegenüber Cm, wobei der Am/Cm-Abtrennfaktor in Nitrobenzol mit  $SF_{Am/Cm} = 1,8$  etwas höher ist als in *tert*-Butylbenzol und *n*-Dodecan ( $SF_{Am/Cm} = 1,5$ ).

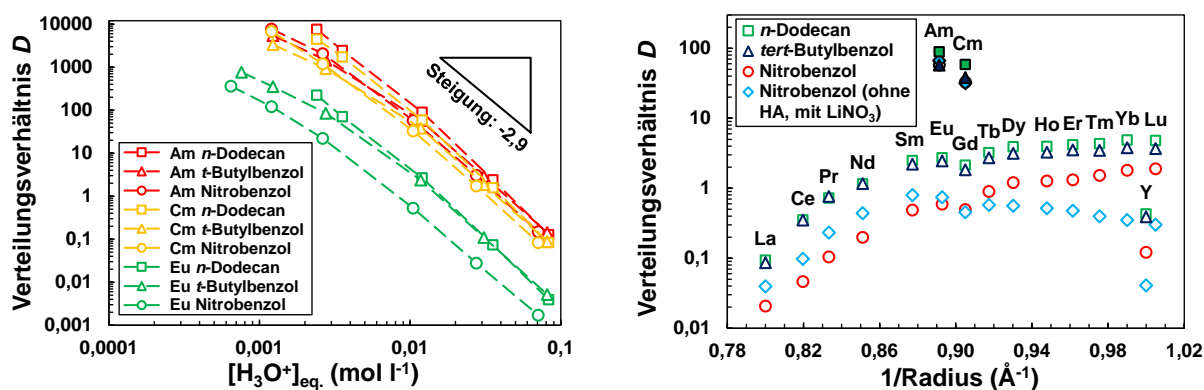
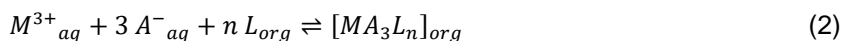


Abbildung 11: Links: Verteilungsverhältnisse von <sup>241</sup>Am(III), <sup>244</sup>Cm(III) und <sup>152</sup>Eu(III) als Funktion der Säurekonzentration für die Extraktion mit 10 mmol l<sup>-1</sup> PPTMP in *n*-Dodecan (□), in *tert*-Butylbenzol (Δ) und in Nitrobenzol (○), jeweils mit 0,5 mol l<sup>-1</sup> 2-Bromdekansäure. Rechts: Verteilungsverhältnisse der Ln(III) (ohne Pm, inklusive Y, offene Symbole) sowie <sup>241</sup>Am(III) und <sup>244</sup>Cm(III) (geschlossene Symbole) als Funktion des inversen Ionenradius<sup>[30-32]</sup> für die Extraktion mit 10 mmol l<sup>-1</sup> PPTMP mit Zugabe von 0,5 mol l<sup>-1</sup> 2-Bromdekansäure in *n*-Dodecan (□), in *tert*-Butylbenzol (Δ) und in Nitrobenzol (○), jeweils bei pH<sub>eq.</sub> = 2,0 ± 0,1, sowie für die Extraktion mit 10 mmol l<sup>-1</sup> PPTMP ohne 2-Bromdekansäure inklusive 0,5 mol l<sup>-1</sup> LiNO<sub>3</sub> in Nitrobenzol (◇) bei pH<sub>eq.</sub> = 3,9 ± 0,1.

Wie in Arbeitspaket 3 bereits dargestellt, kann eine signifikante Metalextraktion aus verdünnter salpetersaurer Lösung (10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>) in Nitrobenzol auch ohne Zugabe einer lipophilen Anionenquelle, dafür aber mit Zusatz von LiNO<sub>3</sub> als Aussalzreagenz in der wässrigen Phase, erreicht werden (siehe Abbildung 9, rechts). Anders als beim Kationenaustauschmechanismus erfolgt in diesem Fall die Extraktion der dreiwertigen Metallionen durch Koextraktion von Nitrationen (A<sup>-</sup>) zum Ladungsausgleich gemäß Gleichung 2:<sup>[14]</sup>



Aufgrund mangelnder Löslichkeit des Liganden in unpolaren Lösemitteln wie *tert*-Butylbenzol oder *n*-Dodecan in Abwesenheit von 2-Bromdekansäure konnte dieser Mechanismus lediglich in Nitrobenzol getestet werden. Dabei zeigten sich geringfügig höhere Selektivitäten hinsichtlich der Actiniden/Lanthaniden-Trennung ( $SF_{Am/Eu} = 140$ ) und der Americium/Curium-Trennung ( $SF_{Am/Cm} = 2,0$ ) im Vergleich zur Extraktion in Nitrobenzol mit 2-Bromdekansäure. Insgesamt sind die ermittelten Selektivitäten für PPTMP vergleichbar mit anderen tetradentaten N-Donor-Liganden.<sup>[13-14, 34]</sup> Da eine Extraktion aus konzentrierteren HNO<sub>3</sub>-Lösungen, wie sie bei der nuklearen Wiederaufbereitung verwendet werden, nicht möglich ist, ist PPTMP jedoch für die Actiniden/Lanthaniden-Abtrennung weniger geeignet.

Innerhalb der Lanthanidenserie zeigt sich für die Extraktion mit PPTMP bei Zugabe von 2-Bromdekansäure in verschiedenen Verdünnungsmitteln ein Anstieg der Verteilungsverhältnisse mit abnehmenden Ionenradius (Abbildung 11, rechts). Maximale Verteilungsverhältnisse werden dabei für Yb in *n*-Dodecan und *tert*-Butylbenzol sowie für Lu in Nitrobenzol erreicht. Bei der Extraktion mit PPTMP ohne 2-Bromdekansäure in Nitrobenzol, dafür mit Zugabe von LiNO<sub>3</sub>, zeigt sich ebenfalls ein starker Anstieg bei den größeren Lanthaniden von La bis Sm. Anschließend sinken die Verteilungsverhältnisse wieder mit abnehmenden Ionenradius hin zu Lu (Abbildung 11, rechts). Offensichtlich passt Sm<sup>3+</sup> am besten in die Bindungstasche des PPTMP, weshalb es ohne Zugabe von 2-Bromdekansäure am stärksten komplexiert wird. Interessanterweise führt die Anwesenheit von 2-Bromdekansäure dazu, dass die kleineren Lanthanidionen stärker mit PPTMP komplexiert werden. Da durch Steigungsanalyse die Bildung von 1:1-Komplexen erwartet wird (Abbildung 9, links), könnte die stärkere Komplexbildung der kleineren Lanthanidionen in der direkten Koordination von 2-Bromdekanoat-Anionen am Metallion begründet sein, wie bereits für Metallkomplexe mit anderen N-Donor-Liganden beobachtet werden konnte.<sup>[35-36]</sup>

Extraktionsstudien mit Tetranatrium-3,3',3'',3'''-[2,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat ( $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ )

Der im Rahmen des EU-Projekts SACSESS entwickelte Americium-selektive (AmSEL-)Prozess nutzt den hydrophilen Komplexbildner  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  (Abbildung 4, links), um Am(III) aus einer zuvor durch TODGA (Abbildung 12, links) mit dreiwertigen Actinid- und Lanthanidionen beladenen organischen Phase selektiv zurück zu extrahieren und so von Cm(III) und den Ln(III) zu trennen.<sup>[10]</sup> Die mono- und di-methylierten Derivate Me-TODGA und Me<sub>2</sub>-TODGA (Abbildung 12) zeigen eine Verschiebung der stärksten Extraktion der Lanthanide hin zu den mittleren Lanthaniden im Vergleich zu TODGA<sup>[28]</sup> und wurden deshalb hinsichtlich einer potentiellen Verbesserung des AmSEL-Prozesses getestet.

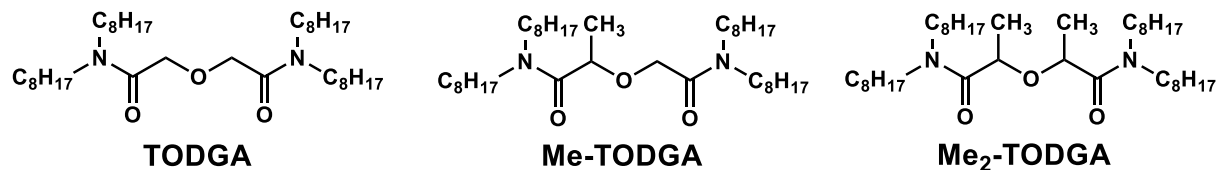


Abbildung 12: Molekülstrukturen von TODGA, Me-TODGA und Me<sub>2</sub>-TODGA.

Wie in Abbildung 13 dargestellt, ergeben sich die höchsten Verteilungsverhältnisse für die Extraktion mit TODGA in Kombination mit  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ . Die Verteilungsverhältnisse sinken in der Reihenfolge TODGA > Me-TODGA > Me<sub>2</sub>-TODGA, wie bereits für die Extraktion mit diesen Liganden ohne Zusatz von  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  bekannt.<sup>[28]</sup>

Durch die Zugabe von  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  in die wässrige Phase kommt es in allen drei Fällen zu einer Erhöhung der Selektivität der leichten Ln(III) (La-Gd) gegenüber den An(III) sowie der Cm(III)/Am(III)-Selektivität (Abbildung 13). Insgesamt sinken die Eu/Am- und Cm/Am-Abtrennfaktoren in der Reihenfolge TODGA > Me-TODGA > Me<sub>2</sub>-TODGA.<sup>[27]</sup> Für die schweren Ln(III) (Tb-Lu) sowie Y(III) zeigt sich hingegen ein Absinken der Verteilungsverhältnisse (Abbildung 13), welches zuvor auch von Wagner et al. für die Extraktion mit TODGA und  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  beschrieben wurde.<sup>[10]</sup> Dies lässt sich auf eine langsame Kinetik für die Extraktion der schweren Ln und Y zurückführen, wie im weiteren Verlauf diskutiert wird. Insgesamt ergibt sich aufgrund der geringeren Selektivitäten von Me-TODGA und Me<sub>2</sub>-TODGA im Vergleich zu TODGA in Kombination mit  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  keine Verbesserung des AmSEL-Prozesses.

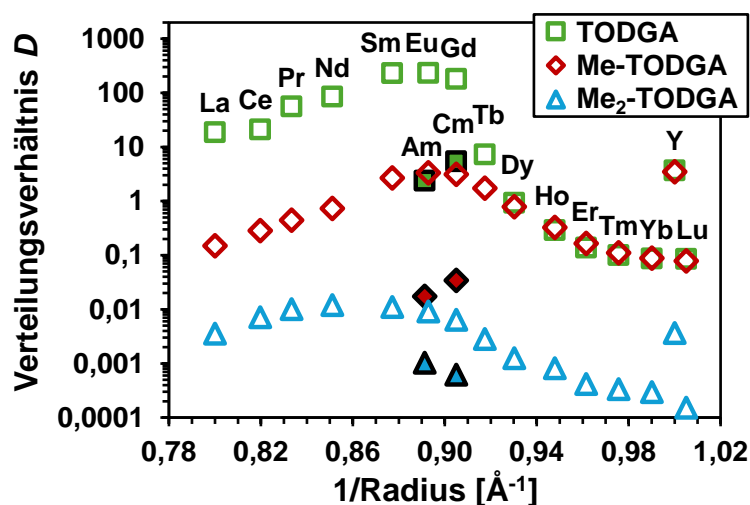


Abbildung 13: Verteilungsverhältnisse der Ln(III) (ohne Pm, inklusive Y, offene Symbole) sowie <sup>241</sup>Am(III) und <sup>244</sup>Cm(III) (geschlossene Symbole) als Funktion des inversen Ionenradius<sup>[30-32]</sup> für die Extraktion mit 0,2 mol l<sup>-1</sup> TODGA (□), Me-TODGA (◇) und Me<sub>2</sub>-TODGA (Δ) in *n*-Dodecan aus 1 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 10 mmol l<sup>-1</sup>  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ , Schütteldauer: 15 min.<sup>[27]</sup>

Um die langsame Kinetik der Komplexierung der schweren Lanthanidionen mit  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  näher zu untersuchen, wurden Kinetikstudien für die Rückextraktion dreiwertiger Metallionen aus einer beladenen organischen TODGA-Phase in  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -haltige Salpetersäurelösungen bei  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$  und  $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$  durchgeführt. Dabei konnte in beiden Fällen keine Rückextraktion der schweren Lanthanidionen (Verteilungsverhältnisse  $D > 100$ ) beobachtet werden. Offensichtlich ist die Komplexierung dieser Metallionen mit TODGA bei Verwendung von  $0,7 \text{ mol l}^{-1}$  bzw.  $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$  stärker als die Komplexierung mit  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ . Aus diesem Grund wurden weitere Kinetikuntersuchungen für die (umgekehrte) Extraktion in die organische Phase aus einer  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -haltigen Salpetersäurelösung heraus durchgeführt. Dabei zeigte sich die Extraktion der schweren Ln (Tb-Lu) und Y aus einer  $0,7 \text{ mol l}^{-1}$  bzw.  $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung in Anwesenheit von  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  stark unterdrückt, erkennbar an den langsam ansteigenden Verteilungsverhältnisse über eine Extraktionszeit von 8 h (siehe Abbildung 14). Interessanterweise ist die Unterdrückung der Extraktion in  $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$  stärker ausgeprägt als in  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ , erkennbar am flacheren Anstieg der Verteilungsverhältnisse. Dies überrascht, da höhere Verteilungsverhältnisse für die Extraktion mit TODGA aus  $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung (ohne  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ ) im Vergleich zu  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$  zu erwarten wären.<sup>[37]</sup> Da die Extraktion mit TODGA üblicherweise schnell ist ( $< 15 \text{ min}$ )<sup>[28]</sup>, wird diese Unterdrückung in einer kinetisch gehemmten Dekomplexierung der  $[\text{Ln}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]$ -Komplexe in der wässrigen Phase vermutet.

Analog zu den in Abbildung 14 gezeigten Ansätzen wurde die Kinetik für die Extraktion der schweren Ln und Y für die Extraktion aus einer  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -haltigen  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung inklusive  $2,3 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiNO}_3$  untersucht. Im Vergleich zur Extraktion aus  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung (Abbildung 14, links) zeigte sich die Extraktion der schweren Ln (Tb – Lu) und Y stärker unterdrückt, vergleichbar mit den Daten für die Extraktion in  $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung (Abbildung 14, rechts).

Um die Ansätze miteinander vergleichen zu können, wurden Verteilungsverhältnisse der Ln und Y im Gleichgewicht durch Rührexperimente ermittelt (siehe Abbildung 15). Das Gleichgewicht wurde innerhalb einer Rührzeit von 7 Tagen erreicht. Dabei sind die Verteilungsverhältnisse der Ln und Y für die Extraktionen aus  $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung und  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung inklusive  $2,3 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiNO}_3$  im Gleichgewicht höher als für die Extraktion aus  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung (Abbildung 15), wie für die Extraktion mit TODGA ohne  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$  zu erwarten wäre.<sup>[37]</sup> Damit konnte nachgewiesen werden, dass die unterdrückte Extraktion und damit die mutmaßlich kinetisch gehemmte Dekomplexierung der  $[\text{Ln}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]$ -Komplexe in  $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung bzw.  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung inklusive  $2,3 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiNO}_3$  stärker ausgeprägt ist als in  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung. Der genaue Dekomplexierungsmechanismus und insbesondere die Rolle des Nitrat-Anions hierbei ist noch nicht genau verstanden und bedarf weiterer Untersuchungen.

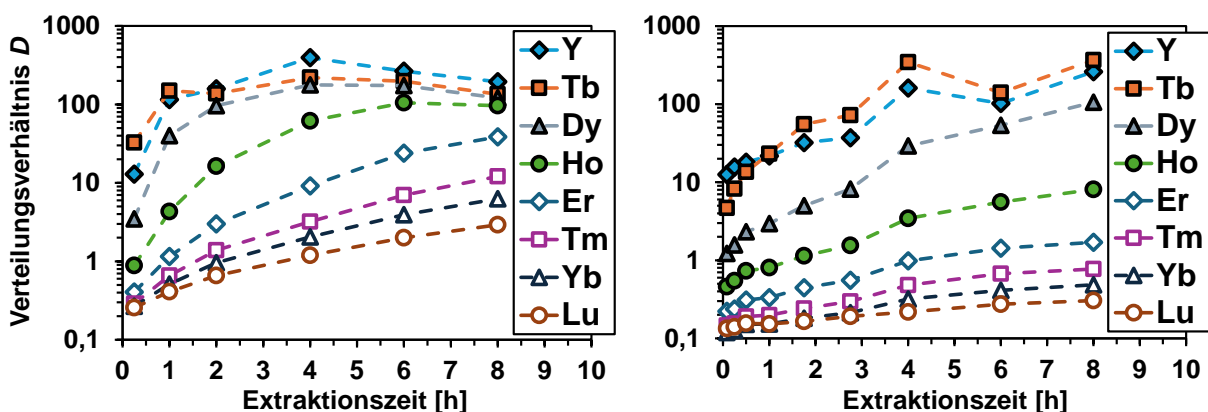


Abbildung 14: Verteilungsverhältnisse verschiedener Ln(III) (Tb-Lu) sowie Y(III) als Funktion der Extraktionszeit für die Extraktion mit  $0,2 \text{ mol l}^{-1} \text{ TODGA}$  in  $5 \text{ Vol.-% } n\text{-Octanol/Isane IP175}$  (präequilibriert mit  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung (links) und  $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Lösung (rechts)) aus  $0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Lösung in  $0,7 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$  (links) und  $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$  (rechts). Schütteln bei  $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  mit  $2500 \text{ rpm}$ .<sup>[27]</sup>

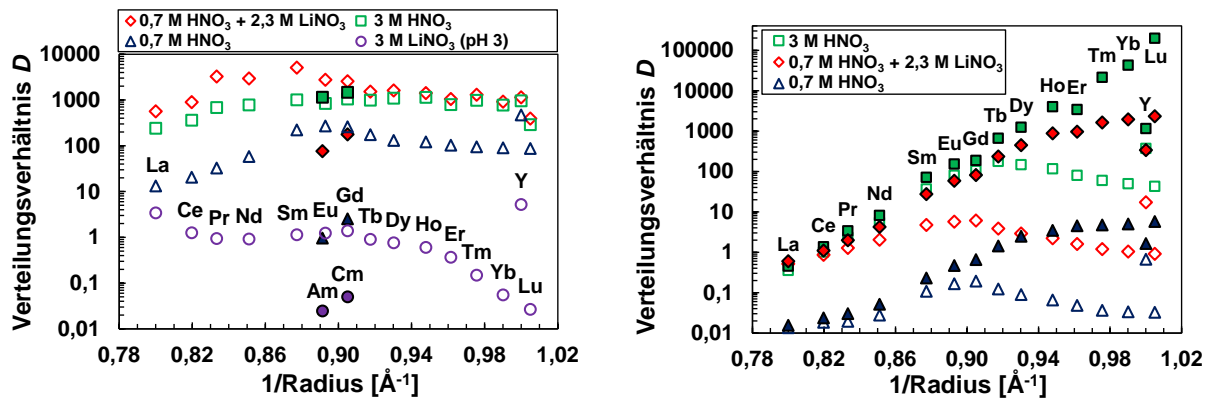


Abbildung 15: Links: Verteilungsverhältnisse der Ln(III) (ohne Pm) und Y(III) (offene Symbole) sowie Am(III) und Cm(III) (geschlossene Symbole) für die Extraktion mit 0,2 mol l<sup>-1</sup> TODGA in 5 Vol.-% *n*-Octanol/Isane IP175 aus 3 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung (□), aus 0,7 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 2,3 mol l<sup>-1</sup> LiNO<sub>3</sub> (◇), aus 0,7 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung (Δ) und aus 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 3 mol l<sup>-1</sup> LiNO<sub>3</sub> (○), jeweils mit 0,01 mol l<sup>-1</sup> SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP nach einer Rührzeit von 7 d. Rechts: Verteilungsverhältnisse der Ln(III) (ohne Pm) und Y(III) für die Extraktion mit 0,01 mol l<sup>-1</sup> TODGA in 5 Vol.-% *n*-Octanol/Isane IP175 aus 3 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung (□), aus 0,7 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 2,3 mol l<sup>-1</sup> LiNO<sub>3</sub> (◇) und aus 0,7 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung (Δ), jeweils mit 0,01 mol l<sup>-1</sup> SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP nach einer Rührzeit von 7 d (offene Symbole), sowie in Abwesenheit von SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP nach 30 min Schütteln bei 22°C ± 1°C mit 2500 rpm (geschlossene Symbole).

In Abbildung 15 (links) sind die Verteilungsverhältnisse der Lanthanid- und Actinidionen nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes für die Extraktion mit 0,2 mol l<sup>-1</sup> TODGA aus verschiedenen HNO<sub>3</sub>/LiNO<sub>3</sub>-Lösungen mit 0,01 mol l<sup>-1</sup> SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP dargestellt. Es ist eine deutliche Trennung der Ln und Y von Am und Cm zu erkennen, weshalb das ungewöhnliche Extraktionsverhalten der schweren Ln<sup>[10]</sup> (Abbildung 13) einzig auf die kinetische gehemmte Dekomplexierung der [Ln(SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP)<sub>2</sub>]-Komplexe zurückzuführen ist (siehe oben). Für die Extraktion der Lanthanide aus 3 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung und 0,7 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 2,3 mol l<sup>-1</sup> LiNO<sub>3</sub> ergeben sich Verteilungsverhältnisse > 100 (Abbildung 15, links). In beiden Fällen ist offensichtlich die Metallkomplexierung mit TODGA stärker als mit SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP. Für die Metallextraktion aus 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 3 mol l<sup>-1</sup> LiNO<sub>3</sub> würde ein ähnlicher Verlauf wie für 3 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> und 0,7 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> mit 2,3 mol l<sup>-1</sup> LiNO<sub>3</sub> erwartet. Die Verteilungsverhältnisse sind jedoch insgesamt deutlich niedriger ( $D < 10$ ) und sinken zudem mit abnehmenden Ionenradius. Hier zeigt sich sehr deutlich, dass die Komplexbildung mit SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP in 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung stärker ist als in 0,7 mol l<sup>-1</sup> oder 3 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> und insbesondere die Komplexbildungsstärke von SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP in 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> mit abnehmenden Ionenradius der Lanthanide zunimmt, was sich auch mit den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen deckt (siehe Arbeitspaket 3). Um den Einfluss von SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP auf die Extraktion der Lanthanide bei hohen Säure- bzw. Nitratkonzentrationen (3 mol l<sup>-1</sup>) besser untersuchen zu können, wurde die TODGA-Konzentration auf 0,01 mol l<sup>-1</sup> verringert, um eine Erniedrigung der Verteilungsverhältnisse zu erreichen.<sup>[37]</sup> In Abbildung 15 (rechts) werden die Verteilungsverhältnisse der Lanthanide nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes für die Extraktion mit 0,01 mol l<sup>-1</sup> TODGA aus verschiedenen HNO<sub>3</sub>/LiNO<sub>3</sub>-Lösungen mit und ohne Zugabe von 0,01 mol l<sup>-1</sup> SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP miteinander verglichen. In Abwesenheit von SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP steigen die Verteilungsverhältnisse von La bis Lu, wie erwartet.<sup>[37]</sup> In Anwesenheit von SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP steigen die Verteilungsverhältnisse weniger stark von La bis Gd/Tb und sinken anschließend bis Lu. Offensichtlich hat die Zugabe von SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP nur einen geringen Einfluss auf die Extraktion der leichten Lanthanide, während die schweren Lanthanide stärker in der wässrigen Phase zurückgehalten werden. Analog zur Beobachtung in 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> (Abbildung 15, links) nimmt also auch in 0,7 mol l<sup>-1</sup> bzw. 3 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-Lösung die Komplexbildung von SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP mit den Lanthaniden mit abnehmenden Ionenradius zu.

### Demonstration des AmSEL-Prozesses im Labormaßstab in Zentrifugalkontaktoren

Im Rahmen des EU-Forschungsvorhabens PATRICIA wurde von der französischen CEA ein Fließdiagramm für die erstmalige Demonstration des AmSEL-Prozesses in der am FZJ-IFN-2 zur Verfügung stehenden 16-stufigen Zentrifugalkontaktoranlage entwickelt (Abbildung 16). Da die Beladung der organischen Phase sowie die anschließende Aufreinigung durch Rückextraktion von koextrahiertem Mo, Zr und  $\text{HNO}_3$  bereits beim innovative-SANEX-Prozess erfolgreich in der Zentrifugalkontaktoranlage demonstriert werden konnte<sup>[6]</sup>, wurde diese für den AmSEL-Test stattdessen durch Ausschütteln einer frischen organischen Phase ( $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  TODGA in 5 Vol.-% *n*-Octanol/Isane IP175) mit einer simulierten PUREX-Raffinat-Lösung durchgeführt, wie in Abbildung 16 dargestellt.

In der 16-stufigen Zentrifugalkontaktoranlage wurde im Gegenstromverfahren die selektive Rückextraktion von Am(III) aus der beladenen organischen TODGA-Lösung getestet (Abbildung 16). Hierfür wurden 12 Stufen für die Am(III)-Rückextraktion (Am Stripping) und 4 Stufen für die Extraktion von Cm und den Ln (Cm+Ln re-extr.) mit frischer organischer TODGA-Lösung verwendet. Durch stündliche Beprobung der abfließenden Lösungen wurde festgestellt, dass sich der Gleichgewichtszustand des Prozesses nur sehr langsam einstellt und auch nach einer Zeit von 9,5 h noch nicht vollständig erreicht wurde. Da die beladene organische Lösung aufgebraucht war, musste der Prozess jedoch nach dieser Zeit gestoppt werden. Letztlich wurde eine Produktlösung erhalten mit 45% Am und 5% Cm in Bezug auf die ursprünglichen Metallkonzentrationen in der beladenen organischen Lösung. Neben Cm konnten in der Produktlösung noch leichte Verunreinigungen durch die Spaltprodukte Zr und Ru gefunden werden. Die Spaltlanthanide (La-Gd) und Y hingegen konnten nahezu vollständig in die verbrauchte organische Lösung geleitet werden, sodass diese erfolgreich abgetrennt werden konnten.

Interessanterweise zeigten sich niedrigere Cm/Am-Abtrennfaktoren in den Stufen für die Cm+Ln-Extraktion im Vergleich zur Am-Rückextraktion. Wie in den oben beschriebenen Untersuchungen gezeigt, wird dies durch eine kinetisch gehemmte Dekomplexierung der  $[\text{Am/Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]$ -Komplexe in der wässrigen Phase verursacht.

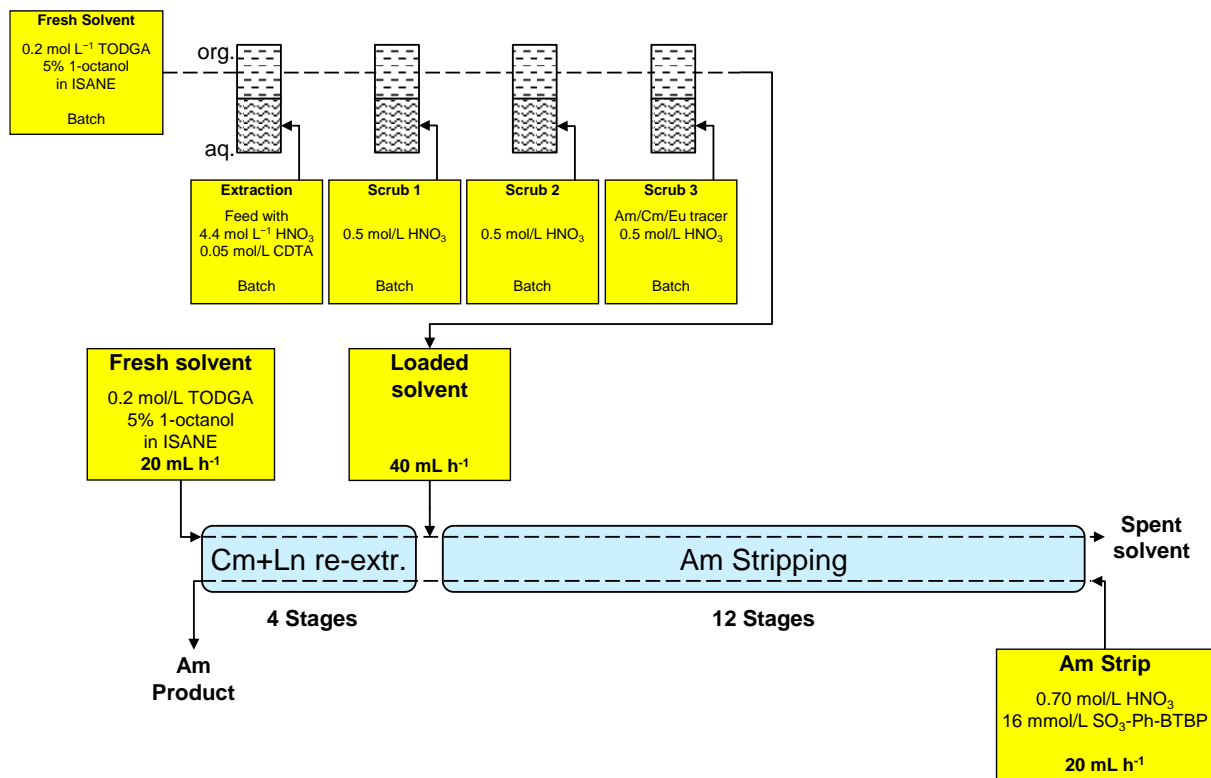


Abbildung 16: Fließdiagramm für die Demonstration des AmSEL-Prozesses in einer 16-stufigen Zentrifugalkontaktoranlage.

Alles in allem konnte die selektive Abtrennung von Americium in einem Zyklus aus einer simulierten PUREX-Raffinatlösung im Labormaßstab erfolgreich demonstriert werden. Durch Anpassung verschiedener Parameter (z.B. Konzentrationen, Flussraten) kann der Prozess zukünftig weiter optimiert werden und ist damit potentiell auch für die industrielle Anwendung nutzbar.

#### Entwicklung eines CHON-kompatiblen AmSEL-Prozesses

Der Einsatz von Liganden, die dem CHON-Prinzip entsprechend nur aus C, H, O und N-Atomen bestehen, ist für die Entwicklung innovativer nuklearer Abtrennprozesse von entscheidender Bedeutung, um die Produktion von sekundären radioaktiven Abfällen zu vermeiden. Der hydrophile Komplexbildner 3,3'-([2,2'-Bipyridin]-6,6'-diylbis(1*H*-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(propan-1-ol) (PrOH-BPTD, Abbildung 4, rechts) wurde als CHON-Alternative zum SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP entwickelt und hinsichtlich seiner Anwendbarkeit in einem CHON-kompatiblen AmSEL-Prozess in Zusammenarbeit mit dem KIT-INE getestet.<sup>[11]</sup> Am FZJ-IFN-2 wurde dafür die Extraktion von Am, Cm und den Ln in eine 0,1 mol l<sup>-1</sup> TODGA-Lösung aus Salpetersäurelösung in Anwesenheit von 0,02 mol l<sup>-1</sup> BPTD getestet. Die entsprechenden Verteilungsverhältnisse sind als Funktion der HNO<sub>3</sub>-Konzentration in Abbildung 17 (links) dargestellt. Wie erwartet, steigen die Verteilungsverhältnisse mit zunehmender HNO<sub>3</sub>-Konzentration. Innerhalb der Lanthanidenreihe steigen die Verteilungsverhältnisse von La bis Lu. Nach 15 min Schütteldauer ist kein Absinken der schweren Ln(III) bei >0,5 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> zu beobachten, weshalb hier anders als bei SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP<sup>[10]</sup> keine langsame Extraktionskinetik für die schweren Lanthanide (siehe oben) zu erwarten ist. Die Americium/Curium-Trennung ist mit einem Abtrennfaktor von  $SF_{Cm/Am} = 2,1$  gegeben, jedoch ergibt sich keine Trennung von den leichten Lanthaniden im für die Am/Cm-Trennung erforderlichen Bereich von  $D_{Am} < 1$  und  $D_{Cm} > 1$  (Abbildung 17, links). Durch eine Erhöhung der TODGA-Konzentration auf 0,2 mol l<sup>-1</sup> und der PrOH-BPTD-Konzentration auf 0,04 mol l<sup>-1</sup> konnte eine erfolgreiche Americium-Abtrennung von Cm und den Lanthaniden mit einem Abtrennfaktor von  $SF_{Cm/Am} = 2,0 - 2,3$  und  $SF_{La/Am} = 6$  erreicht werden (Abbildung 17, rechts).<sup>[11]</sup> Auch wenn der Abtrennfaktor für die Am/Cm-Abtrennung kleiner ist als für SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP<sup>[10]</sup>, zeigt sich PrOH-BTPD geeignet für die Entwicklung eines CHON-kompatiblen AmSEL-Prozesses.

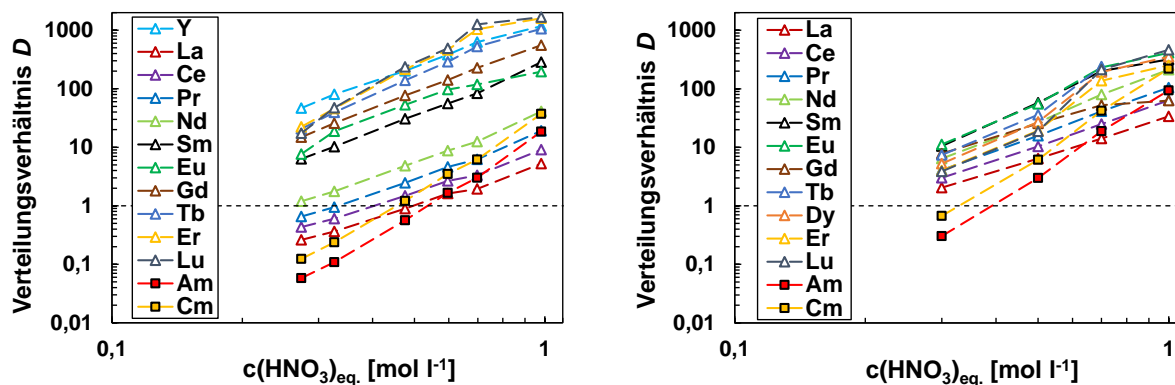


Abbildung 17: Links: Verteilungsverhältnisse der Ln(III) (ohne Pm), Y(III), <sup>241</sup>Am(III) und <sup>244</sup>Cm(III) als Funktion der Säurekonzentration für die Extraktion mit 0,1 mol l<sup>-1</sup> TODGA in 5 Vol.-% 1-Octanol/TPH aus HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 0,02 mol l<sup>-1</sup> PrOH-BPTD, Schütteldauer: 15 min. Rechts: Verteilungsverhältnisse der Ln(III) (ohne Pm), <sup>241</sup>Am(III) und <sup>244</sup>Cm(III) als Funktion der Säurekonzentration für die Extraktion mit 0,2 mol l<sup>-1</sup> TODGA in 5 Vol.-% 1-Octanol/TPH aus HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 0,04 mol l<sup>-1</sup> PrOH-BPTD, Schütteldauer: 30 min.<sup>[11]</sup>

#### Radiolyse von 6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]triazin-3-yl)[2,2']bipyridin (CyMe<sub>4</sub>BTBP) und 2,9-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenantrolin (CyMe<sub>4</sub>BTPPhen)

Die im Rahmen der EU-Projekte SACSESS und GENIORS durchgeführten Radiolyseuntersuchungen der hochselektiven N-Donor-Liganden CyMe<sub>4</sub>BTBP und CyMe<sub>4</sub>BTPPhen (Abbildung 18) wurden ausgewertet und mit Literaturdaten<sup>[38-39]</sup> verglichen.<sup>[40]</sup> Die überwiegenden Radiolyseprodukte entstanden durch Addition von Alpha-Hydroxyoctylradikalen, die aus der Radiolyse des verwendeten Verdünnungs

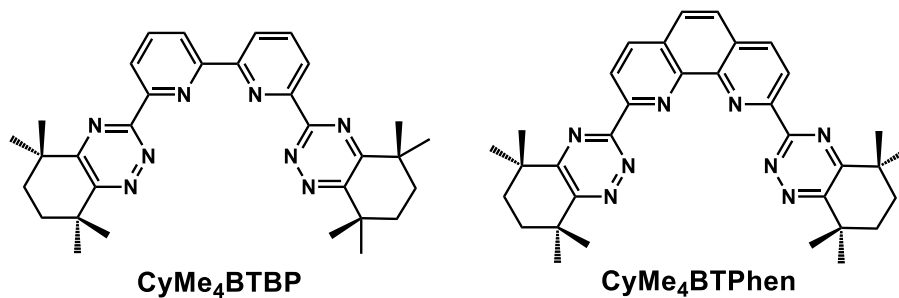


Abbildung 18: Molekülstrukturen von CyMe<sub>4</sub>BTBP und CyMe<sub>4</sub>BTPhen.

mittels 1-Octanol hervorgingen, an die Ligandmoleküle. Da diese Radiolyseprodukte ebenfalls dreiwertige Metallionen extrahieren, erhöht dies die Nutzungsdauer des Extraktionsmittels unter den stark durch Radiolyse beeinflussten Bedingungen bei der Behandlung von verbrauchtem Kernbrennstoff erheblich. Zukünftige Studien sollten darauf abzielen, den Radiolysemechanismus noch besser zu verstehen, um somit verbesserte Extraktionsliganden hinsichtlich der Radiolysestabilität zu entwickeln.<sup>[40]</sup>

## II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Da international reges Interesse an der Thematik dieses Projekts besteht, befassen sich andere Arbeitsgruppen ebenfalls mit komplementären Forschungsaktivitäten zur *f*-Element-Abtrennung. Dabei wurde im Projektzeitraum von anderen Arbeitsgruppen eine Vielzahl neuer Liganden entwickelt, von denen einige Arbeiten hier exemplarisch zitiert werden sollen. Dabei wurden neben neuen N-Donor-Liganden<sup>[41-43]</sup> auch zahlreiche N,O-gemischte Donorliganden<sup>[44-53]</sup> synthetisiert und hinsichtlich ihrer Extraktionseigenschaften zur Lanthanidentrennung<sup>[46-50]</sup>, zur Actiniden/Lanthaniden-Trennung<sup>[41-45, 51-53]</sup> sowie zur Americium/Curium-Trennung<sup>[44, 51-52]</sup> getestet. Insbesondere die Kombination dieser Moleküle mit Liganden unterschiedlicher Löslichkeit und gegensätzlicher Affinität zur Steigerung der Selektivität des gesamten Systems, wie bereits in vorangegangenen Projekten demonstriert<sup>[6, 10, 20, 24]</sup>, wurde von einigen Arbeitsgruppen aufgegriffen.<sup>[43-44, 47, 50, 52-53]</sup> Darüber hinaus wurden vermehrt theoretische Studien veröffentlicht, die mit verschiedenen Berechnungsmethoden die Entwicklung optimierter Liganden unterstützen.<sup>[54]</sup>

## II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse

Ein besonderer Fokus dieses Projekts lag auf den grundlagenorientierten Arbeiten zur Komplexbildung von Actinid- und Lanthanidionen mit *soft donor*-Liganden. Die Ergebnisse der am FZJ-IFN-2 durchgeführten Arbeiten liefern einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der Komplexbildung dieser Liganden mit den dreiwertigen Actinid- und Lanthanidionen und tragen somit zur Entwicklung optimierter Liganden für innovative Abtrennprozesse (auch im nicht-nuklearen Bereich z.B. für das Seltenerdmetallrecycling) bei. Die im Rahmen dieses Projekts entwickelten Liganden MTB und PPTMP wurden intensiv hinsichtlich ihrer Komplexbildung insbesondere mit den Lanthaniden mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht. Es ist zu erwarten, dass das Thema Lanthanidentrennung - insbesondere aufgrund der Notwendigkeit der Seltenerdmetalle als kritische Rohstoffe für die Energiewende - in den nächsten Jahren noch stärker in den Fokus von Industrie und Wissenschaft rücken wird. Darüber hinaus konnten die Erkenntnisse aus den Arbeiten zum hydrophilen Liganden SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP zu einem besseren Verständnis des AmSEL-Prozesses beitragen, der in europäischen Forschungsverbänden (PATRICIA, TRANSPARANT) untersucht wird. Die Forschung zum Recycling minorer Actinide wie Americium aus hochaktiven Kernbrennstofflösungen wird im (außer)europäischen Ausland insbesondere vor dem Hintergrund der Entwicklung schneller Brutreaktoren und beschleunigergetriebener Systeme zur Transmutation (z.B. MYRRHA, Belgien) auch in den nächsten Jahren weiter betrieben werden. Das FZJ-IFN-2 wird sich hieran auch im Rahmen des im September 2024 gestarteten EU-Forschungsvorhabens TRANSPARANT (Technological Research Action Necessary for Safe PARTitioning And Nuclear Transmutation) weiter beteiligen. Der am FZJ-IFN-2 ausgebildete Doktorand steht in Kürze dem Arbeitsmarkt

zur Verfügung. Hierdurch wird dem Kompetenzerhalt in der nuklearen Sicherheitsforschung in Deutschland Rechnung getragen.

## II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes

Außerhalb des Verbundprojekts bestehen Kooperationen unter anderem zu europäischen Forschungsinstitutionen, die im Zusammenhang mit diversen EU-Forschungsvorhaben in der Vergangenheit aufgebaut wurden. Im Rahmen des aktuellen EU-Forschungsvorhabens PATRICIA erfolgte die Teilnahme an Arbeits- und Projekttreffen, die der Vernetzung und des Ergebnisaustausches hinsichtlich der Entwicklung des AmSEL-Prozesses dienen. Darüber hinaus erfolgte die Vernetzung über die Teilnahme an verschiedenen Konferenzen und Workshops (siehe II.4, Arbeitspaket 1).

## II.8 Veröffentlichungen, Vorträge, Referate, etc.

### Zeitschriftenbeiträge

Schmidt, H.; Wilden, A.; Modolo, G.; Bosbach, D.; Santiago-Schübel, B.; Hupert, M.; Mincher, B. J.; Mezyk, S. P.; Švehla, J.; Grüner, B.; Ekberg, C. *Gamma and pulsed electron radiolysis studies of CyMe<sub>4</sub>BTBP and CyMe<sub>4</sub>BTPPhen: identification of radiolysis products and effects on the hydrometallurgical separation of trivalent actinides and lanthanides*, Radiat. Phys. Chem. 2021, 189, 109696, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2021.109696.

Weßling, P.; Maag, M.; Baruth, G.; Sittel, T.; Sauerwein, F. S.; Wilden, A.; Modolo, G.; Geist, A.; Panak, P. J. *Complexation and Extraction Studies of Trivalent Actinides and Lanthanides with Water-Soluble and CHON-Compatible Ligands for the Selective Extraction of Americium*, Inorg. Chem., 2022, 61 (44), 17719–17729, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02871.

Greif, G.; Sauerwein, F. S.; Weßling, P.; Duckworth, T. M.; Patzschke, M.; Gericke, R.; Sittel, T.; März, J.; Wilden, A.; Modolo, G.; Panak, P. J.; Roesky, P. W. *6-(6-Methyl-1,2,4,5-Tetrazine-3-yl)-2,2'-Bipyridine: A N-Donor Ligand for the Separation of Lanthanides(III) and Actinides(III)*, Inorg. Chem., 2024, 63 (33), 15259–15269, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c01793.

Sauerwein, F. S.; Sittel, T.; Geist, A.; Panak, P. J.; Wilden, A.; Modolo, G. *Selective Americium separation: New insights into the complexation of SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP with trivalent f-elements*, EPJ. Web Conf., submitted.

### Vorträge, Poster

Sauerwein, F. S.; Wilden, A.; Modolo, G. *Characterization of f-element complexes with soft-donor ligands for selective Americium separation*, DECON 2021 Internationale Konferenz für nuklearen Rückbau und Entsorgung, 16.-19.11.2021, Online, Poster.

Sauerwein, F. S.; Wilden, A.; Modolo, G. *Characterization of f-element complexes with soft-donor ligands for selective Americium separation*, 19<sup>th</sup> Radiochemical Conference (RadChem 2022), 15.-20.05.2022, Mariánské Lázně, Tschechische Republik, Poster.

Sauerwein, F. S.; Wilden, A.; Modolo, G. *Characterization of f-element complexes with soft-donor ligands for selective Americium separation*, Helmholtz Energy Young Scientists Workshop 2022 - Enabling cooperation and networks in energy, 30.-31.05.2022, Frankfurt-Maintal, Deutschland, Poster.

Sauerwein, F. S.; Wilden, A.; Modolo, G. *Characterization of f-element complexes with soft-donor ligands for selective Americium separation*, Actinides revisited 2022, 21.-23.09.2022, Dresden, Deutschland, Poster.

Wilden, A.; Geist, A.; Modolo, G. *Process development studies for the separation of trivalent actinides from used nuclear fuel solutions*, Actinides revisited 2022, 21.-23.09.2022, Dresden, Deutschland, Vortrag.

Sauerwein, F. S.; Wilden, A.; Modolo, G. *Characterization of f-element complexes with soft-donor ligands for selective Americium separation*, International Solvent Extraction Conference (ISEC 2022), 26.-30.09.2022, Göteborg, Schweden, Vortrag.

Sauerwein, F. S.; Wilden, A.; Modolo, G. *Characterization of f-element complexes with soft-donor ligands for selective Americium separation*, Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie 2022, Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V., 04.-06.10.2022, Bergisch Gladbach, Deutschland, Poster.

Wilden, A.; Diaz Gomez, L. J.; Sauerwein, F. S.; Modolo, G.; Geist, A. *Actinide separation processes in Europe and abroad – overview of current developments*. FENABIUM II Spring School - The Chemistry of f-Elements, 27.02.-01.03.2024, Leipzig, Deutschland, Vortrag.

Sauerwein, F. S.; Sittel, T.; Schmidt, M.; Wilden, A.; Modolo, G. *Characterization of f-element complexes with soft-donor ligands for selective Americium separation*, HZDR Work-In-Progress Seminar, 27.03.2024, Dresden-Rossendorf, Deutschland, Vortrag.

Wilden, A.; Sauerwein, F. S.; Schneider, D.; Paparigas, Z.; Henkes, M.; Vanel, V.; Geist, A.; Modolo, G. *Demonstration of the Single Cycle Am(III) Separation AmSEL Process in Laboratory-scale Annular Centrifugal Contactors*, 6<sup>th</sup> International ATALANTE Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles (ATALANTE 2024), 01.-06.09.2024, Avignon, Frankreich, Vortrag.

Sauerwein, F. S.; Sittel, T.; Schmidt, M.; Patzschke, M.; Geist, A.; Wilden, A.; Modolo, G. *Selective Americium separation: New insights into the complexation of SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP with trivalent f-elements*, 6<sup>th</sup> International ATALANTE Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles (ATALANTE 2024), 01.-06.09.2024, Avignon, Frankreich, Vortrag.

Wilden, A.; Sauerwein, F. S.; Schneider, D.; Paparigas, Z.; Henkes, M.; Vanel, V.; Geist, A.; Modolo, G. *Demonstration of the Single Cycle Am(III) Separation AmSEL Process in Laboratory-scale Annular Centrifugal Contactors*, Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie 2024, Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V., 05.-07.11.2024, Karlsruhe, Deutschland, Vortrag.

### **Dissertationsschrift**

Sauerwein, F. S., *Charakterisierung von f-Element-Komplexen mit soft donor-Liganden*, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik, RWTH Aachen, in preparation.

### **Masterarbeit**

Sauerwein, F. S., *Charakterisierung von f-Element-Komplexen mit soft donor-Liganden*, 2021, Fachbereich Chemie und Biotechnologie, FH Aachen.

## **II.9 Literaturverzeichnis**

1. Panak, P. J.; Geist, A. Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides by Triazinylpyridine N-Donor Ligands. *Chem. Rev.* 2013, 113, 2, 1199-1236. DOI:10.1021/cr3003399.
2. Modolo, G.; Asp, H.; Vijgen, H.; Malmbeck, R.; Magnusson, D.; Sorel, C. Demonstration of a TODGA-Based Continuous Counter-Current Extraction Process for the Partitioning of Actinides from a Simulated PUREX Raffinate, Part II: Centrifugal Contactor Runs. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2008, 26, 1, 62-76. DOI:10.1080/07366290701784175.
3. Magnusson, D.; Christiansen, B.; Foreman, M. R. S. J.; Geist, A.; Glatz, J. P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel, C. Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors using the CyMe<sub>4</sub>-BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2009, 27, 2, 97-106. DOI:10.1080/07366290802672204.
4. Modolo, G.; Kluxen, P.; Geist, A. Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate. *Radiochim. Acta* 2010, 98, 4, 193-201. DOI:10.1524/ract.2010.1708.
5. Wilden, A.; Modolo, G.; Schreinemachers, C.; Sadowski, F.; Lange, S.; Sypula, M.; Magnusson, D.; Geist, A.; Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J. Direct Selective Extraction of

- Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe<sub>4</sub>BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent Part III: Demonstration of a Laboratory-Scale Counter-Current Centrifugal Contactor Process. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2013, 31, 5, 519-537. DOI:10.1080/07366299.2013.775890.
6. Wilden, A.; Modolo, G.; Kaufholz, P.; Sadowski, F.; Lange, S.; Sypula, M.; Magnusson, D.; Müllich, U.; Geist, A.; Bosbach, D. Laboratory-Scale Counter-Current Centrifugal Contactor Demonstration of an Innovative-SANEX Process Using a Water Soluble BTP. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2015, 33, 2, 91-108. DOI:10.1080/07366299.2014.952532.
  7. Adam, C.; Kaden, P.; Beele, B. B.; Müllich, U.; Trumm, S.; Geist, A.; Panak, P. J.; Denecke, M. A. Evidence for covalence in a N-donor complex of americium(III). *Dalton Trans.* 2013, 42, 39, 14068-14074. DOI:10.1039/c3dt50953b.
  8. Adam, C.; Beele, B. B.; Geist, A.; Müllich, U.; Kaden, P.; Panak, P. J. NMR and TRLFS studies of Ln(III) and An(III) C<sub>5</sub>-BPP complexes. *Chem. Sci.* 2015, 6, 2, 1548-1561. DOI:10.1039/c4sc03103b.
  9. Greif, G.; Sauerwein, F. S.; Weßling, P.; Duckworth, T. M.; Patzschke, M.; Gericke, R.; Sittel, T.; März, J.; Wilden, A.; Modolo, G.; Panak, P. J.; Roesky, P. W. 6-(6-Methyl-1,2,4,5-Tetrazine-3-yl)-2,2'-Bipyridine: A N-Donor Ligand for the Separation of Lanthanides(III) and Actinides(III). *Inorg. Chem.* 2024, 63, 33, 15259-15269. DOI:10.1021/acs.inorgchem.4c01793.
  10. Wagner, C.; Müllich, U.; Geist, A.; Panak, P. J. Selective Extraction of Am(III) from PUREX Raffinate: The AmSel System. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2016, 34, 2, 103-113. DOI:10.1080/07366299.2015.1129192.
  11. Weßling, P.; Maag, M.; Baruth, G.; Sittel, T.; Sauerwein, F. S.; Wilden, A.; Modolo, G.; Geist, A.; Panak, P. J. Complexation and Extraction Studies of Trivalent Actinides and Lanthanides with Water-Soluble and CHON-Compatible Ligands for the Selective Extraction of Americium. *Inorg. Chem.* 2022, 61, 44, 17719-17729. DOI:10.1021/acs.inorgchem.2c02871.
  12. Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F. Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2,6-di-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines. *Solvent Extr. Ion Exch.* 1999, 17, 5, 1155-1170. DOI:10.1080/07366299908934641.
  13. Foreman, M. R. S. J.; Hudson, M. J.; Geist, A.; Madic, C.; Weigl, M. An Investigation into the Extraction of Americium(III), Lanthanides and D-Block Metals by 6,6'-Bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridinyl (C<sub>5</sub>-BTBP). *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005, 23, 5, 645-662. DOI:10.1080/07366290500230735.
  14. Geist, A.; Hill, C.; Modolo, G.; Foreman, M. R. S. J.; Weigl, M.; Gompper, K.; Hudson, M. J.; Madic, C. 6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]triazin-3-yl)[2,2']bipyridine, an effective extracting agent for the separation of americium(III) and curium(III) from the lanthanides. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2006, 24, 4, 463-483. DOI:10.1080/07366290600761936.
  15. Beele, B. B.; Rüdiger, E.; Schwörer, F.; Müllich, U.; Geist, A.; Panak, P. J. A TRLFS study on the complexation of novel BTP type ligands with Cm(III). *Dalton Trans.* 2013, 42, 34, 12139-12147. DOI:10.1039/c3dt50536g.
  16. Beele, B. B.; Skerencak-Frech, A.; Stein, A.; Trumm, M.; Wilden, A.; Lange, S.; Modolo, G.; Müllich, U.; Schimmelpfennig, B.; Geist, A.; Panak, P. J. 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine: a highly selective N-donor ligand studied by TRLFS, liquid-liquid extraction and molecular dynamics. *New J. Chem.* 2016, 40, 12, 10389-10397. DOI:10.1039/c6nj02657e.
  17. Trumm, M.; Wagner, C.; Schimmelpfennig, B.; Geist, A.; Panak, P. J. A closer look on the coordination of soft nitrogen-donor ligands to Cm(III): SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP. *Dalton Trans.* 2016, 45, 31, 12308-12311. DOI:10.1039/c6dt02052f.
  18. Wagner, C.; Mossini, E.; Macerata, E.; Mariani, M.; Arduini, A.; Casnati, A.; Geist, A.; Panak, P. J. Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study of the Coordination Chemistry of a Hydrophilic CHON [1,2,3-Triazol-4-yl]pyridine Ligand with Cm(III) and Eu(III). *Inorg. Chem.* 2017, 56, 4, 2135-2144. DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b02788.
  19. Weßling, P.; Trumm, M.; Macerata, E.; Ossola, A.; Mossini, E.; Gullo, M. C.; Arduini, A.; Casnati, A.; Mariani, M.; Adam, C.; Geist, A.; Panak, P. J. Activation of the Aromatic Core of 3,3'-(Pyridine-2,6-diylbis(1*H*-1,2,3-triazole-4,1-diyl))bis(propan-1-ol) - Effects on Extraction Performance, Stability Constants, and Basicity. *Inorg. Chem.* 2019, 58, 21, 14642-14651. DOI:10.1021/acs.inorgchem.9b02325.
  20. Geist, A.; Müllich, U.; Magnusson, D.; Kaden, P.; Modolo, G.; Wilden, A.; Zevaco, T. Actinide(III)/Lanthanide(III) Separation Via Selective Aqueous Complexation of Actinides(III) using a Hydrophilic 2,6-Bis(1,2,4-Triazin-3-Yl)-Pyridine in Nitric Acid. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2012, 30, 5, 433-444. DOI:10.1080/07366299.2012.671111.

21. Kaufholz, P.; Modolo, G.; Wilden, A.; Sadowski, F.; Bosbach, D.; Wagner, C.; Geist, A.; Panak, P. J.; Lewis, F. W.; Harwood, L. M. Solvent Extraction and Fluorescence Spectroscopic Investigation of the Selective Am(III) Complexation with TS-BTPhen. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2016, *34*, 2, 126-140. DOI:10.1080/07366299.2016.1151308.
22. Ruff, C. M.; Müllich, U.; Geist, A.; Panak, P. J. Complexation of Cm(III) and Eu(III) with a hydrophilic 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *Dalton Trans.* 2012, *41*, 48, 14594-14602. DOI:10.1039/c2dt31748f.
23. Wagner, C.; Mullich, U.; Geist, A.; Panak, P. J. TRLFS Study on the Complexation of Cm(III) and Eu(III) with SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP. *Dalton Trans.* 2015, *44*, 39, 17143-17151. DOI:10.1039/c5dt02923f.
24. Wilden, A.; Schneider, D.; Papparigas, Z.; Henkes, M.; Kreft, F.; Geist, A.; Mossini, E.; Macerata, E.; Mariani, M.; Gullo, M. C.; Casnati, A.; Modolo, G. Selective actinide(III) separation using 2,6-bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridine (PyTri-Diol) in the innovative-SANEX process: laboratory scale counter current centrifugal contactor demonstration. *Radiochim. Acta* 2022, *110*, 6-9, 515-525. DOI:10.1515/ract-2022-0014.
25. Carrott, M.; Maher, C.; Mason, C.; Sarsfield, M.; Taylor, R. "TRU-SANEX": A variation on the EURO-GANEX and *i*-SANEX processes for heterogeneous recycling of actinides Np-Cm. *Sep. Sci. Technol.* 2016, *51*, 13, 2198-2213. DOI:10.1080/01496395.2016.1202979.
26. Malmbeck, R.; Magnusson, D.; Bourg, S.; Carrott, M.; Geist, A.; Hérès, X.; Miguiditchian, M.; Modolo, G.; Müllich, U.; Sorel, C.; Taylor, R.; Wilden, A. Homogenous recycling of transuranium elements from irradiated fast reactor fuel by the EURO-GANEX solvent extraction process. *Radiochim. Acta* 2019, *107*, 9-11, 917-929. DOI:10.1515/ract-2018-3089.
27. Sauerwein, F. S.; Sittel, T.; Geist, A.; Panak, P. J.; Wilden, A.; Modolo, G. Selective Americium separation: New insights into the complexation of SO<sub>3</sub>-Ph-BTBP with trivalent *f*-elements. *EPJ Web Conf.* 2024, submitted.
28. Wilden, A.; Modolo, G.; Lange, S.; Sadowski, F.; Beele, B. B.; Skerencak-Frech, A.; Panak, P. J.; Iqbal, M.; Verboom, W.; Geist, A.; Bosbach, D. Modified Diglycolamides for the An(III) + Ln(III) Co-separation: Evaluation by Solvent Extraction and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014, *32*, 2, 119-137. DOI:10.1080/07366299.2013.833791.
29. Andersson, S.; Ekberg, C.; Foreman, M. R. S.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J. O.; Nilsson, M.; Skarnemark, G.; Spahiu, K. Extraction behavior of the synergistic system 2,6-bis-(benzoxazolyl)-4-dodecyloxy pyridine and 2-bromodecanoic acid using Am and Eu as radioactive tracers. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2003, *21*, 5, 621-636. DOI:10.1081/sei-120024548.
30. Heyrovská, R. Dependence of Ion-Water Distances on Covalent Radii, Ionic Radii in Water and Distances of Oxygen and Hydrogen of Water from Ion/Water Boundaries. *Chem. Phys. Lett.* 2006, *429*, 4-6, 600-605. DOI:10.1016/j.cplett.2006.08.073.
31. D'Angelo, P.; Zitolo, A.; Migliorati, V.; Chillemi, G.; Duvail, M.; Vitorge, P.; Abadie, S.; Spezia, R. Revised Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* 2011, *50*, 10, 4572-4579. DOI:10.1021/ic200260r.
32. D'Angelo, P.; Martelli, F.; Spezia, R.; Filipponi, A.; Denecke, M. A. Hydration Properties and Ionic Radii of Actinide(III) Ions in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* 2013, *52*, 18, 10318-10324. DOI:10.1021/ic400678u.
33. Beele, B. B.; Müllich, U.; Schwörer, F.; Geist, A.; Panak, P. J. Systematic Modifications of BTP-type Ligands and Effects on the Separation of Trivalent Lanthanides and Actinides. *Proc. Chem.* 2012, *7*, 146-151. DOI:10.1016/j.proche.2012.10.025.
34. Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Desreux, J. F.; Vidick, G.; Bouslimani, N.; Modolo, G.; Wilden, A.; Sypula, M.; Vu, T. H.; Simonin, J. P. Highly Efficient Separation of Actinides from Lanthanides by a Phenanthroline-Derived Bis-triazine Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133*, 33, 13093-13102. DOI:10.1021/ja203378m.
35. Bremer, A.; Geist, A.; Panak, P. J. Complexation of Cm(III) and Eu(III) with 2,6-bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine and 2-bromohexanoic acid studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* 2013, *101*, 5, 285-291. DOI:10.1524/ract.2013.2037.
36. Stracke, J.; Wessling, P.; Sittel, T.; Meiners, P.; Geist, A.; Panak, P. J. Extraction and complexation studies with 2,6-bis(5-(*tert*-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine in the presence of 2-bromohexanoic acid. *RSC Adv.* 2024, *14*, 39, 28415-28422. DOI:10.1039/d4ra05630b.
37. Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Tachimori, S. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO<sub>3</sub>-*n*-dodecane system. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2001, *19*, 1, 91-103. DOI:10.1081/sei-100001376.

38. Schmidt, H.; Wilden, A.; Modolo, G.; Švehla, J.; Grüner, B.; Ekberg, C. Gamma radiolytic stability of CyMe<sub>4</sub>BTBP and the effect of nitric acid. *Nukleonika* 2015, 60, 4, 879-884. DOI:10.1515/nuka-2015-0156.
39. Schmidt, H.; Wilden, A.; Modolo, G.; Bosbach, D.; Santiago-Schübel, B.; Hupert, M.; Švehla, J.; Grüner, B.; Ekberg, C. Gamma Radiolysis of the Highly Selective Ligands CyMe<sub>4</sub>BTBP and CyMe<sub>4</sub>BTPPhen: Qualitative and Quantitative Investigation of Radiolysis Products. *Proc. Chem.* 2016, 21, 32-37. DOI:10.1016/j.proche.2016.10.005.
40. Schmidt, H.; Wilden, A.; Modolo, G.; Bosbach, D.; Santiago-Schübel, B.; Hupert, M.; Mincher, B. J.; Mezyk, S. P.; Švehla, J.; Grüner, B.; Ekberg, C. Gamma and pulsed electron radiolysis studies of CyMe<sub>4</sub>BTBP and CyMe<sub>4</sub>BTPPhen: Identification of radiolysis products and effects on the hydrometallurgical separation of trivalent actinides and lanthanides. *Radiat. Phys. Chem.* 2021, 189, 109696. DOI:10.1016/j.radphyschem.2021.109696.
41. Fletcher, L. S.; Tedder, M. L.; Olayiwola, S. O.; Joyner, N. A.; Mason, M. M.; Oliver, A. G.; Ensor, D. D.; Dixon, D. A.; Carrick, J. D. Next-Generation 3,3'-AlkoxyBTPs as Complexants for Minor Actinide Separation from Lanthanides: A Comprehensive Separations, Spectroscopic, and DFT Study. *Inorg. Chem.* 2024, 63, 11, 4819-4827. DOI:10.1021/acs.inorgchem.3c02061.
42. Fletcher, L. S.; Tedder, M. L.; Olayiwola, S. O.; Ensor, D. D.; Carrick, J. D. Separation of <sup>241</sup>Am<sup>3+</sup> from <sup>154</sup>Eu<sup>3+</sup> Using 3,3'-Butyloxy-Bis-1,2,4-Triazinyl-2,6-Pyridine as a Potent Receptor. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2024, 42, 2, 105-117. DOI:10.1080/07366299.2024.2320094.
43. Wan, Y. Q.; Hao, H. X.; Yu, L.; Wang, Z. P.; Mocilac, P. Novel hydrophilic bistriazolyl-phenanthroline ligands with improved solubility and performance in An/Ln separations. *RSC Adv.* 2023, 13, 32, 21982-21990. DOI:10.1039/d3ra02707d.
44. Wu, Q.; Hao, H. X.; Liu, Y.; Sha, L. T.; Wang, W. J.; Shi, W. Q.; Wang, Z. P.; Yan, Z. Y. Selective Separation of Americium(III), Curium(III), and Lanthanide(III) by Aqueous and Organic Competitive Extraction. *Inorg. Chem.* 2024, 63, 1, 462-473. DOI:10.1021/acs.inorgchem.3c03331.
45. Xiu, T. Y.; Liu, L. K.; Liu, S. Y.; Shehzad, H.; Liang, Y. Y.; Zhang, M.; Ye, G.; Jiao, C. S.; Yuan, L. Y.; Shi, W. Q. Complexation and extraction of trivalent actinides over lanthanides using highly soluble phenanthroline diamide ligands with different side chains. *J. Hazard. Mater.* 2024, 465, 133508. DOI:10.1016/j.jhazmat.2024.133508.
46. Yang, H.; Gao, R.; Yang, C. Y.; Shan, H. B.; Huang, T.; Wang, Y. H.; Jin, Y. D.; Qin, S.; Chen, X. C.; Xia, C. Q. The mechanism insight into the cooperative coordination of Aza-18-crown-6 ether with diglycolamide by *p*-benzyl as linkers enhancing the selectivity for heavy REEs(III). *J. Mol. Liq.* 2024, 407, 125281. DOI:10.1016/j.molliq.2024.125281.
47. Simonnet, M.; Sasaki, Y.; Yaita, T. Combining a Lipophilic Phenanthroline Carboxamide and a Hydrophilic Diglycolamide to Increase the Separation Factors of Adjacent Light Lanthanides. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2023, 41, 7, 857-867. DOI:10.1080/07366299.2023.2248189.
48. Simonnet, M.; Kobayashi, T.; Shimojo, K.; Yokoyama, K.; Yaita, T. Study on Phenanthroline Carboxamide for Lanthanide Separation: Influence of Amide Substituents. *Inorg. Chem.* 2021, 60, 17, 13409-13418. DOI:10.1021/acs.inorgchem.1c01729.
49. Pramanik, S.; Li, B.; Driscoll, D. M.; Johnson, K. R.; Evans, B. R.; Damron, J. T.; Ivanov, A. S.; Jiang, D. E.; Einkauf, J.; Popovs, I.; Jansone-Popova, S. Tetradentate Ligand's Chameleon-Like Behavior Offers Recognition of Specific Lanthanides. *J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146, 37, 25669-25679. DOI:10.1021/jacs.4c07332.
50. Johnson, K. R.; Driscoll, D. M.; Damron, J. T.; Ivanov, A. S.; Jansone-Popova, S. Size Selective Ligand Tug of War Strategy to Separate Rare Earth Elements. *JACS Au* 2023, 3, 2, 584-591. DOI:10.1021/jacsau.2c00671.
51. Tian, D. S.; Liu, Y. Y.; Kang, Y.; Zhao, Y.; Li, P. C.; Xu, C.; Wang, L. A Simple yet Efficient Hydrophilic Phenanthroline-Based Ligand for Selective Am(III) Separation under High Acidity. *ACS Cent. Sci.* 2023, 9, 8, 1642-1649. DOI:10.1021/acscentsci.3c00504.
52. Li, B.; Wang, L. D.; Kang, Y.; Cao, H.; Liu, Y. Y.; He, Q. E.; Li, Z. F.; Tang, X. Y.; Chen, J.; Wang, L.; Xu, C. Amino Acid Decorated Phenanthroline Diimide as Sustainable Hydrophilic Am(III) Masking Agent with High Acid Resistance. *JACS Au* 2024, 4, 9, 3668-3678. DOI:10.1021/jacsau.4c00659.
53. Cao, H.; Kang, Y.; Li, B.; Liu, Y. Y.; Bao, M. J.; Li, H. Y.; Zheng, Y.; Wang, L. D.; Weng, C. Q.; Tang, X. Y.; Wang, L.; Xu, C. Amine-Terminated Phenanthroline Diimides as Aqueous Masking Agents for Am(III)/Eu(III) Separation: An Alternative Ligand Design Strategy for Water-Soluble Lanthanide/Actinide Chelating Ligands. *Inorg. Chem.* 2024, 63, 23, 10511-10518. DOI:10.1021/acs.inorgchem.4c00710.

54. Ebenezer, C.; Solomon, R. V. Computational Tools and Techniques in Designing Ligands for the Selective Separation of Actinide and Lanthanide: A Review. *Comments Inorganic Chem.* 2024, *44*, 5, 385-459. DOI:10.1080/02603594.2024.2305884.