Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Verbundprojekt

Geochemische Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen - Phase II, Teilprojekt G

GRaZ II

in der Fördermaßnahme

BMUKN-Forschungsförderung zur nuklearen Sicherheit

Autoren

Margret Acker, TU Dresden, Sachgebiet Strahlenschutz, 01062 Dresden, margret.acker@tu-dresden.de

Anne Wollenberg, TU Dresden, Professur für Radiochemie/Radioökologie, 01062 Dresden

Projektlaufzeit: 01.10.2020 – 31.12.2024

Erstellungsdatum: 11.08.2026

Projektpartner

Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Department Chemie/Kernchemie (JGU-KC), 02E11860A
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Ressourcenökologie (HZDR-IRE), 02E11860B
Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE), 02E11860C
Universität des Saarlandes, Anorganische Festkörperchemie/Elementanalytik (UdS-AC), 02E11860D
Technische Universität München, Fachgebiet Theoretische Chemie (TUM-FTC), 02E11860E
Universität Potsdam, Institut für Chemie/Physikalische Chemie (UPCC), 02E11860F
Technische Universität Dresden, Sachgebiet Strahlenschutz und Professur Radiochemie/ Radioökologie (TUD-SGSS), 02E11860G
Universität Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut (UHD-PCI), 02E11860H

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde durch das Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMUKN) gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Gefördert durch:

Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

I. Teil I Kurzfassung 5
I.1 Aufgabenstellung 5
I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens 5
I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick 6
II. Teil II Eingehende Darstellung 7
II.1 Motivation und Aufgabenstellung 7
II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens 9
II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens 10
II.4 Erzielte Ergebnisse 12
II.4.1 Untersuchungen zur Protolyse von PBTC 12
II.4.2 Untersuchungen zur Wechselwirkung von Uran(VI) mit PBTC 16
II.4.3 Untersuchungen zur Wechselwirkung von Uran(IV) mit PBTC 23
II.4.4 Untersuchungen zur Wechselwirkung von An(III)/Ln(III) mit PBTC 27
II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen 34
II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse 34
II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes 35
II.8 Danksagung 35
II.9 Veröffentlichungen 35
II.10 Literatur 36

I. Teil I Kurzfassung

I.1 Aufgabenstellung

Das Verbundvorhaben GRaZ II knüpfte an die Ergebnisse der Projekte von GRaZ I an und zielte darauf ab, zentrale Wissenslücken zur geochemischen Rückhaltung langlebiger Radionuklide – insbesondere der Actiniden – im Nahfeld eines Endlagers für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle in den Tongesteinsformationen Norddeutschlands (Standortmodell NORD) zu schließen. Charakteristisch für das Standortmodell NORD sind mittlere bis hohe Ionenstärken der Formationswässer– ein Aspekt, der im internationalen Vergleich (z. B. Schweiz, Frankreich, Belgien) ein Alleinstellungsmerkmal darstellt und spezifische Fragestellungen hinsichtlich der Langzeitsicherheit aufwirft. Im Verbundvorhaben sollte der Einfluss von Eisen sowie organischen und silicatischen Liganden auf die Radionuklidrückhaltung an Zementkorrosionsphasen und Bentonitpuffer unter hyperalkalinen Bedingungen bei mittleren bis hohen Ionenstärken untersucht und quantifiziert werden. Die Prozesse Sorption, Diffusion, Komplexierung, Redoxreaktionen und Löslichkeit sollten mit einem breiten Methodenspektrum – von Experimenten unter endlagerrelevanten Bedingungen bis hin zu quantenchemischen Modellierungen – untersucht und thermodynamisch beschrieben werden. Wesentliches Ziel war die Bewertung der Übertragbarkeit von Erkenntnissen aus Systemen mit niedriger Ionenstärke auf jene mit mittleren bis hohen Ionenstärken. Ein zentraler Aspekt waren Untersuchungen von organischen Zementadditiven, die im Zuge der Zementkorrosion freigesetzt werden können, hinsichtlich ihres Einflusses auf die Mobilität von Actiniden durch Komplexierung. Im Fokus dieses Teilprojektes stand die thermodynamische und strukturelle Charakterisierung der Komplexbildung von Actiniden unterschiedlicher Oxidationsstufen mit PBTC (2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure), einem phosphonathaltigen Zementadditiv, zu dem bislang keine Untersuchungen mit Actiniden existierten – im Gegensatz zu den bekannten Additiven Gluconat und Citrat. Ziel war es, den Einfluss phosphonathaltiger Zementadditive auf die Wechselwirkung von Actiniden fundiert zu bewerten.

I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

In der Zementtechnologie werden organische Verbindungen eingesetzt, um Verarbeitbarkeit, Dichtigkeit, Dauerhaftigkeit oder Abbindezeit zu optimieren. Hydroxycarboxylate wie Gluconat oder Citrat wirken als Retarder bei der Zementhydratation. Moderne Additive sind Phosphonatcarboxylate. PBTC ist prominenter Vertreter dieser Gruppe und wird als Langzeitverzögerer beispielsweise im Tunnelbau und bei Tiefbohrungen, als Korrosionsinhibitor in Stahlbeton sowie Dispersionsmittel verwendet. Aufgrund seiner funktionellen Gruppen – einer Phosphonat- und drei Carboxylgruppen – zeigt PBTC eine hohe Komplexierungsfähigkeit gegenüber diversen Metallionen. Die strukturelle Ähnlichkeit und vergleichbare pK_s-Werte der Carboxylgruppen ließen vermuten, dass PBTC eine vergleichbare Komplexierungsstärke wie Citrat gegenüber Actiniden aufweist. Während seine Komplexbildung mit Übergangsmetallen aufgrund vielfältiger industrieller Anwendungen gut untersucht ist, lagen zu Beginn des Vorhabens keine experimentellen oder thermodynamischen Daten zur Komplexbildung mit Actiniden vor.

Untersuchungsprogramm des Vorhabens

Die Arbeiten waren im Arbeitspaket AP2 „Wechselwirkung von Actiniden mit organischen und silikatischen Liganden“ des Verbundvorhabens angesiedelt. Das AP2-TU1 beinhaltete die thermodynamische Charakterisierung der Protonierung des PBTC, die thermodynamische und strukturelle Charakterisierung der Komplexierung der Actinide/Lanthanide (U(IV, VI), Eu(III), Nd(III), Am(III) mit PBTC als Funktion des pH und der Ionenstärke, Untersuchungen zur photochemischen Reduktion von U(VI) durch PBTC sowie Untersuchungen zum Einfluss von Konkurrenzmetallionen (z.B. Fe^{2+}) auf die Komplexierung der Actinide. Im AP2-TU2 sollte der Einfluss der Liganden Citrat und PBTC auf die Eigenschaften von silikatischen Lösungen/Suspensionen bezüglich ihrer Speziation und daraus abgeleitet auf die Wechselwirkungen mit Actiniden untersucht werden.

Für die Bearbeitung war ein Multi-Methoden-Ansatz aus komplementären spektroskopischen Methoden (UV-Vis-, zeitaufgelöste Laserfluoreszenz-, FT-IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie), quantenchemischen Berechnungen sowie isothermer Mikro-Titrationskalorimetrie (ITC) vorgesehen.

Im Rahmen des Arbeitspakets AP3 „Nachwuchsförderung im Bereich der nuklearen Entsorgung“ wurde im März 2024 von der TUD ein zweitägiger Doktorandenworkshop für die in GRaZ II beschäftigten Doktoranden und Nachwuchswissenschaftler federführend organisiert und durchgeführt. Der Workshop befasste sich mit Karrieremöglichkeiten nach der Promotion und beinhaltete eine Führung zum Ausbildungskernreaktor (AKR II) der TU Dresden.

Herausforderungen während der Vorhabendurchführung

Während der Projektarbeit traten folgende wesentliche Herausforderungen auf, die Anpassungen der experimentellen Vorgehensweise erforderten: PBTC war nur in technischer Reinheit als 40-50%ige wässrige Lösung erhältlich, und eine Aufreinigung mittels präparativer HPLC erwies sich als nicht durchführbar. Unter Laseranregung zeigte PBTC photochemische Reaktionen, was die Anwendung der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) für die Speziationsuntersuchungen einschränkte. pH-Änderungen aufgrund der Komplexbildung von An/Ln-PBTC limitierten die Anwendung der ITC: Eine Auswertung der titrationskalorimetrischen Wärmekurven war nur eingeschränkt möglich, da die verfügbaren ITC-Analyseprogramme pH-bedingte Speziations- und Wärmeänderungen nicht berücksichtigten.

I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick

Protolyse von PBTC

Es konnten experimentell gesicherte thermodynamische Parameter der Protolyse – pK_s-Werte und die Protolyseenthalpien (ΔH) der Carboxylgruppen für I_m = 0,5 m NaCl – bestimmt werden. Die Protolysesequenz der einzelnen funktionellen Gruppen wurde abgeleitet, und die pK_s-Werte konnten eindeutig den jeweiligen funktionellen Gruppen zugeordnet werden: Phosphonatgruppe pKs_1 = 0,90 ± 0,02 und pKs_5 = 9,79 ± 0,02; Carboxylgruppen: pKs_2 = 3,92 ± 0,02; pKs_3 = 4,76 ± 0,03; pKs_4 = 6,13 ± 0,03).

Wechselwirkung von PBTC mit Uran(VI) und Uran(IV)

PBTC bildet mit Uran(VI) stabile, auch im alkalischen Bereich (pH > 10) lösliche Chelatkomplexe. Die Koordination des Uranyls erfolgt über Phosphonat- und geminale Carboxylgruppen. Bei pH < 3 dominiert ein 1:1-Komplex ($\log K_{11} = 4{,}8 \pm 0{,}2$, I_m = 0,5 m NaCl), bei Ligandüberschuss und höherem pH ein 1:2-Komplex. Das Koordinationsmotiv bleibt pH-unabhängig erhalten, lediglich der Deprotonierungsgrad des Liganden variiert. Die daraus resultierenden 1:2-Komplexe weisen über den gesamten pH-Bereich vergleichbare konditionelle Stabilitätskonstanten auf (mittlerer $\log K_{12} \approx 9{,}7 \pm 0{,}6$). Unter reduzierenden Bedingungen bildet PBTC mit Uran(IV) stabile, bis in den schwach alkalischen Bereich lösliche Komplexe. Die photochemische Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) durch UV-Licht in Anwesenheit von PBTC erfolgt im sauren Milieu rasch, insbesondere bei Ligandüberschuss. Das gebildete U(IV) wird durch PBTC komplexiert. Mehrere pH-abhängige U(IV)-Komplexspezies konnten identifiziert und im stark sauren Bereich durch Stabilitätskonstanten für drei $U(H_3PBTC)_n$-Komplexe (n = 1-3) mit $\log K_1$ = 8,4 ± 0,2, $\log K_2$ = 7,6 ± 0,5, $\log K_3$ = 5,7 ± 0,3 beschrieben werden; ihre genaue Struktur ist jedoch noch nicht vollständig geklärt.

Wechselwirkung von PBTC mit Am(III) und Nd(III), Eu(III)

PBTC bildet mit dreiwertigen An/Ln stabile, pH-abhängige Komplexe mit mindestens zwei unterscheidbaren Spezies. Unterhalb pH 3 liegt das freie Metallion vor, zwischen pH 3,5–6,5 dominiert ein 1:1-Komplex mit protoniertem Liganden ($\log \beta_{112} \sim 21$, I_m = 0,5 m NaCl). Oberhalb pH 6,5 entstehen zunehmend deprotonierte Spezies infolge Ligandendeprotonierung und struktureller Reorganisationen in der Koordinationssphäre. Eine konkurrierende Hydrolyse des Metallions und die Bildung ternärer Komplexe sind in diesem Bereich möglich. Die hohe Komplexstabilität beruht auf Chelatstrukturen unter Beteiligung von Phosphonat- und einer Carboxylgruppe.

Fazit

Erstmals wurde die Wechselwirkung eines phosphonathaltigen Zementadditivs – konkret PBTC – mit Actiniden untersucht. PBTC bildet mit Actiniden stabile, lösliche Komplexe über einen weiten pH-Bereich bis in den alkalischen Bereich hinein und kann unter oxidierenden wie reduzierenden Bedingungen zu deren Mobilisierung beitragen. Es ist damit ein Zementadditiv, das in Sicherheitsanalysen nuklearer Endlager berücksichtigt werden sollte.

II. Teil II Eingehende Darstellung

II.1 Motivation und Aufgabenstellung

Die sichere Endlagerung wärmeentwickelnder hochradioaktiver Abfälle zählt zu den zentralen wissenschaftlich-technischen und gesellschaftlichen Herausforderungen unserer Zeit. Das Standortmodell NORD [1] beschreibt ein Endlagerkonzept in norddeutschen Tongesteinsformationen und berücksichtigt dabei die spezifischen geochemischen sowie hydrogeologischen Bedingungen dieser Region. Charakteristisch für diese Formationen sind Poren- und Formationswässer mit mittlerer bis hoher Ionenstärke [2], die besondere Anforderungen an die geochemische Stabilität und Barrierefunktion der technischen und geotechnischen Komponenten eines Endlagers stellen. NORD sieht ein Verfüll- und Verschlusskonzept mit Beton und Bentonit vor. Der Kontakt dieser Materialien mit den Formationswässern kann zu Korrosionsprozessen führen, die das geochemische Milieu im Nahfeld eines nuklearen Endlagers erheblich verändern. Dabei entstehen hyperalkaline Bedingungen (pH 10-13) mit mittleren bis hohen Ionenstärken (bis ~ 3 M), und es kommt zur Freisetzung organischer und silicatischer Liganden. Diese Liganden – ebenso wie gelöstes Eisen aus der Korrosion der Einlagerungsbehälter – können die Radionuklidrückhaltung durch Komplexbildung und kompetitive Effekte wie z. B. Sorption erheblich beeinflussen.

Während frühere nationale und internationale Studien vornehmlich Systeme mit niedriger Ionenstärke betrachteten [3-5], zeigten erste grundlegende Untersuchungen des Verbundprojektes GRaz I („Geochemische Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen“, 9/2015-2/2020), dass erhöhte Ionenstärken wesentliche Auswirkungen auf die Sorption, Diffusion und Oberflächenkomplexierung von Actiniden an Zementphasen, Bentonit und Tonmineralien haben. Weiterhin wurde der Einfluss von organischen Zementzusatzstoffen und Modellliganden (Gluconat, Citrat, Malat, Lactat sowie Polycarboxylatether wie Glenium®51) auf die Speziation und Rückhaltung der Actiniden untersucht. [6-23]

Im Verbundvorhaben GRaZ II sollte dieser Forschungsansatz unter Berücksichtigung endlagerrelevanten Bedingungen des Modells NORD (pH 10–13, Ionenstärke bis 150 g/L) weiter vertieft werden. Der Einfluss von Fe(II) auf die Rückhaltung von Actiniden an Zementphasen und Bentonit sollte quantitativ untersucht werden. Parallel dazu sollten binäre Systeme wie Actinid/Organik und Actinid/silicatische Liganden erforscht werden, um bestehende Wissenslücken hinsichtlich der Wechselwirkungen mit organischen Zementadditiven und gelöstem Si sowie deren Einfluss auf die aquatische Speziation der Actiniden zu schließen.

Ein wesentliches Ziel besteht darin, ein vertieftes Verständnis auf molekularer Ebene zu entwickeln, das eine Übertragung der Erkenntnisse aus Systemen niedriger Ionenstärke auf die endlagerrelevanteren Bedingungen des Standortmodells NORD ermöglicht. Gleichzeitig sollen neue thermodynamische Daten für relevante Spezies generiert und bestehende Datenbanken wie THEREDA erweitert werden. Die Ergebnisse des Projektverbundes leisten damit einen entscheidenden Beitrag zur Langzeitsicherheitsbewertung eines deutschen Endlagers in Tongesteinsformationen.

Aus der Zielstellung ergaben sich folgende Verbundarbeitspakete:

- AP 1 Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen und Bentonit unter hyperalkalinen Bedingungen bei mittleren bis hohen Ionenstärken
  - AP 1.1 Einfluss von Fe(II) auf die Rückhaltung von Actiniden an Zementphasen
  - AP 1.2 Einfluss von Fe(II) auf die Rückhaltung von Actiniden an Ca-Bentonit
  - AP 1.3 Einfluss von niedermolekularen organischen Liganden auf die Rückhaltung von Actiniden an Zementphasen
  - AP 1.4 Einfluss von niedermolekularen organischen Liganden auf die Rückhaltung von Actiniden an Ca-Bentonit
- AP 2 Wechselwirkung von Actiniden mit organischen und silicatischen Ligandensystemen
  - AP 2.1 Komplexierung von Actiniden mit ausgewählten organischen Referenzliganden
  - AP 2.2 Komplexierung von Actiniden mit ausgewählten Zementadditiven
  - AP 2.3 Wechselwirkung von Actiniden mit silicatischen Systemen: Speziation, Löslichkeit und Thermodynamik

- AP 2.4 Einfluss organischer Liganden auf Actinidenwechselwirkung mit SiO_2/Silicat im alkalischen pH-Bereich
- AP 3 Nachwuchsförderung im Bereich der nuklearen Entsorgung (alle Verbundpartner)

Die Arbeitspakete wurden in einem Verbund nachstehender Partner bearbeitet (in Reihenfolge der Förderkennzeichen aufgelistet):

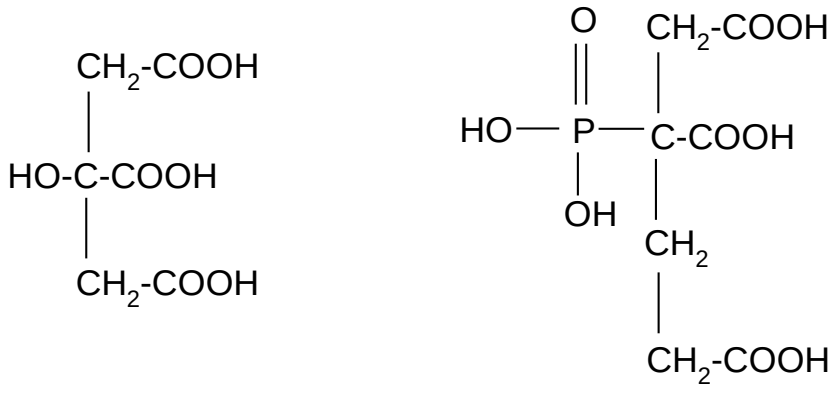
- Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Department Chemie/Kernchemie (02E11860A, JGU)
- Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Ressourcenökologie (02E11860B, HZDR)
- Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung (02E11860C, KIT)
- Universität des Saarlandes, Anorganische Festkörperchemie/Elementanalytik (02E11860D, UdS)
- Technische Universität München, Fachgebiet Theoretische Chemie (02E11860E, TUM)
- Universität Potsdam, Institut für Chemie/Physikalische Chemie (02E11860F, UPPC)
- Technische Universität Dresden, Sachgebiet Strahlenschutz und Professur Radiochemie/ Radioökologie (02E11860G, TUD)
- Universität Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut (02E11860H, UHD)

Die Arbeiten des Teilprojektes der TU Dresden beschäftigten sich speziell mit dem Einfluss des Zementadditivs PBTC (2-Phosphanobutan-1,2,4-tricarboxylsäure) auf die Speziation von Actiniden im binären System Actinid/Organik unter endlagerrelevanten Bedingungen. Diese Arbeiten der TU Dresden waren im Arbeitspaket AP2 des Projektverbundes angesiedelt. Das AP2-TUD1 beinhaltete als Zielstellung die thermodynamische Charakterisierung der Protonierung des PBTC-Liganden, die thermodynamische und strukturelle Charakterisierung der Komplexierung der Actinide/Lanthanide (U(IV, VI), Eu(III), Nd(III), Am(III) mit PBTC als Funktion des pH und der Ionenstärke (NaCl, $CaCl_2$) sowie Untersuchungen zum Einfluss von Konkurrenzmetallionen (z.B. Fe^{2+}). Im AP2-TUD2 sollte der Einfluss von relevanten Liganden (Citrat, PBTC) auf die Eigenschaften von silikatischen Lösungen/Suspensionen bezüglich ihrer Speziation und daraus abgeleitet auf die Wechselwirkungen mit Actiniden untersucht werden. Im Rahmen der GRaZ II-Verlängerung sollten zudem die Reduktionsprozesse von U(VI) zu U(IV) in Anwesenheit von PBTC, induziert durch UV-Licht oder Gammastrahlung, untersucht werden. Darüber hinaus sollten U(IV)-PBTC-Komplexe sowohl thermodynamisch als auch strukturell charakterisiert und der Einfluss konkurrierender Metallionen auf deren Stabilität und Zusammensetzung analysiert werden. Für die Untersuchungen war ein Multi-Methoden-Ansatz vorgesehen, bestehend aus komplementären spektroskopischen Verfahren (UV-Vis-, zeitaufgelöste Laserfluoreszenz-, FT-IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie), isothermer Titrationskalorimetrie (ITC) sowie quantenchemischen Berechnungen (DFT und Molekulardynamik, in Zusammenarbeit mit den Verbundpartnern HZDR und TU München). Die Arbeiten der TU Dresden ergänzen die Untersuchungen der Verbundpartner im Arbeitspaket AP 1, indem sie ein grundlegendes Verständnis zur Actinid-PBTC-Komplexierung liefern – eine Voraussetzung für das Verständnis der ternären Wechselwirkungen Actinid/Festphase/PBTC.

Ein besonderer Schwerpunkt des AP3 (neben den Qualifizierungsarbeiten von Studierenden und Doktoranden) war die Ausrichtung eines zweitägigen Doktorandenworkshops für die in GRaZ II beschäftigten Doktoranden und Nachwuchswissenschaftler. Er wurde von der TUD geplant und organisiert und im März 2024 durchgeführt. Der Workshop befasste sich mit Karrieremöglichkeiten nach der Promotion und beinhaltete eine Führung zum Ausbildungskernreaktor (AKR II) der TU Dresden.

II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

In der industriellen Praxis wird Zement eine Vielzahl organischer Verbindungen zugesetzt, um die Verarbeitbarkeit, Dichtigkeit, Dauerhaftigkeit sowie die Früh- und Endfestigkeit zu verbessern oder gezielt spezifische Eigenschaften von Frisch- und Festbeton zu modifizieren. [24] Einige organische Zementadditive auf Basis von (Poly-)Hydroxycarboxylaten wirken als starke Komplexbildner. Sie finden ebenfalls Anwendung in Dekontaminations- und Trennprozessen des Kernbrennstoffkreislaufs und gelangen auch in Endlager. Zu den relevanten Vertretern zählen Gluconsäure, Citronensäure und EDTA. In Worst-Case-Szenarien des Langzeitsicherheitsnachweises eines nuklearen Endlagers wird der Fall eines Wasserzutritts betrachtet, infolgedessen es zu Beton- und Zementdegradation kommt. Hierbei können Zementadditive und deren Degradationsprodukte aus Zementstrukturen ausgewaschen werden und mit freigesetzten Radionukliden wechselwirken, wodurch deren Speziation und damit Migration beeinflusst wird. [6,25]
2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) zählt zu den industriell am häufigsten eingesetzten Organophosphonaten und ist ein zentraler Vertreter phosphoncarboxylatbasierter Zementadditive. Neben ihrer Funktion als hochwirksamer Langzeitverzögerer im Zement wird PBTC auch als Korrosionsschutzmittel in Stahlbeton sowie als Dispergiermittel in der Wasseraufbereitung und als Antikorrosionsmittel in Kühlwasserkreisläufen genutzt. In der Zementtechnologie kommt PBTC insbesondere bei der gezielten Steuerung der Zementhydratation zum Einsatz, etwa in Kombination mit Beschleunigern für das Nasssprizverfahren im Tunnelbau und bei Tiefbohrungen. [26-31]
Aufgrund der vier funktionellen Gruppen – einer Phosphonat- und drei Carboxylgruppen – besitzt PBTC ein hohes Komplexierungsvermögen gegenüber Metallionen wie Ca^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+} und Fe^{3+} [32,33]. Trotz der vielfältigen Anwendungen finden sich in der Literatur bislang nur vereinzelte Angaben zu Stabilitätskonstanten von Metallion-PBTC-Komplexen [34]. Aufgrund struktureller Ähnlichkeiten zwischen PBTC und Citronensäure (Abb. 1) sowie vergleichbarer pK_s-Werte der drei Carboxylgruppen [35] lag zu Beginn des Vorhabens die Annahme nahe, dass PBTC ähnliche starke Komplexe mit Actiniden bildet wie Citrat [15,36,37], aber auch wie Gluconat [38-40].



a) *b)*

Abb. 1: Molekulare Struktur von a) Citronensäure, b) 2-Phosphanobutan-1,2,4-tricarboxylsäure PBTC

Erste Hinweise bezüglich einer Wechselwirkung des Uranylions (UO_2^{2+}) mit PBTC finden sich in [41], wo in einer 2020 erschienen Studie ein neuartiges Adsorptionsmittel – PBTC-ummantelte, mit Chitosan beschichtete magnetische Siliciumdioxid-Nanopartikel – hergestellt und zur Adsorption von Uran aus wässrigen Lösungen verwendet wurde. Im Verlauf der Projektlaufzeit wurde eine Studie veröffentlicht, in der die Wechselwirkung von UO_2^{2+} mit den drei Modell-Phosphonocarboxylaten Phosphonoameisensäure (PFA), Phosphonoessigsäure (PAA) und Phosphonopropionsäure (PPA) im sauren pH-Bereich strukturell und thermodynamisch detailliert untersucht wurde. UO_2^{2+} bildet mit allen drei Liganden in deren monoprotonierter Form 1:1-Komplexe, wobei die Spezies [UO_2(PFAH)], [UO_2(PAAH)] und [UO_2(PPAH)] Chelatstrukturen mit fünf-, sechs- bzw. siebengliedrigen Ringen ausbilden. Die Koordination erfolgt jeweils über ein Sauerstoffatom der Carboxylat- sowie eines der Phosphonatgruppe. Die

Stabilität der Komplexe wird zusätzlich durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem Proton der Phosphonatgruppe und einem axialen Uranylsauerstoffatom begünstigt [42].
Aufgrund der hohen Relevanz stark komplexierender organischer Zementadditive auf die Actinidenretention unter endlagerrelevanten Bedingungen waren daher grundlegende thermodynamische und strukturelle Untersuchungen zur Actinidenwechselwirkung mit PBTC, als wichtigem Vertreter der phosphonathaltigen Zementadditive, notwendig. Die Herausforderung des Projekts bestand darin, dass keinerlei Literaturdaten, Referenzen oder Vorarbeiten vorlagen, die sich explizit mit der Wechselwirkung von PBTC mit Actiniden und Lanthaniden im Hinblick auf eine strukturelle und thermodynamische Charakterisierung befassten. Daher war es vorrangiges Ziel des Projekts, durch eine Kombination experimenteller und theoretischer Untersuchungen erstmals grundlegende Erkenntnisse über Struktur und Thermodynamik der Komplexbildung von PBTC mit ausgewählten Actiniden- und Lanthanidenionen zu gewinnen.
Unter den reduzierenden Bedingungen, wie sie in einem potenziellen Endlager vorherrschen, liegt Uran überwiegend in der vierwertigen Form U(IV) vor. Aufgrund der geringen Löslichkeit der meisten Uran(IV)-Verbindungen gilt es als weitgehend immobil. Bestimmte organische Liganden, wie etwa Citronensäure, können jedoch stabile, gut lösliche U(IV)-Komplexe bilden, die selbst im alkalischen pH-Bereich stabil sind und somit zur Mobilisierung von U(IV) beitragen können.
Die photokatalytischen Eigenschaften von Uran(VI)-organischen Komplexen sind seit langem bekannt. Sie können zur Reduktion von U(VI) zu U(IV) sowie zur Oxidation (bzw. zum Abbau) des organischen Liganden führen.[43] Ein vielfach untersuchtes System ist hierbei auch das Uran(VI)-Citrat-System, das ausführlich in [44] und den dort genannten Referenzen beschrieben ist. Im Rahmen des Vorhabens sollte daher untersucht werden, inwieweit auch im U(VI)-PBTC-System eine photochemisch induzierte Reduktion von U(VI) sowie eine Degradation des PBTC-Liganden stattfindet. Dabei sollten strukturelle Veränderungen des PBTC-Liganden – wie Decarboxylierung oder Oxidation der Phosphonatgruppe – sowie Veränderungen der U(VI)-PBTC-Komplexe und mögliche Komplexbildungen zwischen U(IV) und PBTC bzw. den Abbauprodukten nachgewiesen werden.

II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Verwendung der Zuwendung
Die im Folgenden beschriebenen Projektarbeiten wurden überwiegend von einer Postdoktorandin durchgeführt, die im Rahmen des Vorhabens vom 1. Januar 2021 bis zum 31. Oktober 2024 angestellt war. Eine zentrale Investition war die Anschaffung eines Mikro-Titrationskalorimeters (MicroCal PEAQ-ITC von Malvern Panalytical), das für die direkte Bestimmung von Komplexierungsenthalpien und -konstanten und damit für die thermodynamische Charakterisierung der Actinidenkomplexierung mit organischen Liganden notwendig war. Weitere wesentliche Ausgaben entfielen auf labortechnisches und analytisches Verbrauchsmaterial für die experimentellen Arbeiten sowie auf Dienstreisen zu Verbundprojekttreffen und internationalen Fachkonferenzen zur Präsentation der Ergebnisse. Die bereitgestellten Fördermittel wurden entsprechend ihrer Zweckbindung eingesetzt. Für weitere Details wird auf die Zwischennachweise und Verwendungsnachweise der Drittmittelverwaltung der TU Dresden verwiesen.

Projektablauf
Zu Beginn des Projekts wurde 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) aus verschiedenen kommerziellen Quellen bezogen. Da PBTC in der Regel nur als 40–50 %ige wässrige Lösung mit schwankender Reinheit erhältlich ist, war eine genaue Charakterisierung der erworbenen Chargen erforderlich. Mittels NMR-Spektroskopie wurden Konzentration und Reinheit der Proben überprüft (siehe Supporting Information in [45]). Zusätzlich wurde versucht, PBTC mittels präparativer HPLC aufzureinigen und zu konzentrieren bzw. eine geeignete Methode dafür zu entwickeln. Das Verfahren erwies sich jedoch als sehr aufwendig und führte nicht zum angestrebten Ziel, eine PBTC-Lösung mit über 90 % Reinheit zu erhalten. Diese vorbereitenden Untersuchungen bildeten die Grundlage für die weiteren

Projektarbeiten. Für alle nachfolgenden Experimente wurde eine mittels NMR gut charakterisierte PBTC-Lösung bekannter Konzentration (46%) aus einer einheitlichen Charge verwendet.
Ein zentrales Ziel des Projekts war die thermodynamische Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen PBTC und Lanthaniden/Actiniden. Da bislang keine zuverlässigen thermodynamischen Daten zur Protolyse von PBTC vorlagen, wurde diese zunächst im NaCl-Medium mittels NMR-Spektroskopie und Mikro-Titrationskalorimetrie untersucht. Dabei konnten grundlegende thermodynamische Parameter wie pKs-Werte und Reaktionsenthalpien (ΔH) bestimmt werden, die die Basis für die anschließenden Untersuchungen im Actinid/Lanthanid-PBTC-System bildeten.
Im weiteren Projektverlauf wurden die Wechselwirkungen von U(VI) sowie Eu(III), Nd(III), Am(III) mit PBTC umfassend untersucht. Ziel war sowohl die strukturelle Aufklärung der gebildeten Komplexe als auch deren thermodynamische Charakterisierung. Zu diesem Zweck wurden spektroskopische Methoden (IR, Raman, UV-Vis, zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS), NMR) und die Mikro-Titrationskalorimetrie eingesetzt. Die Untersuchungen erfolgten über einen weiten pH-Bereich von sauer bis alkalisch, um einen vollständigen Überblick über die Speziation zu gewinnen. Ergänzt wurden die experimentellen Arbeiten durch quantenchemische Berechnungen (DFT), die in Zusammenarbeit mit der TU München und dem HZDR durchgeführt wurden. Im letzten Projektabschnitt wurde die photokatalytische Reduktion von U(VI) zu U(IV) durch PBTC, induziert durch UV-Licht, sowie die anschließende Komplexbildung zwischen U(IV) und PBTC mittels UV-Vis- und NMR-Spektroskopie untersucht.

Herausforderungen/Planänderungen
Im Projektverlauf traten nicht vorhersehbare Herausforderungen auf, die zu Anpassungen im Arbeitsplan führten. Erstens konnte die ursprünglich geplante umfangreiche Nutzung der TRLFS, die typischerweise zur Analyse von Actiniden- und Lanthaniden-Speziationen im µM-Konzentrationsbereich verwendet wird, nicht wie vorgesehen erfolgen. Es zeigte sich, dass PBTC unter wiederholter Laserbestrahlung photochemisch abgebaut wird. Daher wurde auf TRLFS-Messungen bei Tieftemperatur (in Kooperation mit der Universität Potsdam) sowie auf den spektroskopischen Methoden wie NMR, IR, Raman und UV-Vis umgestellt. Letztere erfordern jedoch deutlich höhere Konzentrationen (im mM-Bereich), was in einigen Fällen zu Löslichkeitsproblemen und Ausfällungen führte.
Zweitens konnte die Mikro-Titrationskalorimetrie für das hier untersuchte System Actinid/Lanthanid-PBTC nicht wie geplant im vollem Umfang genutzt werden. Eine zuverlässige kalorimetrische Auswertung setzt voraus, dass der pH-Wert während der Titration konstant bleibt. Bei den Untersuchungen im Actinid/Lanthanid-PBTC-System, insbesondere im pH-Bereich von 2 bis 7, kam es jedoch zu deutlichen pH-Verschiebungen durch Protonenfreisetzung. Diese beeinflussen die Wärmebilanz der Titration erheblich, da sie sowohl direkt (über die Neutralisationsreaktion) als auch indirekt (durch veränderte Speziationen) zusätzliche Wärmebeiträge liefern. Zum Untersuchungszeitpunkt stand keine Software zur Verfügung, die solche Effekte adäquat modellieren konnte. Mit der Entwicklung einer eigenen Auswertesoftware, die sowohl die pH-bedingten Wärmebeiträge als auch die Speziationsänderungen berücksichtigt, wurde zwar begonnen, sie konnte jedoch im Förderzeitraum nicht fertiggestellt werden.
Drittens erwiesen sich die Untersuchungen zur Wechselwirkung von Actiniden und Lanthaniden mit dem PBTC-Liganden als unerwartet anspruchsvoll. Der Ligand verfügt über zwei stark koordinierende funktionelle Gruppen (Phosphonat und Carboxylat), wodurch sich – abhängig von pH-Wert, Ionenstärke, Metall-Ligand-Verhältnis und Lösungsmatrix – eine Vielzahl an Komplexspezies bildet. Diese Komplexität erschwert sowohl die eindeutige Charakterisierung der Komplexspezies und als auch die Interpretation der gewonnen experimentellen Daten erheblich.

II.4 Erzielte Ergebnisse

II.4.1 Untersuchungen zur Protolyse von PBTC

Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie

Die hier dargestellten NMR-spektroskopischen Ergebnisse zur Protolyse von PBTC wurden in einer gemeinsamen Publikation mit dem Verbundpartner HZDR veröffentlicht (siehe Ref. [45]):

Kretzschmar, J.; Wollenberg, A.; Tsushima, S.; Schmeide, K.; Acker, M.: 2-Phosphonobutane-1, 2, 4,-Tricarboxylic Acid (PBTC): pH-Dependent Behavior Studied by Means of Multinuclear NMR Spectroscopy. Molecules 2022, 27, 4067, doi:10.3390/molecules27134067.

Trotz der vielfältigen industriellen Verwendung von PBTC lagen bislang nur unzureichend verlässliche thermodynamische Daten zur Protolysereaktion (Protonierungs- bzw. Deprotonierungsgleichgewichte) vor. Besonders uneinheitlich waren bisher die Literaturdaten für die ersten und letzten pKs-Werte. Um diese Lücke zu schließen, wurde in der vorliegenden Studie die Protolysereaktion von PBTC mithilfe von multinuklearer NMR-Spektroskopie detailliert untersucht.
Für die Untersuchung der Protolysegleichgewichte von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) wurden pH- bzw. pD-abhängige NMR-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden drei verschiedene Probenreihen angefertigt: Die erste Reihe (S1) bestand aus PBTC-Lösungen mit einer Konzentration von 350 mM in deuteriertem Wasser (D_2O), die den gesamten pD-Bereich von 0 bis 13 abdeckten. Die zweite Reihe (S2) umfasste 1 mM PBTC in H_2O im pH-Bereich von 0 bis 11. Die dritte Probenreihe (S3) enthielt 25 mM PBTC in einem Lösungsgemisch aus 90 % H_2O und 10 % D_2O und wurde im Bereich von pH 2 bis 8 titriert.
Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden mit einem Agilent DD2-600 NMR-System bei einer magnetischen Feldstärke von 14,1 Tesla durchgeführt. Die Resonanzfrequenzen betrugen dabei 599,8 MHz für ^{1}H, 150,8 MHz für ^{13}C und 242,8 MHz für ^{31}P. Für die ^{1}H-NMR-Messungen wurden 32 Scans unter Verwendung der Wasserunterdrückung aufgenommen, wobei TMSP-d_4 als Referenz diente. Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden mit 1024 Scans unter ^{1}H-Breitbandentkopplung aufgezeichnet. Die quantitativen ^{31}P-NMR-Messungen erfolgten mit inverser ^{1}H-Entkopplung. Zur vollständigen Strukturaufklärung kamen zusätzlich zweidimensionale NMR-Experimente zum Einsatz. Hierzu gehörten H,C-HSQC- und H,C-HMBC-Experimente zur ^{13}C-Signalzuordnung, H,P-HMBC zur Analyse der ^{31}P-Signale sowie NOESY-Experimente zur Untersuchung räumlicher Proton-Proton-Wechselwirkungen.
Die pH-abhängigen chemischen Verschiebungen sowie die skalaren Kopplungskonstanten wurden mithilfe nichtlinearer sigmoider Fitfunktionen ausgewertet.
Begleitend wurden quantenchemische Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem Programmpaket Gaussian16 durchgeführt. Verwendet wurde das B3LYP-Funktional in Kombination mit einem polarisierbaren Kontinuumsmodell (PCM) für Wasser. Die Optimierung der Molekülstrukturen erfolgte unter besonderer Berücksichtigung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen; die resultierenden Geometrien wurden durch Schwingungsfrequenzanalysen als energetische Minima bestätigt.
Mithilfe von ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR wurden pH-abhängige Titrationsreihen durchgeführt, mit dem Ziel, durch präzise Auswertung der chemischen Verschiebungen und skalaren Kopplungskonstanten (J) die pKs-Werte der funktionellen Gruppen von PBTC zu bestimmen. Die Untersuchung deckte einen pH-Bereich von 0 bis 11 ab. Die chemische Struktur sowie die pH-abhängigen NMR-Spektren sind in Abb. 2 dargestellt. Die aus den Spektren ermittelten pKs-Werte für 0,5 m NaCl sind: pKs_1 = 0,90 ± 0,02; pKs_2 = 3,92 ± 0,02; pKs_3 = 4,76 ± 0,03; pKs_4 = 6,13 ± 0,03 und pKs_5 = 9,79 ± 0,02 (siehe auch Tab. 2)
Dabei wurden die beiden Extremwerte (pKs_1 und pKs_5) eindeutig der Phosphonsäuregruppe zugeordnet, was sich sowohl aus der ^{31}P-chemischen Verschiebung als auch aus der typischen Upfield-/Downfield-Verschiebung im stark sauren bzw. alkalischen Bereich ergab. Die mittleren drei pKs-Werte lassen sich den Carbonsäuregruppen zuordnen, wobei pKs_3 eindeutig der Carboxylgruppe C4′ zugeschrieben wurde (Abb. 2A). Die Zuordnung der übrigen beiden pKs-Werte zu C1′ und C2′ erfolgte durch eine Kombination aus chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und DFT-Berechnungen.

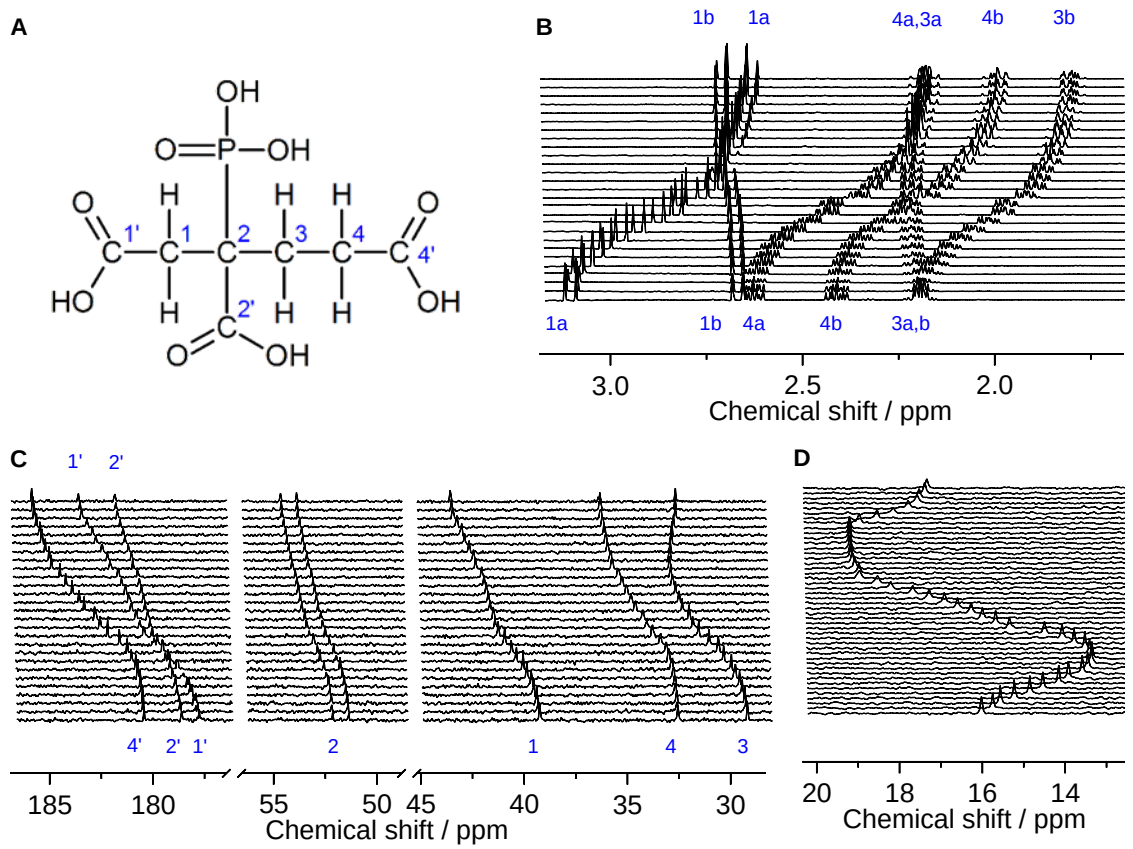


Abb. 2: (A) Struktur von PBTC mit der in dieser Arbeit verwendeten Atombezeichnung. (B)–(D) NMR-pH-Titrationsreihen von PBTC in 0,5 m NaCl-Lösung. (B) $^{1}H\{^{31}P\}$-NMR- und (C) $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 25 mM PBTC im pH-Bereich von 2 bis 8 sowie (D)^$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 1 mM PBTC im pH-Bereich von 0 bis 11; die pH-Werte steigen von unten nach oben in Schritten von 0,2 bis 0,4 pH-Einheiten. Zur besseren Übersicht sind nur die relevanten Spektralbereiche dargestellt. Abb. entnommen aus [45]

DFT-Berechnungen bestätigten, dass die erste Deprotonierung an der Phosphonatgruppe erfolgt, gefolgt von der Carboxylgruppe C1′ (pKs_2), dann C4′ (pKs_3) und anschließend C2′ (pKs_4), bevor in stark alkalischer Lösung das zweite Proton der Phosphonatgruppe entfernt wird (pKs_5). Die relativen Energien der DFT-optimierten Molekülstrukturen der unterschiedlich protonierten Spezies H_nL^{n-5} (n = 0 bis 5) sind in Tab. 1 zusammengefasst, die energetisch günstigsten Deprotonierungssequenzen der Spezies $HnL^{(5-n)}$ werden in Abb. 3 gezeigt. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen spielen eine zentrale Rolle bei der Stabilisierung teilweise deprotonierter PBTC-Spezies. Die DFT-Berechnungen zeigten, dass diese Wasserstoffbrücken Bindungslängen zwischen 1,50 und 1,67 Å aufweisen und bevorzugt zwischen der Phosphonsäuregruppe und den Carboxylgruppen in den Positionen 1’ und 2’ ausgebildet werden.

Tab. 1: Relative Energien (in kcal·mol^{-1}), berechnet auf Basis der DFT-optimierten Strukturen in Abb. 3, für eine gegebene Spezies, bei der die Deprotonierung an der jeweiligen funktionellen Gruppe erfolgt ist.

Spezies	**Carboxylgruppen**				Bezeichnung in Abb. 3
	P*[1]	**1’**	**2’**	**4’**	
H_4L^-	±0,0	+26,8	+9,0	+25,3	B
H_3L^{2-}	—	±0,0	+7,6	+14,8	C
H_2L^{3-}	—	—	+7,7	±0,0	D
HL^{4-}	+8,6	—	±0,0	—	E

[1] P* bezeichnet die Phosphonatgruppe

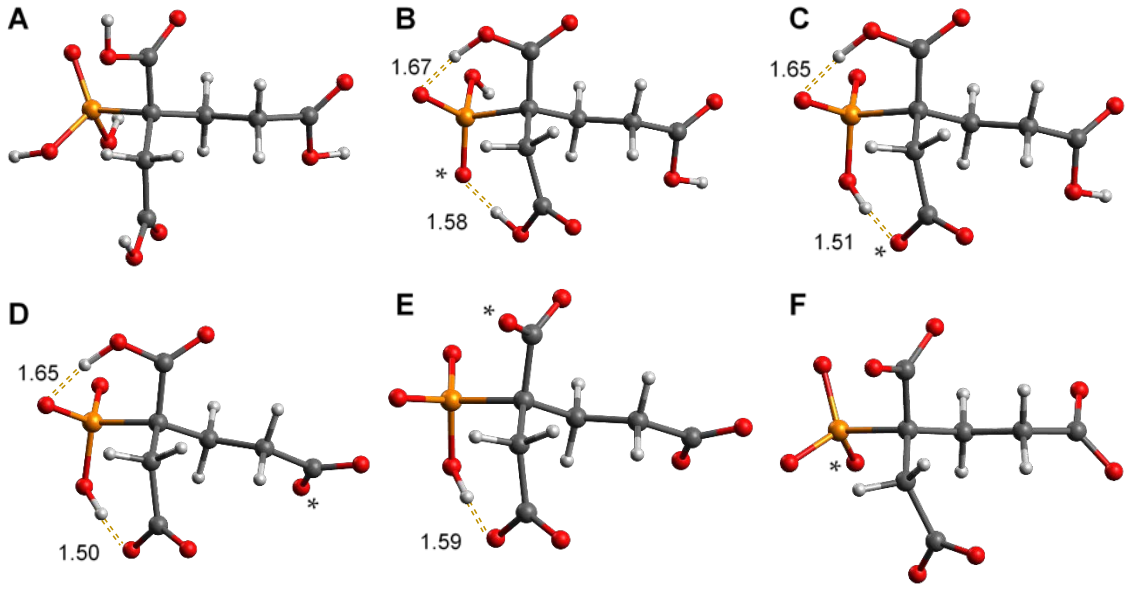


Abb. 3: DFT-optimierte Strukturen der $H_nPBTC^{(5-n)}$-Spezies mit der jeweils niedrigsten Energie (n = 5 bis 0), entsprechend der sukzessiven Deprotonierun (gemäß Tab. 1), dargestellt in A bis F. Die Stellen der jeweiligen Deprotonierung sind mit einem Sternchen markiert. Gestrichelte Linien kennzeichnen intramolekulare Wasserstoffbrücken, wobei die OH···O-Abstände in Ångström (Å) angegeben sind. Abb. entnommen aus [45]

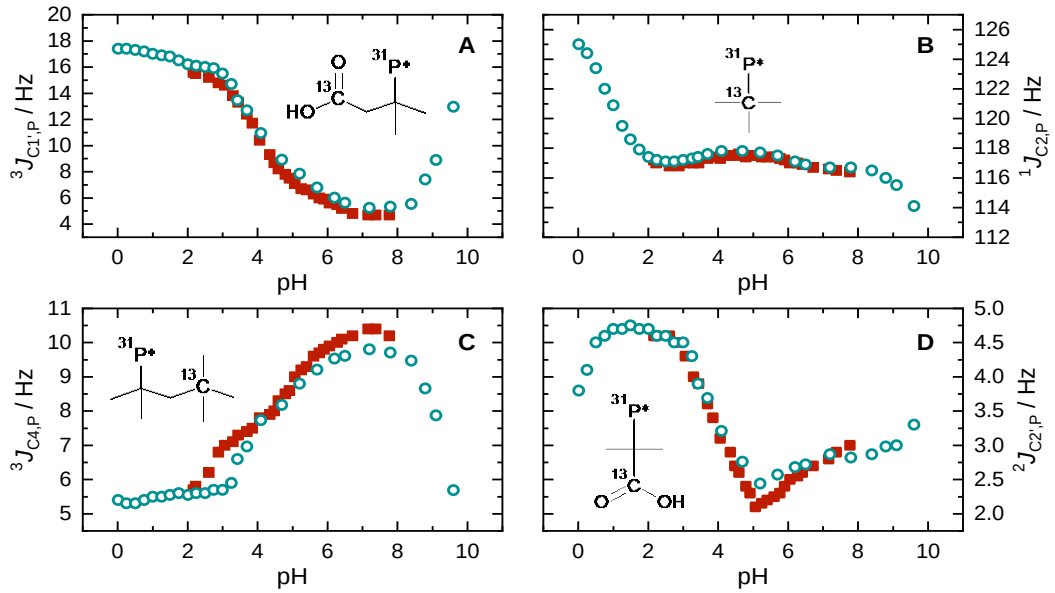


Abb. 4: Diagramme der skalaren^^{13}C–^{31}P Spin-Spin-Kopplungskonstanten (betragsmäßige Werte) in Abhängigkeit von pH bzw. pD: (A) ^3J(C1′–P), (B) ^1J(C2–P), (C) ^3J(C4–P) und (D) ^2J(C2′–P). Rote Quadrate zeigen die pH-Titrationsreihe von 25 mM PBTC in 0,5 molaler NaCl-Lösung in 90/10 (v/v) H_2O/D_2O, blaue Kreise entsprechen der pD-Titrationsreihe von 350 mM PBTC in D_2O ohne Hintergrundelektrolyt. Die eingefügten Grafiken veranschaulichen die jeweils betrachteten Kopplungspfade. Abb. entnommen aus [45]

Ein weiteres Ergebnis ist die pH-abhängige Veränderung der ^{13}C-^{31}P-Kopplungskonstanten. Besonders deutlich zeigt sich dies bei den 3J_Kopplungen zwischen C1′ und P sowie C4 und P, die jeweils Karplus-ähnliche pH-Abhängigkeiten zeigen (Abb. 4). Diese spiegeln konformationelle Änderungen des PBTC-Moleküls in Abhängigkeit von der Ladungsverteilung wieder. Auch das Verhalten der geminalen 2J_H,H-Kopplung zwischen den H1-Protonen konnte erfolgreich zur Differenzierung der elektronischen Umgebungen genutzt werden.

Untersuchung mittels isothermer Mikro-Titrationskalorimetrie

Die Protolyseenthalpien der drei Carboxylgruppen von PBTC wurden mittels isothermer Mikro-Titrationskalorimetrie mit dem im Projekt beschafften Gerät *MicroCal PEAQ-ITC* (Malvern Panalytical) bestimmt. Die beiden Protolyseenthalpien der Phosphonatgruppe konnten aufgrund ihrer pKs-Werte (0,9 und 9,79) im stark sauren bzw. alkalischen pH-Bereich mit dem Gerät nicht erfasst werden.

Diverse PBTC-Lösungen (1–4 mM in 0,5 M NaCl, $pH_{c,Start}$ 3–8) wurden mit HCl-Lösungen (5–25 ml, ebenfalls in 0,5 m NaCl) titriert. Zur Korrektur der Verdünnungswärmen des Titranten (HCl) wurde 0,5 m NaCl mit identischem $pH_{c,Start}$ wie die jeweilige PBTC-Lösung titriert. Die erhaltenen Rohthermogramme der Titrationen wurden mittels NITPIC [46] basislinien-korrigiert und integriert (Abb. 5) Die integrierten Wärmekurven der PBTC-Titrationen wurden um die Verdünnungswärme des Titranten (HCl) korrigiert. Die beschriebene Aufbereitung der Messdaten gilt auch für die in den folgenden Kapiteln dargestellten ITC-Messungen. Aus den so erhaltenen Wärmekurven verschiedener PBTC-HCl-Titrationen wurden anschließend mithilfe der Programme HypDeltaH [47] und SEDPHAT [48] (Global Fit) die Protolyse-enthalpien ermittelt. Dabei wurden die mittels NMR-Spektroskopie bestimmten pKs-Werte als Startparameter als auch als konstante Parameter verwendet.

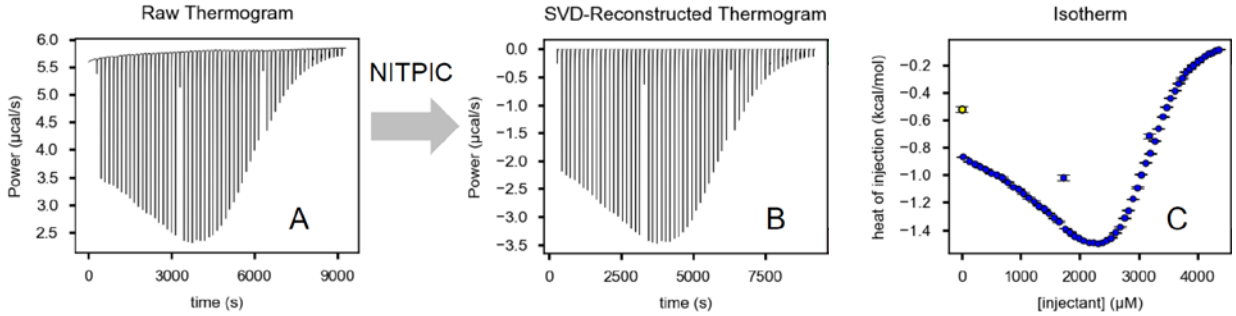


Abb. 5: Beispiel für gemessenes Roh-Thermogramm (A), mittels NITPIC [46] basislinienkorrigiertes Thermogramm (B) und entsprechend integrierte Wärmekurve (C) für eine kalorimetrische Titration von 3,88 mM PBTC mit 10 mM HCl ($pH_{c,Start}$ = 5; I_m = 0,5 m NaCl)

Abb. 6 zeigt integrierte Wärmekurven der PBTC-Titrationen bei unterschiedlichen Ausgangs-pH-Werten sowie die darüber berechnete Speziation der PBTC-Protolyse.

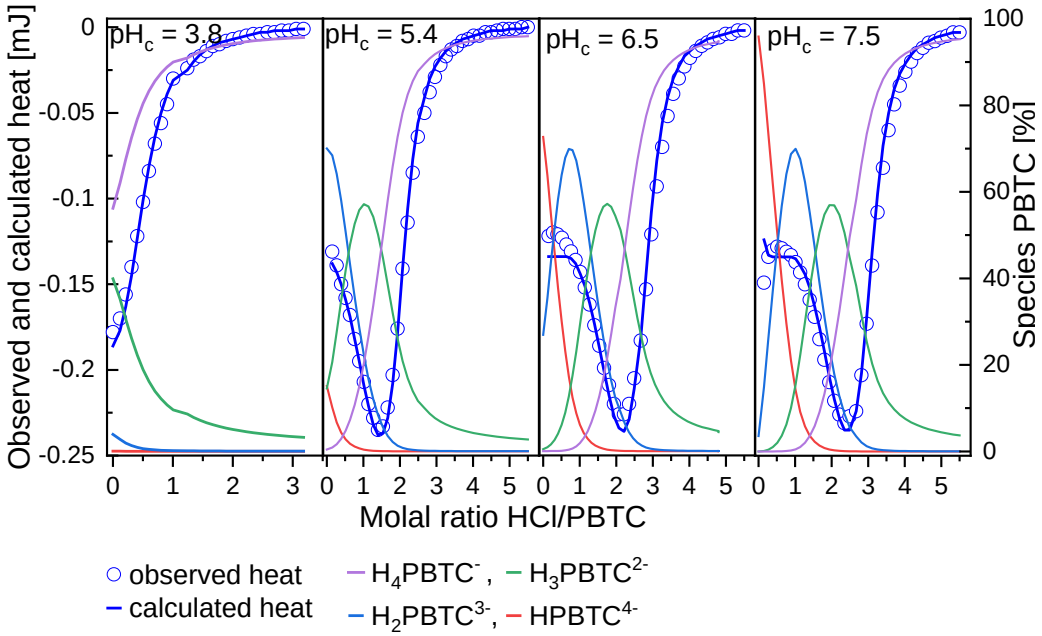


Abb. 6: Integrierte Wärmekurven (blaue Punkte) der kalorimetrischen Titration von 2 mM PBTC mit 20 mM HCl und berechnete Speziation der Protolyse von PBTC (farbige Linien) bei verschieden Start-pH-Werten

In Tab. 2 sind die ermittelten thermodynamischen Daten für die Protolyse von PBTC zusammengefasst. Generell ist festzuhalten, dass die Protolyse der drei Carboxylgruppen schwach exotherm verläuft.

Tab. 2: Zusammenfassung der ermittelten Protolyseenthalpien und pKs-Werte von PBTC (T = 25°C)

Deprotonierungs- / Protolysegleichung	ΔH / kJ·mol^{-1}	pKs (ITC) I_m = 0,5 m NaCl	pKs (NMR) I_m = 0,5 m NaCl	pKs (NMR) [2] I_m = 0
$H_5PBTC \leftrightarrow H_4PBTC^- + H^+$	0 (fixed) [1]	n.b	0,90 ± 0,02	1,17 ± 0,02
$H_4PBTC \leftrightarrow H_3PBTC^{2-} + H^+$	-6,5 ± 1,7	3,7± 0,3	3,92 ± 0,02	4,45 ± 0,02
$H_3PBTC \leftrightarrow H_2PBTC^{3-} + H^+$	-2,6 ± 1,5	4,9 ± 0,4	4,76 ± 0,03	5,57 ± 0,03
$H_2PBTC \leftrightarrow HPBTC^{4-} + H^+$	-2,4 ± 1,5	6,2 ± 0,5	6,13 ± 0,03	7,20 ± 0,03
$HPBTC \leftrightarrow PBTC^{5-} + H^+$	0 (fixed) [1]	n.b.	9,79 ± 0,02	11,13 ± 0,02

[1] Diese Werte konnten nicht bestimmt werden.

[2] Die Umrechnung auf I_m = 0 mittels Davies Geleichung [49] $\log\gamma = -0{,}508 \cdot z^2 \cdot (\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) - 0{,}328 \cdot I)$

II.4.2 Untersuchungen zur Wechselwirkung von Uran(VI) mit PBTC

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse zur Wechselwirkung von Uranyl(VI) mit PBTC wurden in einer gemeinsamen Publikation unter Federführung der TU Dresden in Kooperation mit dem HZDR, der TU München und der Universität Potsdam veröffentlicht (siehe Ref [50]):

Kretzschmar, J.; Wollenberg, A.; Chiorescu, I.; Krüger, S., Kraft, R.; Kumke, M. U.; Tsushima, S.; Schmeide, K.; Acker, M.: Uranyl(VI) interaction with 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC): A spectroscopic and computional study over a wide pH range. Molecules, 2025, 30, 4144

Die Wechselwirkung von Uranyl(VI) mit PBTC wurde umfassend untersucht, um Speziation, Bindungsmotive und thermodynamische Eigenschaften der Komplexe zu charakterisieren. Die Experimente erfolgten über einen weiten pH-Bereich (2–12) mit Ligandüberschuss, um konkurrierende Hydrolysereaktionen des U(VI) zu unterdrücken. Erstmals wurden Struktur und Stabilität der U(VI)-PBTC-Komplexe durch die kombinierte Anwendung verschiedener spektroskopischer Methoden (UV-Vis, ATR-FT-IR, Raman, NMR, TRLFS) sowie quantenchemischer Dichtefunktionalrechnungen (DFT) bestimmt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Methoden kurz dargestellt; ausführliche Informationen finden sich in der Publikation.

NMR Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie wurde genutzt, um die Struktur und Speziation von U(VI)-PBTC-Komplexen zu untersuchen. Es wurden ^{31}P-, ^{13}C- ^{1}H- und ^{17}O-NMR-Messungen durchgeführt. Die Proben wurden in einem pH-Bereich von 2 bis 11 untersucht, um die pH-abhängige Komplexbildung zu charakterisieren. Die Lösungen wurden mit D_2O oder H_2O unter Verwendung von NaCl als Hintergrundelektrolyt (I_m = 0,5 m) hergestellt. Verschiedene U(VI):PBTC-Verhältnisse (z. B. 1:1, 1:5, 1:7) wurden untersucht, um die Bindungsmotive und strukturellen Besonderheiten der Komplexe zu analysieren.

Die ^{31}P-NMR-Spektroskopie lieferte entscheidende Informationen über die Koordination der Phosphonatgruppe von PBTC an Uranyl(VI). Die chemischen Verschiebungen der Phosphonatgruppe zeigten deutliche Unterschiede zwischen freiem und gebundenem PBTC. Bei pH 2 wurde ein breites Signal bei δP ~ 20–23 ppm beobachtet, das auf die Bindung der Phosphonatgruppe an Uranyl hinweist. Mit steigendem pH-Wert wurde das Signal schärfer, was auf eine stabilere Bindung bei höheren pH-Werten hindeutet. Ein weiteres Signal bei δP ~ 24 ppm trat ausschließlich unter alkalischen Bedingungen auf und wurde einer weiteren U(VI)-PBTC-Spezies (wahrscheinlich ein U(VI)-OH-PBTC-Spezies) zugeordnet. (Abb. 7A) Die chemischen Verschiebungen des gebundenen PBTC blieben über den gesamten pH-Bereich relativ konstant, was darauf hinweist, dass das Bindungsmotiv der Phosphonatgruppe unabhängig vom pH-Wert erhalten bleibt. Dies deutet darauf hin, dass die Phosphonatgruppe in allen Komplexen als primäre Bindungsstelle fungiert.

Die ^{13}C-NMR-Spektroskopie wurde verwendet, um die Bindung der Carboxylgruppen von PBTC an Uranyl zu untersuchen. Die chemischen Verschiebungen der Carboxylgruppen zeigten, dass insbesondere die Carboxylgruppe C2‘ an der zweiten Position des PBTC-Moleküls an der Komplexbildung beteiligt ist. Die anderen Carboxylgruppen zeigten nur geringe oder keine Verschiebungen, was darauf hindeutet, dass sie nicht direkt an der Koordination beteiligt sind.
Die ^{1}H-NMR-Spektroskopie wurde eingesetzt, um die Protonenumgebung in den Komplexen zu analysieren. Die Signale der Protonen in der Nähe der Phosphonat- und Carboxylgruppen zeigten Verschiebungen, die mit der Bindung von Uranyl korrelierten. Die breiten Signale bei niedrigem pH-Werten deuteten auf dynamische Austauschprozesse zwischen gebundenem und ungebundenem PBTC hin. Mit steigendem pH-Wert wurden die Signale schärfer, was auf eine stabilere Bindung und eine geringere Dynamik hinweist.
Die ^{17}O-NMR-Spektroskopie wurde verwendet, um die Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen der Uranyl-Einheit (O=U=O) und PBTC zu untersuchen. Die chemischen Verschiebungen der Uranyl-Sauerstoffatome blieben über den gesamten pH-Bereich relativ konstant, was darauf hindeutet, dass die Bindung der Uranyl-Einheit an PBTC unabhängig vom pH-Wert stabil bleibt. Dies unterstützte die Hypothese, dass das Bindungsmotiv der Phosphonat- und Carboxylgruppen über den gesamten pH-Bereich erhalten bleibt.

ATR-FT-IR-Spektroskopie

Die ATR-FT-IR-Spektroskopie wurde verwendet, um die Bindungsmotive und die pH-abhängige Speziation der U(VI)-PBTC-Komplexe zu untersuchen. Die Spektren wurden im Bereich von 1800–800 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben wurden in einer NaCl-Hintergrundlösung (I_m = 0,5 m) bei Raumtemperatur gemessen. Es wurden pH-abhängige Serien (pH 2–10) sowie Konzentrationsserien mit U(VI):PBTC-Verhältnissen von 1:1 und 1:5 untersucht. Zur Analyse der Komplexbildung wurden Differenzspektren berechnet, indem die Spektren von freien PBTC-Lösungen von den Spektren der U(VI)-PBTC-Proben subtrahiert wurden.

Die IR-Spektren des freien PBTC zeigten bei niedrigen pH-Werten (pH 2) die charakteristischen Banden für protonierte Carboxylgruppen bei 1715 cm^{-1} (C=O-Streckschwingung) sowie bei 1410 und 1270 cm^{-1} (Deformationsschwingungen). Mit steigendem pH nahm die Intensität dieser Banden ab, während neue Banden bei 1556 cm^{-1} (antisymmetrische COO^--Streckschwingung) und im Bereich von 1399–1311 cm^{-1} (symmetrische COO^--Streckschwingung) auftraten, was auf die Deprotonierung der Carboxylgruppen hinweist. In den Differenzspektren der U(VI)-PBTC-Komplexe wurden bei pH 2 neue Banden bei 1587 cm^{-1} ($\nu_{as}(COO^-)$) und 1350 cm^{-1} ($\nu_s(COO^-)$) beobachtet. (Abb. 7B) Dies zeigt, dass mindestens eine Carboxylgruppe bei der Komplexbildung deprotoniert wird, selbst in saurem Medium. Die Differenz zwischen den antisymmetrischen und symmetrischen COO^--Schwingungen ($\Delta\tilde{\nu}$) betrug 237 cm^{-1} bei pH 2 und stieg auf 256 cm^{-1} bei pH 5 und 267 cm^{-1} bei pH 8 an. Dies deutet auf eine monodentate Koordination der Carboxylgruppen an das Uranylion hin. Mit steigendem pH erfolgt eine schrittweise Deprotonierung der nicht-bindenden Carboxylgruppen, ohne dass sich das grundlegende Bindungsmotiv ändert.
Die Spektren zeigten im Bereich von 1200–850 cm^{-1} charakteristische Banden, die der Phosphonatgruppe zugeordnet werden können. Diese Banden veränderten sich mit steigendem pH, was auf die Beteiligung der Phosphonatgruppe an der Koordination mit U(VI) hinweist.
Die antisymmetrische Streckschwingung des Uranyls ($\nu_3(UO_2)$) wurde bei 961 cm^{-1} für das freie Uranylion beobachtet. Nach der Komplexbildung mit PBTC verschob sich diese Schwingung bathochrom auf 932 cm^{-1} bei pH 2, 915 cm^{-1} bei pH 5 und 899 cm^{-1} bei pH 8. Diese Verschiebung zeigt eine zunehmende Elektronendichte am Uranylion, die durch die Deprotonierung der Liganden und die Schwächung der U=O-Bindung verursacht wird.

Raman Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde verwendet, um die symmetrische O=U=O-Streckschwingung ($v_1(UO_2)$) zu analysieren. Proben mit unterschiedlichen U(VI):PBTC-Verhältnissen (1:0,5 bis 1:5) wurden bei pH 2 untersucht. Weiterhin wurden pH-abhängige Serien (pH 2–11) mit einem siebenfachen Überschuss an PBTC analysiert. Die Raman-Spektren wurden im Bereich von 1150–600 cm^{-1} aufgenommen. Referenzspektren von reinen PBTC-Lösungen wurden aufgenommen und von den U(VI)-PBTC-Spektren subtrahiert, um eine eindeutige Identifikation der uranylspezifischen Raman-Banden zu zu erhalten. Alle Spektren wurden mittels Lorentz-Fits ausgewertet.

Die symmetrische O=U=O-Streckschwingung ($v_1(UO_2)$) des freien Uranyls wurde bei 871 ± 1 cm^{-1} beobachtet. Bei Zugabe von PBTC verschob sich diese Schwingung bathochrom (zu niedrigeren Wellenzahlen), was auf eine Schwächung der U=O-Bindung durch Ligandkoordination hinweist. Bei einem U(VI):PBTC-Verhältnis von 1:5 (pH = 2) wurde ein maximaler Raman-Shift von 833 cm^{-1} erreicht, was auf die Bildung eines 1:2-Komplexes hinweist. Weitere Zugabe von PBTC führte zu keiner signifikanten Veränderung, was auf eine Sättigung der Komplexbildung hindeutet. Die pH-abhängigen Messungen zeigten eine nahezu lineare Abnahme der Raman-Frequenz von 833 cm^{-1} bei pH 2 auf 804 cm^{-1} bei pH 11. (Abb. 7C) Dies deutet auf eine schrittweise Deprotonierung der nicht-bindenden funktionellen Gruppen des Liganden hin, ohne dass sich das grundlegende Bindungsmotiv ändert.

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie wurde eingesetzt, um die Speziation und Komplexbildungskonstanten von U(VI) mit PBTC) zu bestimmen. Proben wurden bei unterschiedlichen U(VI):PBTC-Verhältnissen (1:0,5 bis 1:5) und über einen pH-Bereich von 2 bis 10 gemessen. Die Absorptionsspektren wurden im Wellenlängenbereich von 450 bis 650 nm mit einer optischen Pfadlänge von 50 mm gemessen. Die Bestimmung der Anzahl der Spezies und ihre Verteilung erfolgte mittels Iterative Transformation Factor Analysis (ITFA) [51] und die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten mittels SPECFIT [52].

Die Zugabe von PBTC zu U(VI)-Lösungen bei konstantem pH von 2 führte zu signifikanten Änderungen in den Absorptionsspektren im Vergleich zum freien Uranylion. Eine sukzessive Bathochromverschiebung (bis ca. 9 nm) des Absorptionsmaximums wurde beobachtet, begleitet von einer etwa dreifachen Zunahme der Absorption im Bereich zwischen 424 und 428 nm. Bei einem konstanten U(VI):PBTC-Verhältnis von 1:3,5 und zunehmendem pH verschoben sich die Absorptionsmaxima weiter zu längeren Wellenlängen (Rotverschiebung), insbesondere bei pH-Werten > 5. Die molare Extinktion (ε_{max}) stieg von 20,7 M^{-1} cm^{-1} bei pH 2 auf 28,2 M^{-1} cm^{-1} bei pH 10, was auf Veränderungen in der Speziation des Komplexes hindeutet. (Abb. 7D)
Die ITFA-Analyse zeigte, dass die pH-abhängigen Absorptionspektren durch acht Komponenten beschrieben werden können, die den verschiedenen U(VI)-PBTC-Komplexen und deren unterschiedlichen Protonierungszuständen zugeordnet werden können. Bei pH 2 wurden hauptsächlich freie Uranylionen, ein 1:1-Komplex ($UO_2(H_3PBTC)$) und ein 1:2-Komplex ($UO_2(H_3PBTC)_2^{2-}$) identifiziert. Mit steigendem pH erfolgte eine stufenweise Deprotonierung des PBTC-Liganden im 1:2-Komplex, wodurch bis zu fünf zusätzliche Spezies verschiedenen Protonierungszuständen gebildet wurden. Die ermittelten Komplexbildungskonstanten sind in Tab. 3 zusammengefasst und zeigen für die einzelnen Deprotonierungsstufen des 1:2 Komplexes vergleichbare konditionelle Stabilitätskonstanten. Die gemittelte Komplexbildungskonstanten beträgt $\log K_{12} \approx 9{,}7 \pm 0{,}6$.

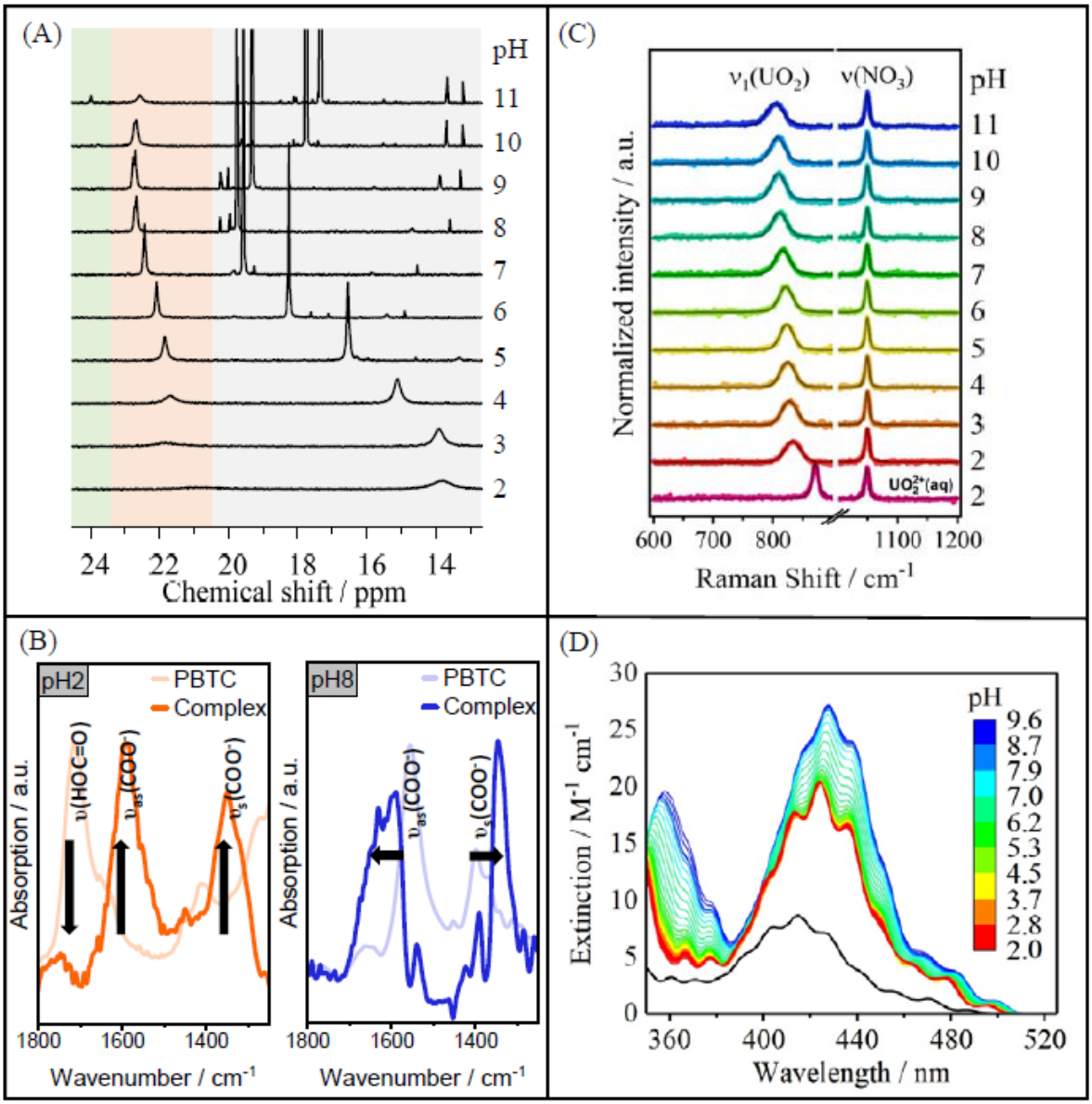


Abb. 7: (A) ^{31}P-NMR-Spektren bei einem U(VI):PBTC-Verhältnis von 1:7 in Abhängigkeit vom pH-Wert, ([U(VI)] = $1 \cdot 10^{-2}$ M), ^{31}P-Signal vom U(VI)-PBTC-Komplex in orange markiert. (B) Ausschnitt aus ATR-FT-IR Spektren bei einem U(VI):PBTC-Verhältnis von 1:5 für pH 2 und 8, ([U(VI)] = $5 \cdot 10^{-3}$ M). (C) Raman-Spektren bei einem U(VI):PBTC-Verhältnis von 1:7 in Abhängigkeit vom pH-Wert, ([U(VI)] = $1 \cdot 10^{-2}$ M, I_m = 0,5 m NaCl). (D) UV-Vis-Spektren bei einem U(VI):PBTC-Verhältnis von 1:3,5 in Abhängigkeit vom pH-Wert, ([U(VI)] = $1 \cdot 10^{-2}$ M, I_m = 0,5 m NaCl), wobei das schwarz gekennzeichnete das Spektrum von freiem U(VI) in Abwesenheit von PBTC bei pH 2 darstellt.

Tab. 3: Komplexbildungkonstanten der U(VI)-PBTC Komplexe bei I_m = 0,5 m NaCl, T = 25 ± 1°C, Fehler: 2σ.

Complex	U(VI)-ligand-proton (xyz)	log β_{xyz} [1)]	log *K*	ΔG / kJ·mol^{-1}
$UO_2(H_3PBTC)^0$	113	25,5 ± 1,0	4,8 ± 0,2	-27
$UO_2(H_3PBTC)_2^{2-}$	126	51,0 ± 0,7	9,7 ± 0,1	-55
$UO_2(H_3PBTC)(H_2PBTC)^{3-}$	125	47,1 ± 0,7	10,5 ± 0,2	-60
$UO_2(H_2PBTC)_2^{4-}$	124	41,6 ± 0,8	9,8 ± 0,2	-56
$UO_2(H_2PBTC)(HPBTC)^{5-}$	123	35,1 ± 0,9	9,3 ± 0,3	-53
$UO_2(HPBTC)_2^{6-}$	122	28,5 ± 1,5	8,9 ± 0,5	-51
$UO_2(HPBTC)(PBTC)^{7-}$	121	19,9 ± 1,5	10,2 ± 0,7	-58

1) $x\ UO_2^{2+} + y\ PBTC^{5-} + z\ H^+ \leftrightarrow (UO_2)_x(PBTC)_y(H)_z^{(2x+z-5y)}$; $\beta_{xyz} = \frac{[(UO_2)_x(PBTC)_y(H)_z^{2x+z-5y}]}{[UO_2^{2+}]^x \cdot [PBTC^{5-}]^y \cdot [H^+]^z}$

TRLFS

Die TRLFS-Messungen wurden an der Uni Potsdam bei kryogenen Temperaturen (T = 4 K) durchgeführt, um photochemische Degradationsprozesse des PBTC und Reduktion des Uranyls zu minimieren. Zwei Probenserien wurden analysiert: eine mit variierenden U(VI):PBTC-Verhältnissen (1:0,5 bis 1:5) bei pH 2 und eine zweite Serie mit einem konstanten U(VI):PBTC-Verhältnis von 1:5 über einen pH-Bereich von 2 bis 9. Die Emissionsspektren wurden im Bereich von 285 bis 855 nm zeitaufgelöste gemessen. Die Daten wurden mittels Parallelfaktorenanalyse (PARAFAC [53]) ausgewertet, um die Anzahl der spektralen Komponenten und deren Speziation zu bestimmen.

Bei pH 2 zeigte die Zugabe von PBTC zu U(VI)-Lösungen eine deutliche Bathochromverschiebung der Emissionsmaxima. Das freie Uranylion (UO_2^{2+}) zeigte Emissionsmaxima bei 486, 507, 530 und 556 nm. Mit zunehmendem PBTC-Gehalt verschoben sich die Maxima auf 500, 522, 545 und 570 nm für den 1:1-Komplex und auf 495, 516, 540 und 564 nm für den 1:2-Komplex. Die Intensität des 1:1-Komplexes nahm mit steigendem PBTC-Gehalt ab, während die des 1:2-Komplexes zunahm, was auf eine bevorzugte Bildung des 1:2-Komplexes bei Ligandüberschuss hinweist. Bei einem konstanten U(VI):PBTC-Verhältnis von 1:5 verschoben sich die Emissionsmaxima des 1:2-Komplexes mit steigendem pH weiter bathochrom. Die Maxima lagen bei 496, 517, 540 und 565 nm bei pH 2 und verschoben sich bei höheren pH-Werten geringfügig, was auf eine schrittweise Deprotonierung der Liganden hinweist. Ein zusätzlicher spektraler Beitrag, der als “Residual” bezeichnet wurde, trat bei höheren pH-Werten auf. Dieser könnte auf photochemische Degradationsprodukte oder Verunreinigungen im PBTC zurückzuführen sein. Die Fluoreszenzlebensdaueren wurden ebenfalls analysiert. Der 1:1-Komplex zeigte eine Lebensdauer von etwa 380 µs, während der 1:2-Komplex eine längere Lebensdauer von 421 µs aufwies. Diese Werte sind größer als die des freien Uranyls, was auf eine stärkere Ligandkoordination hinweist. Die PARAFAC-Analyse identifizierte drei Hauptkomponenten: das freie Uranylion, den 1:1-Komplex und den 1:2-Komplex. Der 1:2-Komplex dominierte bei Ligandüberschuss und höheren pH-Werten.

Quantenchemische Berechnungen

Zur Unterstützung der experimentellen Untersuchungen wurden quantenchemische Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Ziel war es, die Struktur und Stabilität der U(VI)-PBTC-Komplexe zu analysieren und die pH-abhängige Speziation sowie die Bindungsmotive zu analysieren. Die Berechnungen wurden mit dem Turbomole-Softwarepaket [54] unter Verwendung des PBE-Funktionals vom Verbundpartner TU München (Dr. Sven Krüger) durchgeführt. Die Geometrien der Komplexe wurden sowohl in der Gasphase als auch in Lösung optimiert, wobei das COSMO-Modell für die Berücksichtigung von Lösungsmittel-Effekten verwendet wurde. Die Berechnungen umfassten verschiedene Protonierungszustände des PBTC-Liganden sowie unterschiedliche Koordinationsmodi (monodentat, bidentat und chelat).

Die Berechnungen zeigen, dass PBTC bevorzugt unter Ausbildung eines Chelatkomplexes an das Uranylion bindet. Dabei koordinieren die Phosphonatgruppe und die geminale Carboxylgruppe des Liganden, was zur Bildung eines stabilen sechsgliedrigen Rings führt.
Monodentate und bidentate Koordinationen der Phosphonatgruppe allein sind energetisch weniger stabil. Die Chelatbindung ist um 37–43 kJ/mol stabiler als die monodentate oder bidentate Koordination.
Die freie Bildungsenergie der 1:1- und 1:2-Komplexe wurde berechnet. Der 1:2-Komplex ($UO_2(H_3PBTC)_2^{2-}$) ist energetisch stabiler als der 1:1-Komplex ($UO_2(H_3PBTC)$), insbesondere bei höheren pH-Werten und Ligandüberschuss. Die Berechnungen zeigen, dass bei niedrigen pH-Werten (< 2) der 1:1-Komplex bevorzugt wird, während bei höheren pH-Werten der 1:2-Komplex dominiert. Dies stimmt mit den experimentellen Speziationsdaten überein.
Die Berechnungen zeigen, dass die Deprotonierungsenergien des PBTC-Liganden in denU(VI)-PBTC-Komplexen im Vergleich zu freiem PBTC signifikant reduziert sind. Dies führt zu einer Absenkung der pKs-Werte um 1,3–2,6 logarithmische Einheiten, abhängig vom Protonierungszustand des Liganden.

Untersuchung mittels isothermer Mikro-Titrationskalorimetrie (ITC)

Zur Bestimmung der Komplexbildungsenthalpien der U(VI)-PBTC-Komplexe war der Einsatz der Mikro-Titrationskalorimetrie mit dem im Projekt beschafften Micro-Titrationskalorimeter vorgesehen. Wie bereits in Kapitel II.3 beschrieben, traten im Verlauf der Untersuchungen jedoch erhebliche experimentelle Herausforderungen auf. Insbesondere wurde eine kontinuierliche pH-Drift während der Titration beobachtet, welche sowohl das kalorimetrisch gemessene Wärmesignal als auch die chemische Speziation in der Lösung maßgeblich beeinflusste. Ein wesentliches Problem bestand darin, dass keine geeignete Auswertesoftware zur Verfügung stand, die diese pH-und Speziationsänderungen in der Modellierung der Reaktionsenthalpie adäquat berücksichtigen konnte. Die Entwicklung einer eigenen, an diese Anforderungen angepassten Softwarelösung war aus Ressourcengründen – insbesondere aufgrund begrenzter personeller Kapazitäten – im Rahmen des Projekts nicht mehr realisierbar. Für das System U(VI)-PBTC wurden zahlreiche ITC-Messungen unter unterschiedlichen Bedingungen (U(VI) und PBTC-Konzentration, pH-Wert, Ionenstärke, Titrationsregime) durchgeführt, deren Auswertung jedoch aus den genannten Gründen derzeit noch aussteht. Daher konnten im Projektverlauf mittels ITC keine thermodynamischen Daten zur Komplexbildung bestimmt werden. Exemplarisch sind in Abb. 8 typische kalorimetrische Messungen von Uranyl mit PBTC (A, B, Ligandtitration) bzw. Uranyl-PBTC mit HCl (C, D, pH-Titration) gezeigt.

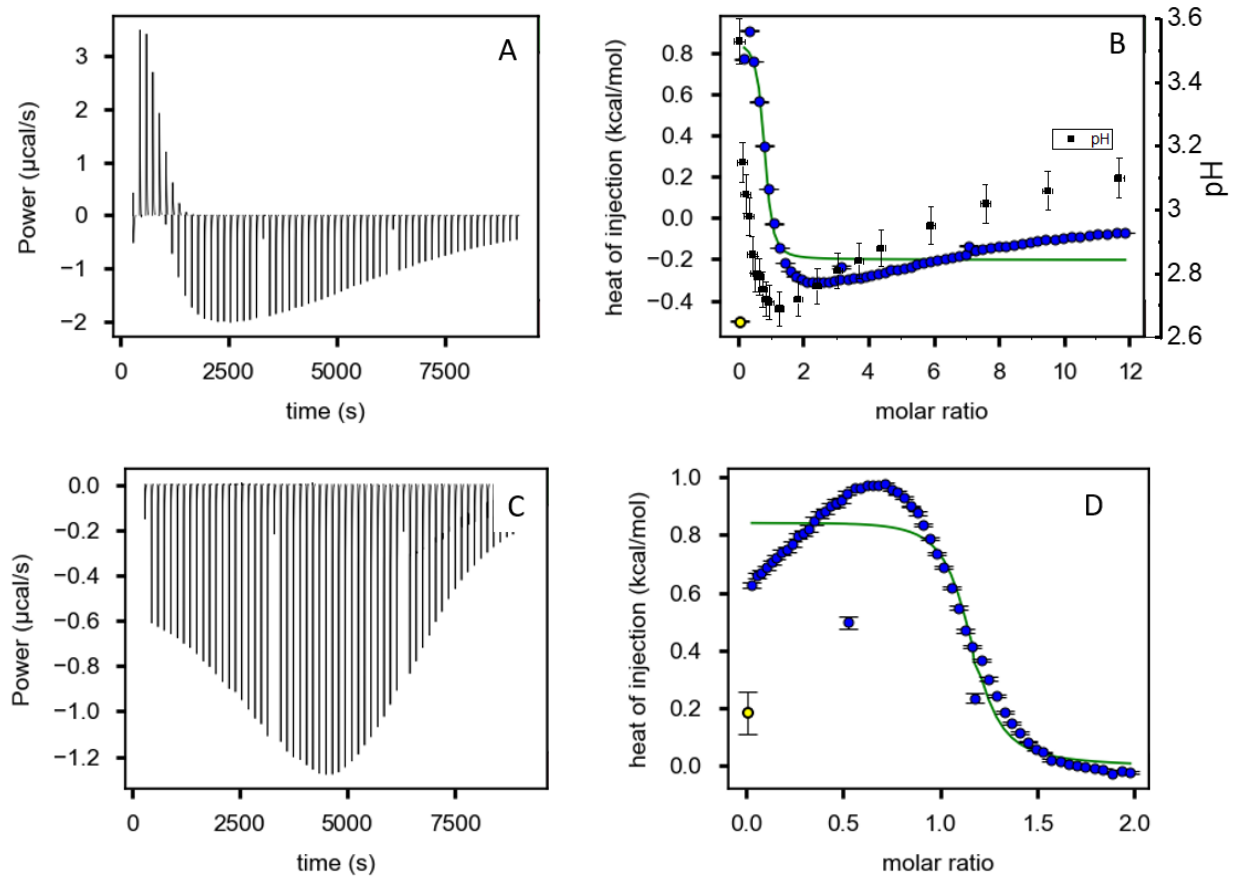


Abb. 8: (A) Typisches Thermogramm einer kalorimetrischen Titration von Uranyl mit PBTC ([UO_2^{2+}] = 2 mM, [PBTC] = 20 mM, pH_t = 3,5, I_m= 0,5 m NaCl, T = 25°C) (B) integrierte Wärmekurve (blaue Punkte) und Verlauf des pH-Wertes der Uranyllprobe in Abhängigkeit des PBTC:U(VI)-Verhältnisses (molar ratio), grüne Kurve: Modellierung basierend auf einem nicht hinreichend geeigneten Modellansatz (C) Typisches Thermogramm einer kalorimetrischen pH-Titration einer Uranyl-PBTC haltigen Probe mit 10 mM HCl ([UO_2^{2+}] = 1 mM, [PBTC] = 4 mM, pH = 5, I_m = 0,5 m NaCl, T = 25°C), (D) integrierte Wärmekurve (blaue Punkte), abzüglich der Wärmekurve der kalorimetrischen pH-Titration der reinen PBTC-Probe mit 10 mM HCl, hier nicht dargestellt, ([PBTC] = 4 mM, pH = 5, I_m = 0,5 m NaCl); grüne Kurve: Modellierung basierend auf einem nicht hinreichend geeigneten Modellansatz

Zusammenfassung

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass PBTC mit U(VI) stabile Chelatkomplexe bildet, bei denen das Uranyl über die Phosphonatgruppe und die geminale Carboxylgruppe koordiniert ist. Dieses Bindungsmotiv bleibt über den gesamten pH-Bereich von 2 bis 11 unverändert erhalten. Die Speziation ist pH- und konzentrationsabhängig: Bei niedrigen pH-Werten liegt bevorzugt ein 1:1-Komplex der Zusammensetzung $UO_2(H_3PBTC)$ vor, während bei Ligandüberschuss und erhöhtem pH ein 1:2-Komplex ($UO_2(H_3PBTC)_2^{2-}$) dominiert. Mit steigendem pH-Wert erfolgt eine stufenweise Deprotonierung des Liganden, ohne dass sich die Koordinationssituation – hinsichtlich Anzahl und Art der Liganden – ändert. Sowohl experimentelle Daten als auch DFT-Berechnungen bestätigen die Stabilität des 1:2-Komplexes über einen weiten pH-Bereich (mit einem mittleren log $K_{12} \approx 9{,}7 \pm 0{,}6$), der unter Bedingungen eines Ligandüberschusses bevorzugt gebildet wird. Die Ergebnisse verschiedener spektroskopischer Methoden (NMR, ATR-FT-IR, Raman, UV-Vis, TRLFS) sowie der quantenchemischen Modellierungen liefern ein konsistentes Gesamtbild zur Struktur und Speziation der erstmalig untersuchten U(VI)-PBTC-Komplexe. Im für Zementsysteme relevanten pH-Bereich > 11 gibt es Hinweise auf die Bildung löslicher U(VI)-OH-PBTC-Komplexe, die die Sorption von U(VI) an Zementphasen wie C-S-H und C-A-S-H deutlich beeinflussen (s.h. u.a. die Abschlussberichte der Verbundpartner HZDR, 02E11860B, UdS 02E11860D).

II.4.3 Untersuchungen zur Wechselwirkung von Uran(IV) mit PBTC

Unter den reduzierenden Bedingungen eines potenziellen Endlagers wird Uran in seiner tetravalenten Form (U(IV)) vorliegen und bei Abwesenheit stark komplexierender Liganden überwiegend als festes UO_2 immobilisiert sein. In Anwesenheit stark komplexierender Liganden – wie beispielsweise Citrat– kann U(IV) jedoch auch bis in den alkalischen pH-Bereich mobilisiert werden, da sich lösliche U(IV)-Ligand-(OH)-Komplexe bilden [55]. Zudem sind die photokatalytischen Eigenschaften von Citrat im Uran(VI)-Citrat-System – die zur Reduktion von U(VI) zu U(IV) und zur begleitenden Decarboxylierung des Liganden führen – gut bekannt und umfassend untersucht [44,55]. Vor diesem Hintergrund war zu erwarten, dass die strukturell ähnliche Verbindung PBTC a) mit U(IV) ebenfalls lösliche Komplexe bildet und b) eine photochemische Reduktion von U(VI) in Anwesenheit von PBTC möglich ist.

Untersuchungen zur Komplexierung von U(IV) mit PBTC

Die Komplexierung von U(IV) mit PBTC wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurden sowohl pH-Titrationen als auch Konzentrationstitrationen des Liganden durchgeführt. Für die Liganden-titrationen wurden 2 mM U(IV)-Lösungen in 0,5 M NaCl sowie 0,5 mM U(IV)-Lösungen in 0,5 M HCl verwendet. Diese wurden mit PBTC-Lösungen bis zu einem U(IV):PBTC-Verhältnis von 1:100 titriert. Aufgrund der starken Hydrolyseneigung von U(IV) konnte die Ligandtitration nur bei pH-Werten < 1 durchgeführt werden, da es bereits oberhalb dieses Bereichs zur Ausfällung von U(IV)-Hydroxiden kam. Die pH-Titrationen erfolgten mit U(IV)-Lösungen in Konzentrationen von 0,5 mM und 2 mM sowie U(IV):PBTC-Molverhältnissen von 1:10, 1:20, 1:100 und 1:200 im pH-Bereich von 1 bis 10. Ab pH > 7 wurden Ausfällungen des U(IV) beobachtet. Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden im Wellenlängen-bereich von 350 bis 800 nm mit einer optischen Pfadlänge von 50 mm aufgenommen. Zur Auswertung der Spezies-anzahl und deren Verteilung wurde die Iterative Transformation Factor Analysis (ITFA) [51] eingesetzt, während die Komplexbildungskonstanten mithilfe von SPECFIT [52] bestimmt wurden.

Abb. 9 veranschaulicht exemplarisch die Absorptionsspektren einer Ligandentitration im System U(IV):PBTC für Konzentrationsverhältnisse von 1:0 bis 1:5 (Abb. 9A) sowie von 1:2 bis 1:100 (Abb. 9B). Die sukzessiven Veränderungen der U(IV)-Absorptionsspektren mit zunehmender PBTC-Konzentration weisen auf eine Komplexbildung von Uran(IV) mit PBTC hin.

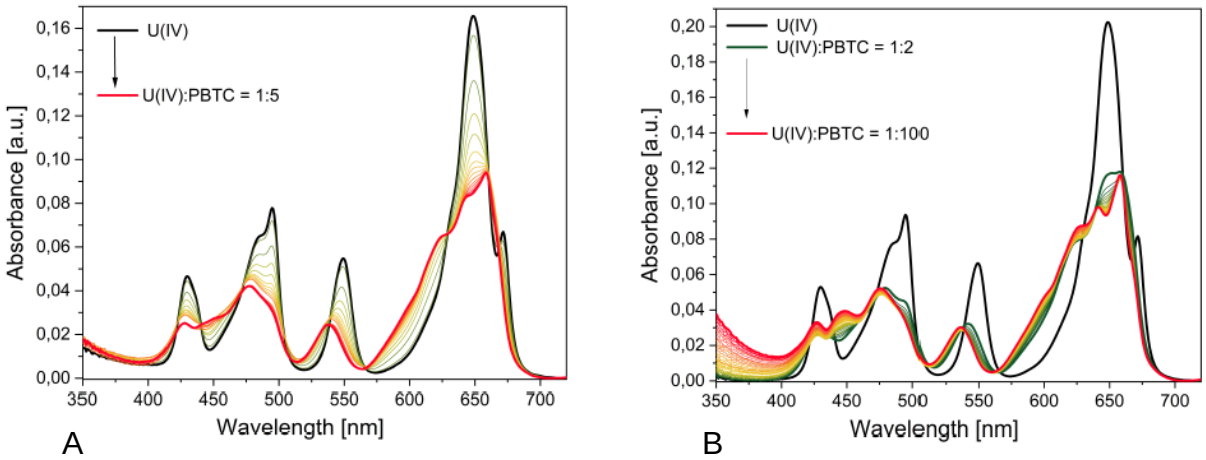


Abb. 9: Absorptionsspektren von U(IV) in Abhängigkeit der PBTC-Konzentration, A) U(IV):PBTC Verhältnis von 1:0 bis 1:5, B) U(IV):PBTC Verhältnis von 1:2 bis 1:100 für [U(IV)] = 0,5 mM, pH_c = 0,3, I_m = 0,5 M NaCl

Mittels faktoranalytischer Auswertung der Absorptionsspektren konnten drei unterschiedliche U(IV)-PBTC-Komplexspezies identifiziert werden. In Analogie zu den U(VI)-PBTC Komplexen wird in einer ersten Annahme von der Bildung eines stabilen Chelatkomplexes ausgegangen, bei dem die Koordination über die einfach deprotonierte Phosphonatgruppe sowie eine deprotonierte Carboxylgruppe des PBTC-Liganden erfolgt. Eine detaillierte strukturelle Charakterisierung der gebildeten Komplexe zur

Verifizierung der vorgeschlagenen Komplexbildungsreaktionen ist noch Gegenstand laufender studentischer Forschungsarbeiten. Folgende (vorläufigen) schrittweise Komplexbildungskonstanten wurden bestimmt (Gl.1, a bis c).

$U^{4+} + H_3PBTC^{2-} \leftrightarrow U(H_3PBTC)^{2+}$	$K_1 = \frac{[U(H_3PBTC)^{2+}]}{[U^{4+}] \cdot [H_3PBTC^{2-}]}$	$K_1 = 8{,}4 \pm 0{,}2$	*Gl. 1a*
$U(H_3PBTC)^{2+} + H_3PBTC^{2-} \leftrightarrow U(H_3PBTC)_2$	$K_2 = \frac{[U(H_3PBTC)_2]}{[U(H_3PBTC)^{2+}] \cdot [H_3PBTC^{2-}]}$	$K_2 = 7{,}6 \pm 0{,}5$	*Gl. 1b*
$U(H_3PBTC)_2 + H_3PBTC^{2-} \leftrightarrow U(H_3PBTC)_3^{2-}$	$K_3 = \frac{[U(H_3PBTC)_3^{2-}]}{[U(H_3PBTC)_2] \cdot [H_3PBTC^{2-}]}$	$K_3 = 5{,}7 \pm 0{,}3$	*Gl. 1c*

Die Komplexbildung zwischen U(IV) und PBTC konnte somit im sauren pH-Bereich nachgewiesen werden. Die mit variablen U(IV):PBTC-Verhältnissen (mit PBTC im deutlichen Überschuss) durchgeführten absorptionsspektroskopischen pH-Titrationen zeigen, dass die Komplexbildung bis in den leicht alkalischen Bereich (pH ~ 8) anhält. Mit steigendem pH-Wert zeigen sich insbesondere im Bereich der Hauptabsorptionsbanden von U(IV) zwischen 550 und 700 nm eine Rotverschiebung, ein leichter Anstieg der Absorption sowie eine deutliche Veränderung der Spektrenform (Abb. 10), was insgesamt auf weitere U(IV)-PBTC-Komplexspezies hinweist. Die faktoranalytische Auswertung der Absorptionsspektren zeigt – ähnlich wie im U(VI)-PBTC-System (s.a. in der Veröffentlichung der Ergebnisse von Kap. II 4.2) – eine pH-abhängige Bildung von vier bis fünf unterschiedlichen U(IV)-PBTC-Komplexspezies (Abb. 11). Deren genaue Struktur und Zusammensetzung sind derzeit noch unbekannt und Gegenstand weiterer Forschung. Daher konnten im Rahmen der Projektlaufzeit hierzu keine Komplexbildungskonstanten zu weiteren U(IV)-PBTC-Komplexspezies ermittelt werden. Es ist anzunehmen, dass sich die unterschiedlichen pH-abhängigen Deprotonierungszustände des PBTC-Liganden in der Struktur und Zusammensetzung der gebildeten Komplexspezies widerspiegeln.

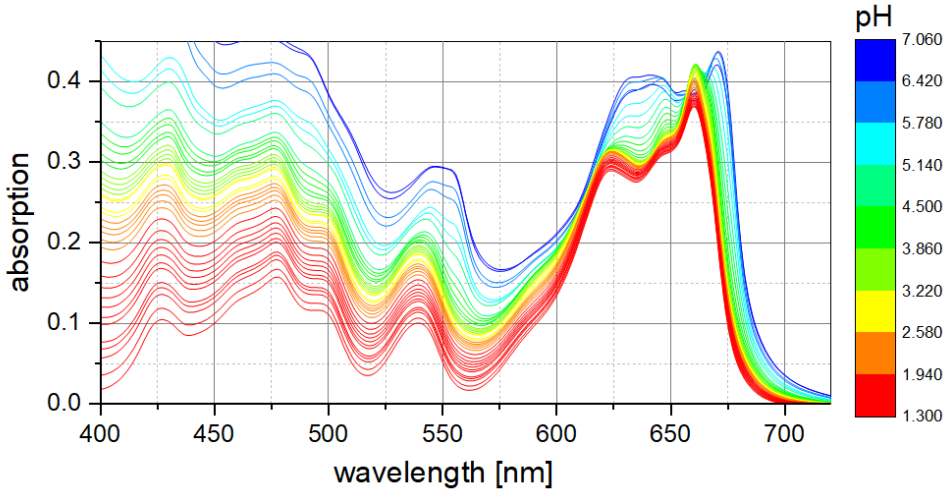


Abb. 10: Beispiel für UV-Vis-Spektren bei einem U(IV):PBTC-Verhältnis von 1:10 in Abhängigkeit vom pH-Wert, [U(VI)] = 2·10^{-3} M, I_m = 0,5 m NaCl

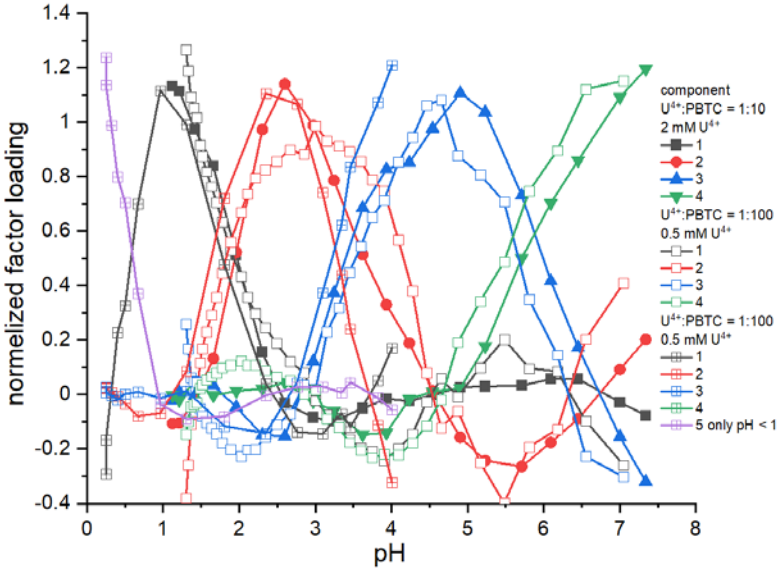


Abb. 11: Anzahl und Verteilung der Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert im System U(IV)-PBTC für verschiedene Versuchsreihen, ermittelt mittels ITFA (dargestellt als Faktorladung in Abhängigkeit vom pH-Wert)

Untersuchungen zur photochemischen Reduktion von U(VI) durch PBTC

Unter sauren Bedingungen (pH < 2) und in Anwesenheit von PBTC erfolgt die Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) innerhalb weniger Minuten unter Bestrahlung mit UV-Licht im Wellenlängenbereich von 250–260 nm. Bereits bei molaren U(VI):PBTC-Verhältnissen deutlich kleiner 1 wird eine signifikante Reduktion beobachtet, die unmittelbar zur Bildung von U(IV)-Ausfällungen führt. Mit zunehmendem Überschuss an PBTC (d.h. steigendem PBTC:U(VI)-Verhältnis) nimmt die Menge des gebildeten U(IV) zu, während gleichzeitig die Zeit bis zum Einsetzen der Ausfällung verlängert wird. Bei einem molaren Verhältnis von U(VI):PBTC > 1:10 sind selbst nach über 190 Minuten Bestrahlung keine Ausfällungen detektierbar. Dieses Verhalten weist auf die Komplexierung von Uran(IV) mit PBTC hin, was auf die Bildung löslicher U(IV)-PBTC-Spezies schließen lässt (Abb. 12). Ein direkter Zusammenhang zwischen der UV-Bestrahlungsdauer und der Konzentration des gebildeten U(IV) wurde in Abhängigkeit vom U(VI):PBTC-Verhältnis nachgewiesen. So bilden sich beispielsweise bei einem U(VI):PBTC-Verhältnis von 1:10 nach 190 Minuten etwa 45 % U(IV); eine längere Bestrahlungsdauer führt lediglich zu einem marginalen weiteren Anstieg der U(IV)-Konzentration.

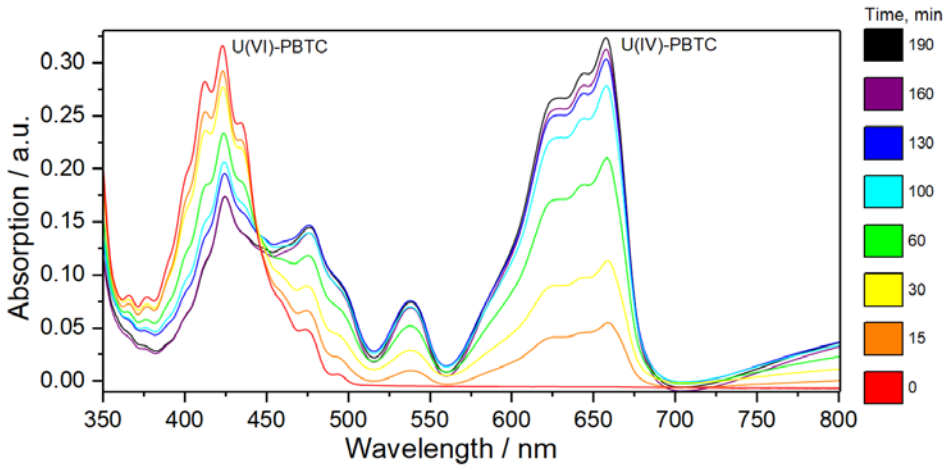


Abb. 12: Beispiel für UV-Vis-Spektren zur photochemischen Reduktion von U(VI) in Abhängigkeit der Zeit, [U(VI)] = 5 mM, [PBTC] = 50 mM, pH_c = 1,3, I_m = 0,5 m NaCl, $\lambda_{Bestrahlung}$ 250-260 nm, U(VI)-Region: 350-450 nm, U(IV)-Region: 550 bis 700 nm

Auch bei höheren pH-Werten (pH 4, 8 und 10) konnte bei identischer Probenzusammensetzung und Bestrahlungsdauer eine Reduktion von U(VI) mittels UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß als unter stark sauren Bedingungen (pH < 2), was auf einen anderen Reduktionsmechanismus infolge der fortschreitenden Deprotonierung der Carboxylgruppen hindeutet. Der zugrundeliegende photochemische Reduktionsmechanismus ist bislang nicht aufgeklärt, zeigt jedoch Parallelen zum bekannten Verhalten im U(VI)-Citrat-System [56]. Es wird angenommen, dass UV-induzierte Elektronentransfers vom Liganden auf das Metallzentrum zur Reduktion von U(VI) zu U(IV) führen. Dabei werden bevorzugt die protonierten Carboxylatgruppen des PBTC oxidiert, während die Phosphonatgruppe weitgehend stabil bleibt und vornehmlich als starker Ligand für sowohl U(IV) als auch U(VI) fungiert – wie durch ^{31}P-NMR-spektroskopische Untersuchungen (Abb. 13) belegt werden konnte. Eine partielle Oxidation der Phosphonatgruppe zu Phosphat kann ebenfalls beobachtet werden, tritt jedoch in geringerem Maße auf. Eine Decarboxylierung von PBTC bzw. Bildung neuer Carboxylate (als PBTC-Degradationsprodukte) konnte durch ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen ebenfalls nachgewiesen werden.

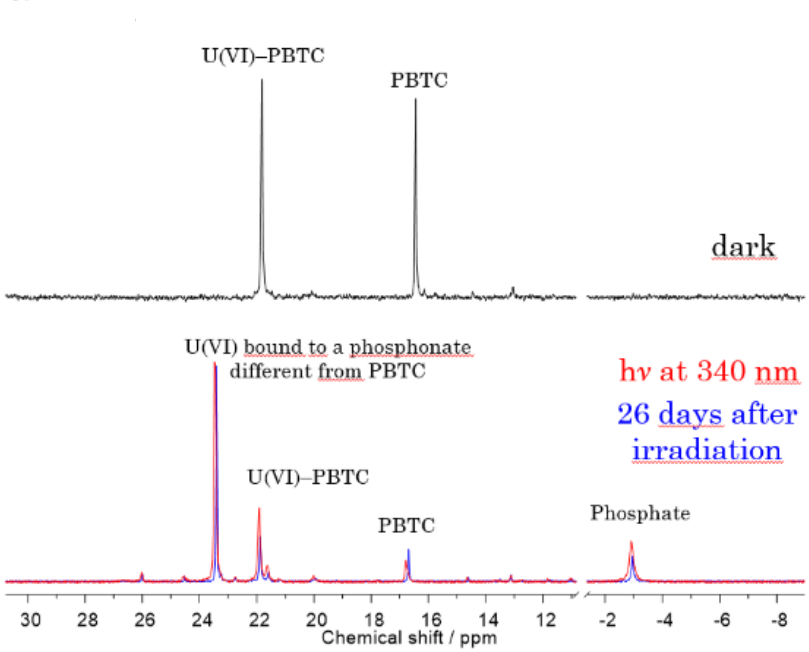


Abb. 13: ^{31}P-NMR Spektren von 10 mM U(VI) mit 50 mM PBTC, pH = 5, oberes Spektrum: unbestrahlte Probe, untere Spektren: 60 min mit UV-Licht bestrahlte Probe (rotes Spektrum) und 26 Tage nach der Bestrahlung (blaues Spektrum) mit einer deutlichen Abnahme des PBTC-Signals und Verschiebung des U(VI)-PBTC-Komplex-Signals

Zusammenfassung

PBTC bildet unter reduzierenden Bedingungen stabile, lösliche Komplexe mit U(IV) bis in den alkalischen pH-Bereich. Mehrere pH-abhängige U(IV)-PBTC-Spezies wurden identifiziert, deren genaue Struktur jedoch noch unklar ist. Die photochemische Reduktion von U(VI) zu U(IV) durch UV-Licht verläuft unter sauren Bedingungen sehr schnell, insbesondere bei PBTC-Überschuss, wobei U(IV) durch PBTC oder dessen Abbauprodukte komplexiert wird. Der zugrundeliegende Mechanismus ähnelt dem des U(VI)-Citrat-Systems und basiert auf UV-induzierten Elektronentransfers vom Liganden zum U(VI). NMR-spektroskopische Daten belegen strukturelle Veränderungen der U(VI)-PBTC- sowie U(IV)-PBTC-Komplexe sowie eine partielle Liganddegradation.

II.4.4 Untersuchungen zur Wechselwirkung von An(III)/Ln(III) mit PBTC

Die Wechselwirkungen dreiwertiger Lanthaniden Ln (fungieren als inaktive Analoga für dreiwertige Actinide An) und Am(III) mit PBTC wurden analog zum U(IV/VI)-PBTC-System im pH-Bereich von 2–11 untersucht. Ziel war die Charakterisierung von Speziation, Bindungsmotiven und thermodynamischen Eigenschaften der Ln(III)/An(III)-Komplexe mittels UV-Vis-, TRLFS-, IR- und NMR-Spektroskopie, unterstützt durch DFT-Berechnungen und ITC. Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst. Die finalen Ergebnisse werden nach Abschluss der noch laufenden Arbeiten in einer Veröffentlichung dargestellt.

Untersuchung mittels isothermer Mikro-Titrationskalorimetrie (ITC)

Die Bestimmung der Komplexbildungsenthalpien der Komplexierung von Eu(III) mit PBTC erfolgte mittels des im Projekt beschafften Mikro-Titrationskalorimeters. Analog zum System U(VI)-PBTC wurde auch in diesem Fall während der kalorimetrischen Titration eine kontinuierliche pH-Drift beobachtet, die sowohl das gemessene Wärmesignal als auch die chemische Speziation in der Lösung beeinflusste. Im Gegensatz zum U(VI)-PBTC-System konnten in diesem Fall jedoch Untersuchungen in verschiedenen Puffermedien zur Konstanthaltung des pH-Werts durchgeführt werden, da die Komplexierungskonstanten von Eu(III) mit verschiedenen Puffern gut charakterisiert sind [57]. Die konditionellen Komplexierungskonstanten sowie die entsprechenden Enthalpien konnten anhand der gemessenen ITC-Kurven unter Verwendung der Gleichungen 2a und 2b ermittelt werden.

$$K_{\mathrm{EuPBTC_m}} = K_{\mathrm{ITC}} \cdot \sum(\beta_{\mathrm{n}}[\mathrm{X_n}]) \qquad \textit{Gl. 2a}$$

$mit\ \sum(\beta_n[X_n])$ als Faktor für konkurrierende Gleichgewichte, $F_{Eubuffer} = (1 + K_{Eubuffer} \cdot [buffer]$ für 1:1 Eu-Puffer-Komplex

$$\Delta H_{\mathrm{ITC}} = \sum \Delta H_{\mathrm{EuPBTC_m}} - \Delta H_{\mathrm{Eubuffer}} + \Delta \mathrm{n_{H+}}\,(\Delta H_{\mathrm{Hbuffer}} - \sum_{\mathrm{x=1}}^{5} \Delta H_{\mathrm{H_{5-x}PBTC}}) \qquad \textit{Gl. 2b}$$

mit Δn_{H+} für die Anzahl freigesetzter Protonen

Es wurden ITC-Messungen mit verschiedenen Puffern (PIPES, MES, HEPES und TRIS) mit vergleichbaren Pufferbereichen im pH-Bereich von 6,6 bis 7,0 durchgeführt, wobei PBTC (0,6 bis 1,2 mM) in Lösungen mit Eu(III) (5 bis 10 mM) titriert wurde. Die integrierten Wärmekurven der PBTC-Titrationen wurden um die Verdünnungswärme des Titranten (Eu(III)) korrigiert.
Der Verlauf der Wärmekurven zeigt sowohl in pufferfreien als auch in pufferhaltigen Messungen eine ähnliche Charakteristik und deutet darauf hin, dass mehr als eine Komplexspezies gebildet wird. (Abb. 14) Bei der ausschließlichen Bildung einer einzelnen Komplexspezies (1:1 Komplex) wäre ein typischer sigmoider (S-förmiger) Kurvenverlauf zu erwarten.

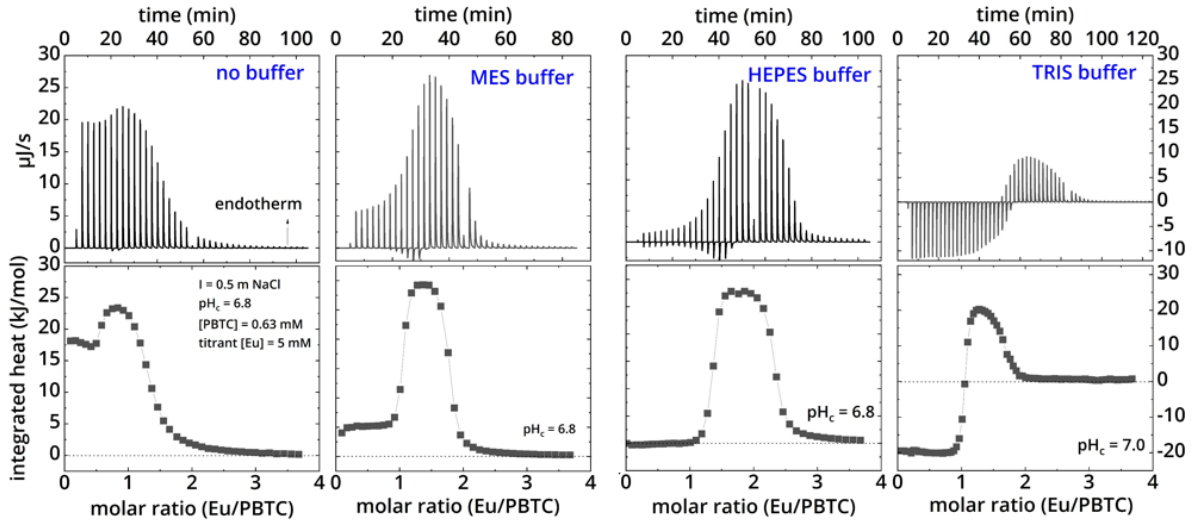


Abb. 14: Typische Thermogramme einer kalorimetrischen Titration von PBTC mit Eu^{3+} (obere Abb.) und die mittels NITPIC [46] integrierten Wärmekurven für verschiedene Puffer (untere Abb.): schwarze Quadrate: experimentelle Kurve, durchgezogene Linie: gefittete Kurve ($[Eu^{3+}]$ = 5 mM, [PBTC] = 0,63 mM, pH = 6,8-7,0, I_m= 0,5 m NaCl

Die integrierten Wärmekurven wurden mithilfe eines „two-site model“ angepasst, das die Bildung zweier unterschiedlicher Komplexspezies berücksichtigt. Das zugrunde gelegte Modell berücksichtigt keine unterschiedlichen Protonierungszustände des Liganden innerhalb der Komplexe. Daher konnten lediglich Komplexierungskonstanten für zwei Eu(III)-PBTC-Komplexe bestimmt werden (vergl. Tab. 4), die mit den in Tab. 5 aufgeführten Werten nicht direkt vergleichbar sind. Die relativ hohen Werte der Konstanten deuten jedoch auf eine starke Komplexbildung zwischen Eu(III) und PBTC hin.

Tab. 4: Mittels ITC ermittelte und mittels Gl. 2a berechnete konditionelle Komplexierungskonstanten im System Eu(III)-PBTC für pH = 6.8 -7.0, I_m = 0,5 m NaCl, T = 25°C

Puffer	$\log K_{ITC,1}$	$\log K_{ITC,2}$	$\log K_1$	$\log K_2$
ohne	7.27 ± 0.36	5.26 ± 0.60	10.3	8.3
PIPES	7.98 ± 0.04	5.44 ± 0.08	13.1	10.6
MES	7.90 ± 0.20	5.46 ± 0.02	12.5	10.1
HEPES	8.12 ± 0.05	5.48 ± 0.05	12.8	10.1
TRIS	8.17 ± 0.68	5.23 ± 0.13	11.0	8.1

Die gemessene Enthalpie ΔH_{ITC} setzt sich aus der Summe der Komplexierungsenthalpien von Eu(III) mit PBTC($\sum \Delta H_{\mathrm{EuPBTC_m}}$) und gegebenenfalls mit dem Puffermedium ($\Delta H_{\mathrm{Eubuffer}}$) sowie den Beiträgen aus der Deprotonierung bzw. Protonierung des Puffers ($\Delta H_{\mathrm{Hbuffer}}$) und des PBTC-Liganden ($\sum_{x=1}^{5} \Delta H_{\mathrm{H_{5-x}PBTC}}$) zusammen (Gl. 2b). Die Deprotonierungs- bzw. Protonierungsenthalpie des Liganden wurde in separaten Experimenten bestimmt und kann in diesem Fall aufgrund des konstanten pH-Werts als vernachlässigbar angesehen werden. Die Ionisationsenthalpien der verwendeten Puffer (Pufferionisationswärmen) sind aus der Literatur bekannt [58]. Die gemessene Wärme ist daher proportional zur Ionisationsenthalpie des Puffers, wobei der Proportionalitätsfaktor der Anzahl der freigesetzten Protonen Δn_{H^+} entspricht (siehe Abb. 15). Folgende Reaktionsenthalpien wurden bestimmt:

($\Delta H_{ITC,1}$ + $\Delta H_{Eubuffer}$) = ΔH_1 = 14,9 ± 0,2 kJ/mol und ($\Delta H_{ITC,2}$ + $\Delta H_{Eubuffer}$) = ΔH_2 = 37,6 ± 0,4 kJ/mol.

Die Bestimmung der Enthalpien der Komplexierung von Eu(III) mit dem Puffermedium ist Gegenstand laufender Untersuchungen. Vorläufige Ergebnisse deuten darauf hin, dass diese im Vergleich zur gemessenen Gesamtwärme vernachlässigbar sind und somit die Komplexierung von Eu(III) mit PBTC deutlich endotherm verläuft.

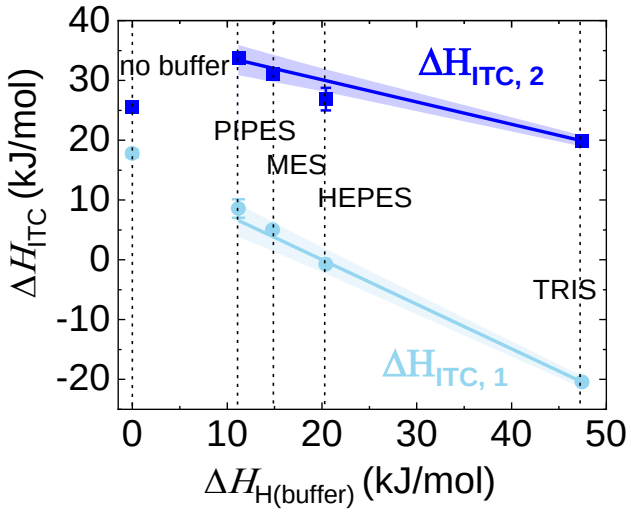


Abb. 15: Gemessene Gesamtenthalpie der kalorimetrischen Titration von PBTC mit Eu^{3+} in Abhängigkeit der Ionisierungsenthalpie der verwendeten Puffer, Anzahl der freigesetzten Protonen: $\Delta n_{H^+_{sum}} = \Delta n_{H^+_1} + \Delta n_{H^+_2}$ = 0,75 + 0,37 = 1,12 (± 0,01)

Zeitaufgelöste Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLSF)

Mittels TRLFS wurde die Speziation der Komplexierung von Eu(III) mit PBTC untersucht. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode besteht darin, dass mit Konzentrationen im µmolaren Bereich ([Eu^{3+}] ~ 10^{-5} M) gearbeitet werden kann. Es wurden diverse Messreihen mit unterschiedlichen Eu(III):PBTC Verhältnissen (von 1:0,5 bis 1:5) im pH-Bereich von 2 bis 10 untersucht. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren wurden in einem Globalen Fit mittels PARAFAC [53] ausgewertet. Exemplarisch zeigt Abb. 16 die mittels PARAFAC ermittelte Speziesverteilung, die zugehörigen Spektren sowie die Fluoreszenzlebenszeiten für das niedrigste (1:0,5) und höchste (1:5) untersuchte Eu(III):PBTC-Verhältnis.
Die TRLFS-Daten zeigen, dass im Verlauf der Komplexierung von Eu(III) mit PBTC sequentiell drei Eu(III)-PBTC Spezies gebildet werden: Zunächst entsteht konsistent Spezies 1 (orange dargestellt), gefolgt von Spezies 2 (blau) und Spezies 3 (cyanblau). Die Spektren und Fluoreszenzlebensdauern von Spezies 1 sind in allen Versuchsreihen nahezu identisch, was auf eine einheitliche molekulare Struktur schließen lässt. Diese ist durch eine Hydrathülle mit sieben koordinativ gebundenen Wassermolekülen charakterisiert, was auf eine 1:1 Chelatkoordination hinweist. Spezies 2 bildet sich ab einem pH-Wert von etwa 6 und dominiert die Lösung ab pH 7. Die Einzelkomponentenspektren – insbesondere die F_1-Bande (~ 590 nm) – zeigen geringe Variation zwischen den Versuchsreihen, während die Lebensdauern weitgehend übereinstimmen. Dies spricht für eine identische Struktur des Spezies 2 in beiden Systemen mit 2-3 verbleibenden Wassermolekülen in der Hydrathülle von Eu(III). Spezies 3 tritt bevorzugt unter PBTC-Unterschuss auf, bei Ligandüberschuss ist ihre relative Intensität deutlich reduziert. Ihre Spektren unterscheiden sich vor allem in der F_2-Bande (~615 nm), bei insgesamt vergleichbaren Lebensdauern. Dies deutet auf eine strukturell ähnliche, jedoch unterschiedlich koordinierte Spezies hin. Bemerkenswert ist die langsame Ausbildung von Spezies 3: Erst nach einer Equilibrierungszeit von etwa fünf Stunden stellt sich das Gleichgewicht vollständig ein. Dies weist auf eine kinetisch gehemmte Reorganisation der Koordinationssphäre hin. Die TRLFS-Experimente zeigen, dass die Speziation von Eu(III)-PBTC-Komplexen sowohl unter Ligandüberschuss als auch -defizit weitgehend vergleichbar verläuft.

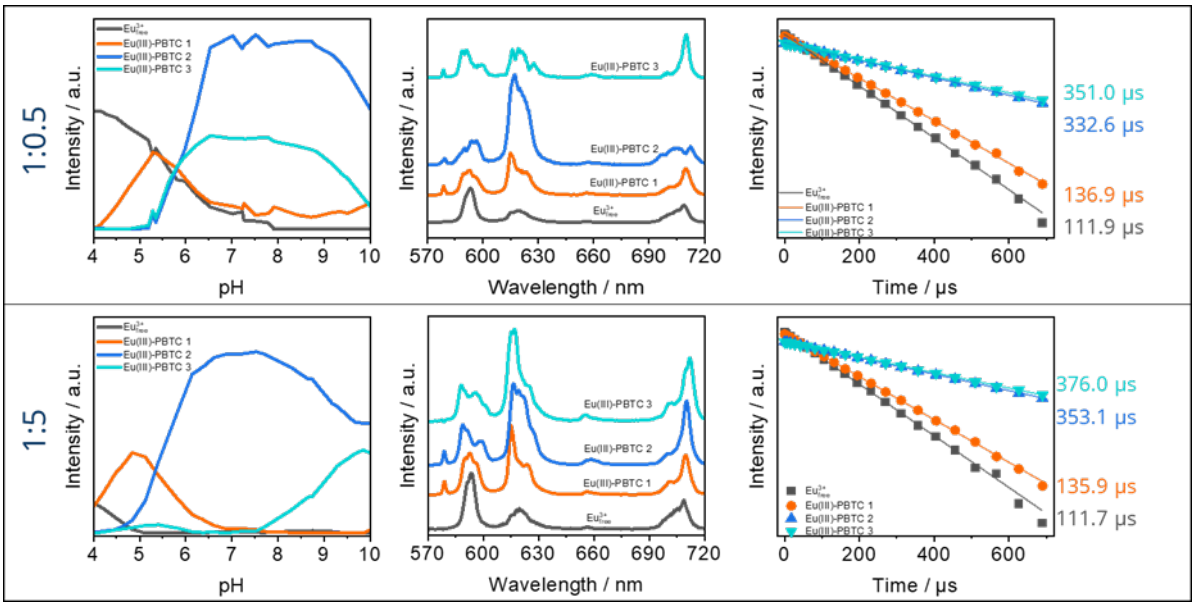


Abb. 16: Links: Mittels PARAFC ermittelte Speziation in Abhängigkeit vom pH-Wert, Mitte: dazugehörige Einzelkomponentenspektren, Rechts: Anpassung der Fluoreszenzlebenszeiten (Punkte: experimentelle Daten, durchgezogene Linie: zugehörige PARAFAC-Modellierung) für Eu^{3+}:PBTC-Verhältnis 1:0,5 (oben) und 1:5 (unten), $[Eu^{3+}]$ = 0,01 mM, I_m = 0,5 m NaCl, T = 25°C

NMR-Spektroskopie

Aufgrund des Paramagnetismus von Eu(III), der die chemischen Verschiebungen und Relaxationszeiten benachbarter Kerne stark beeinflusst und somit zu schwer interpretierbaren NMR-Signalen führt, wurden die NMR-Untersuchungen stattdessen mit Lu(III) und La(III) als diamagnetische Referenzsysteme durchgeführt. Die durchgeführten ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Experimente zeigen, dass ab pH-Werten > 6 sowohl die Phosphonatgruppe als auch die geminal zur Phosphonatgruppe stehende Carboxylgruppe (C2', vgl. Abb. 2A) an der Komplexierung beteiligt sind.

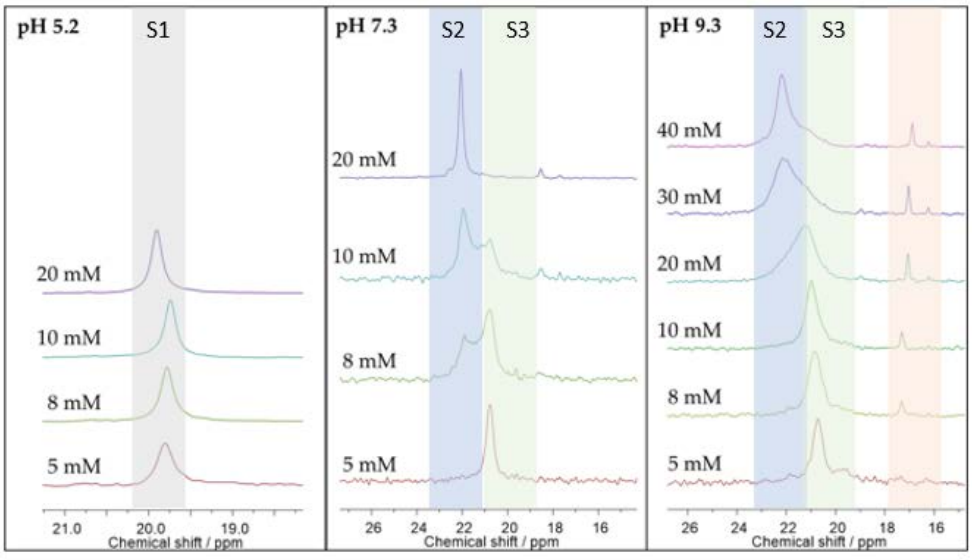


Abb. 17: ^{31}P-NMR Spektren im System Lu-PBTC in Abhängigkeit der PBTC-Konzentration für drei verschiedene pH-Werte, $[Lu^{3+}]$ = 10 mM, Links (pH 5,2): Spezies S1: Lu(III)-PBTC 1:1 Komplex, Mitte (pH 7,3): Spezies S2: Lu(III)-PBTC-Komplex bei Lu(III):PBTC > 1, Rechts (pH 9,3) Spezies S3: Lu(III)-PBTC-Komplex bei Lu(III):PBTC ~

In Abhängigkeit vom pH-Wert sowie vom Verhältnis Lu(III):PBTC treten – analog zur TRLFS – verschiedene Spezies auf (Abb. 17): Bei pH < 6 bildet sich nur Lu(III)-PBTC-Komplex (Spezies S1), vermutlich ein 1:1-Komplex. Bei pH > 6 bilden sich zwei weitere Spezies: der Lu(III)-PBTC-Komplex (Spezies S2) bei PBTC-Überschuss und der Lu(III)-PBTC-Komplex (Spezies S3) bei PBTC-Unterschuss, deren Struktur bzw. Koordination jedoch nur geringfügig variieren.

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Experimente zur Bestimmung der Speziation und Komplexbildungskonstanten wurden sowohl mit Nd(III) als auch Am(III) durchgeführt. Bei beiden Ionen beeinflusst das durch den PBTC-Liganden erzeugte Ligandenfeld die elektronische Struktur der Ionen, was zu Veränderungen in den Absorptionsbanden führt. Bei Nd(III) gehen alle elektronischen Übergänge gehen vom Grundzustand $^4I_{9/2}$ aus. Der Übergang $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ bei 580 nm besonders sensitiv („hypersensitiv“) gegenüber Änderungen im Ligandenfeld und überlappt mit der Bande des Übergangs $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$. Weitere ausgeprägte Absorptionsbanden finden sich bei 860 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$), 800 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow [{}^4F_{5/2}, {}^2H(2)_{9/2}$), 740 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow [{}^4F_{7/2}, {}^2S_{7/2}]$), und 520 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow [{}^2K_{13/2}, {}^4G_{9/2}]$) [59]. Am(III) hat hingegen nur eine einzige Bande mit einem Maximum bei ca. 503 nm, die dem Übergang $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ entspricht und diese ist ebenfalls hypersensitiv ist [60]. Der molare Extinktionskoeffizient von Nd(III) beträgt bei der hypersensitiven Bande bei 580 nm 7,20 l mol^{-1} cm^{-1}, während Am(III) bei 503 nm einen deutlich höheren Wert von 392 ± 2 l mol^{-1} cm^{-1} aufweist. Dadurch sind deutlich geringere Konzentrationen von Am(III) (~10^{-6} bis 10^{-5} mol l^{-1}) erforderlich als für Nd(III) (~10^{-4} bis 10^{-3} mol l^{-1}). Die UV/Vis-Messungen wurden mit Lösungen mit Nd(III)- bzw. Am(III): PBTC-Verhältnissen von 1:1 bis 1:10 als pH-Titration im pH-Bereich von 2 bis 11 durchgeführt. Die Bestimmung der Anzahl der Spezies und ihre Verteilung erfolgte mittels Iterative Transformation Factor Analysis (ITFA) [51] und die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten mittels SPECFIT [52].
In Abb. 18 sind exemplarisch die pH-abhängigen Absorptionsspektren der Systeme Nd(III)-PBTC (Abb. 18, oben links) und Am(III)-PBTC (Abb. 18, oben rechts) dargestellt. Mit steigendem pH-Wert zeigen sich moderate bathochrome Verschiebungen der Absorptionsbanden; im Fall von Nd(III) ist zudem eine Zunahme der Absorptionsintensität zu beobachten. Die Spektren der einzelnen Komponenten sind in der mittleren Abbildung dargestellt (Abb. 18, Mitte).
Die faktoranalytische Auswertung der Absorptionsspektren mittels ITFA bestätigt – in Übereinstimmung mit den zuvor dargestellten Ergebnissen aus TRLFS, NMR und ITC – eine deutlich pH-abhängige Speziation: Im sauren Bereich (pH < 3,5) liegt überwiegend das freie Metallion vor. Zwischen pH 3,5 und 6,5 bildet sich eine erste Komplexspezies, während ab pH > 6,5 eine zweite, strukturell unterscheidbare Spezies auftritt. Auch wenn die genaue Zusammensetzung und Struktur der Komplexe derzeit noch nicht vollständig aufgeklärt ist, ermöglicht die Speziationsmodellierung – basierend auf den modellunabhängigen faktoranalytischen Daten sowie den Ergebnissen der ergänzenden spektroskopischen Methoden (NMR, TRLFS) – eine erste quantitative Beschreibung der vorliegenden Spezies. Die Anpassung mittels SPECFIT unter Vorgabe plausibler Spezies ergibt eine bestmögliche Beschreibung der experimentellen Verteilung durch einen 1:1-Komplex mit unterschiedlichen Protonierungszuständen des Liganden: MLH_2 (112) im sauren Bereich (pH < 6) sowie MLH (111) oder ML (110) bei pH > 6 (Abb. 18 unten und Tab. 5). Die Hydrolyse des Metallions ab pH 6,5 erfolgt als konkurrierende Reaktion zur Komplexbildung mit PBTC. Daraus lässt sich die Bildung ternärer Spezies vermuten. Diese konnte jedoch im Rahmen der Projektlaufzeit nicht untersucht werden.

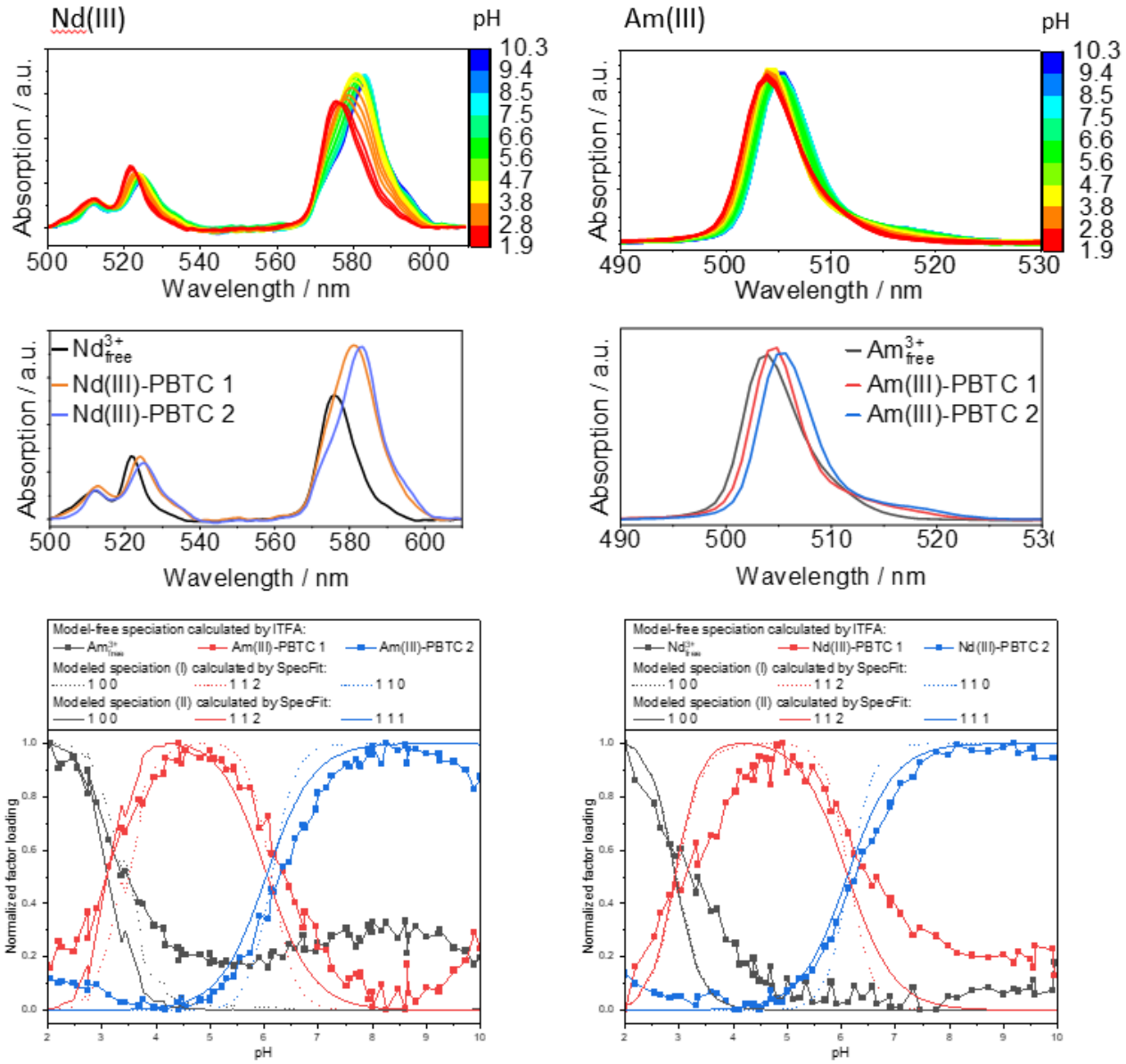


Abb. 18: <u>Oben</u>: pH-abhängige UV-Vis-Spektren in 0,5 m NaCl, T = 25°C, links: Nd: PBTC = 1:10 mit [Nd^{3+}] = 0,5 mM; rechts; Am(III):PBTC = 1:10 mit [Am^{3+}] = 0,01 mM; <u>Mitte</u>: mittels modellfreier Faktoranalyse extrahierte Komponentenspektren, links für Nd(III)-PBTC und rechts für Am(III)-PBTC; <u>Unten</u>: mittels ITFA und SPECFIT modellierte Speziesverteilung, links für Nd(III)-PBTC und rechts für Am(III)-PBTC

Tab. 5: Vorläufige Komplexbildungskonstanten für die Komplexierung von Am(III) und Nd(III) mit PBTC, I_m = 0,5 m NaCl, T =25°C

	Komplexspezies	**1 1 2** (xyz)	**1 1 0** (xyz)
Modell (I)	log β_{xyz}[1)] (Nd)	21.2 ± 0.1	8.8 ± 0.1
	log β_{xyz}[1)] (Am)	21.2 ± 0.1	8.9 ± 0.1
	Komplexspezies	**1 1 2** (xyz)	**1 1 1** (xyz)
Modell (II)	log β_{xyz}[1)] (Nd)	21.1 ± 0.1	15.0 ± 0.1
	log β_{xyz}[1)] (Am)	21.7 ± 0.1	15.7 ± 0.1

1) $x\ M^{3+} + y\ PBTC^{5-} + z\ H^{+} \leftrightarrow (M)_x(PBTC)_y(H)_z^{(2x+z-5y)}$; $\beta_{xyz} = \frac{[(M)_x(PBTC)_y(H)_z^{2x+z-5y}]}{[M^{3+}]^x \cdot [PBTC^{5-}]^y \cdot [H^+]^z}$ mit M = Am^{3+} oder Nd^{3+}

Quantenchemische Berechnungen (DFT)

Zur Abschätzung der relativen Stabilitäten möglicher Koordinationsmodi wurden erste quantenchemische Berechnungen für Eu(III)-PBTC-Komplexe unter Berücksichtigung einfacher und zweifacher Deprotonierung des Liganden durchgeführt. Im Fall der einfachen Deprotonierung, bei der ausschließlich die Phosphonatgruppe deprotoniert ist, ergibt sich die energetisch bevorzugte Koordination des Eu^{3+} über eine Chelatbindung unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Rings (Abb. 19). Der Energieunterschied zum alternativ möglichen Komplex mit rein monodentater Koordination über die Phosphonatgruppe beträgt jedoch lediglich 3,4 kcal/mol. Aufgrund dieser geringen Differenz kann die monodentate Bindung an das Phosphonat, insbesondere unter sauren Bedingungen (pH < 6), nicht ausgeschlossen werden. In allen betrachteten Komplexen wurde die Koordination durch sieben Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre konstant gehalten. Bei zweifacher Deprotonierung, d. h. zusätzlicher Deprotonierung der ersten Carboxylgruppe, verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Chelatbindung. Die energetische Stabilisierung gegenüber der monodentaten Koordination nimmt zu, bleibt jedoch mit einer Differenz von < 8 kcal/mol weiterhin vergleichsweise moderat. Die Chelatbindung erweist sich in diesen Fällen als deutlich bevorzugt, wobei kein klarer Unterschied zwischen einer Koordination mit sieben Wassermolekülen in der ersten Sphäre und einer alternativen Verteilung mit sechs Wassermolekülen in der ersten sowie einem weiteren in der zweiten Koordinationssphäre erkennbar ist.

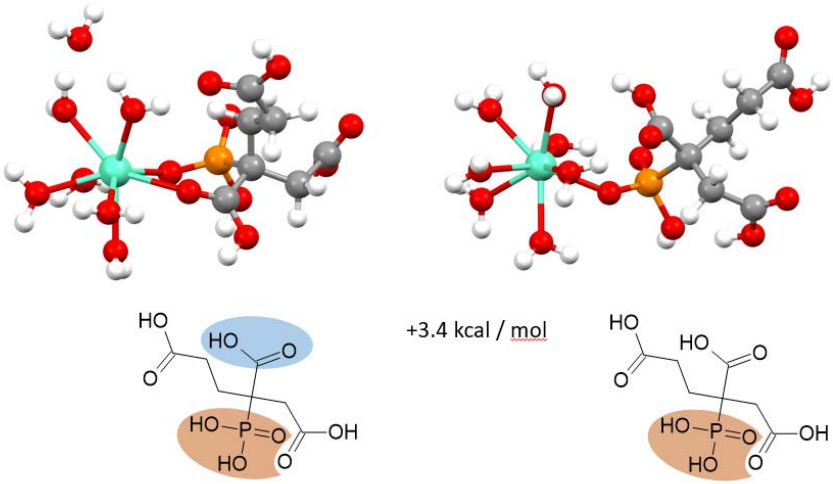


Abb. 19: DFT-optimierte Strukturen für einen Eu(III)-PBTC-Komplex: Chelatbindung (links) und monodentate Koordination (rechts)

Zusammenfassung

Die Komplexierung des Liganden PBTC mit dreiwertigen Lanthaniden und Americium zeigt – analog zum Uran-PBTC-System – eine ausgeprägte pH-abhängige Speziation mit mindestens zwei klar unterscheidbaren Komplexspezies. Bei pH < 3 liegt das freie Metallion vor, im Bereich von pH 3,5–6,5 dominiert ein 1:1-Komplex, vermutlich mit einem zweifach protonierten Liganden (MLH_2). Oberhalb von pH 6,5 bilden sich zunehmend weniger protonierte Spezies (MLH, ML), was durch die stufenweise Deprotonierung des Liganden bedingt ist und auf eine damit einhergehende strukturelle Reorganisationen in der Koordinationssphäre des Metallions hinweist. Möglicherweise trägt auch eine beginnende Hydrolyse des Metallions zur Ausbildung ternärer Komplexe bei und beeinflusst die Komplexbildung mit PBTC ab pH > 6,5. Die hohe Stabilität der gebildeten Komplexe lässt sich durch die Ausbildung von Chelatstrukturen erklären, bei denen Phosphonat- und Carboxylgruppen koordinativ eingebunden sind. Die Beteiligung dieser funktionellen Gruppen konnte durch spektroskopische Methoden (NMR, IR) sowie durch DFT-Berechnungen konsistent bestätigt werden.

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

Während des Projektzeitraums wurden keine Arbeiten und Veröffentlichungen identifiziert, die sich explizit mit der Wechselwirkung – insbesondere der Komplexbildung und strukturellen Charakterisierung – von Lanthaniden oder Actiniden (insbesondere Uran und Americium) mit PBTC befassten.

II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts wurden erstmals die Wechselwirkungen zwischen dem phosphonathaltigen Zementadditiv 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und ausgewählten Actiniden sowie Lanthaniden untersucht. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass PBTC stabile Komplexe mit vier- und sechswertigen Uran sowie dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden bildet. Diese Komplexbildung kann die chemische Speziation und Rückhaltung von Radionukliden in Endlagersystemen beeinflussen. Die gewonnenen Erkenntnisse liefern eine fundierte Basis zur Verbesserung von Prozessen, die für die Langzeitsicherheitsbewertung von Endlagern relevant sind.

Wissenschaftlich-technischer Nutzen

Mit der Untersuchung von PBTC – einem industriell breit eingesetzten Phosphonat und Zementadditiv – wurde erstmals ein phosphonathaltiger Ligand dieser Art im Kontext der Endlagerforschung betrachtet. Die experimentellen Arbeiten haben wesentlich zum Verständnis der thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften der PBTC-Komplexe mit Actiniden und Lanthaniden beigetragen. Die erzeugten Daten liefern eine gute Grundlage für die Modellierung von Radionuklidmigration und können in bestehende thermodynamische Datenbanken integriert werden. Insbesondere die erarbeiteten Ergebnisse zur Protolyse von PBTC sowie zu den Wechselwirkungen mit Uran(IV), Uran(VI) und An(III)/Ln(III) sind für weiterführende Forschungsarbeiten von Bedeutung.

Gesellschaftlicher Nutzen

Das Projekt leistet einen Beitrag zur Weiterentwicklung wissenschaftlich fundierter Sicherheitsbewertungen für Endlagerkonzepte und trägt damit zur Risikominderung bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle bei. Die vertieften Kenntnisse über chemische Prozesse im zementbasierten Ausbau des Nahfelds eines Endlagers ermöglichen es, potenzielle Wechselwirkungen frühzeitig zu identifizieren und in Sicherheitsanalysen zu berücksichtigen. Langfristig kann dies die Akzeptanz in die Sicherheit von nuklearen Endlagern in der Öffentlichkeit fördern. Darüber hinaus leistet das Projekt einen Beitrag zur Qualifikation des wissenschaftlichen Nachwuchses im Bereich der Radiochemie und nuklearen Entsorgung.

Zukünftige Planungen

Für die nähere Zukunft sind mehrere Schritte zur Verwertung der Projektergebnisse geplant. Zunächst sollen die laufenden Arbeiten abgeschlossen und in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht werden. Zudem sollen die ermittelten thermodynamischen Daten in bestehende Datenbanken überführt werden, um die Modellierung von Prozessen in Endlagersystemen gezielt zu verbessern. Ein weiterer Fokus liegt auf der Übertragung der Erkenntnisse auf andere relevante phosphonathaltige Zementadditive, um ein umfassenderes Verständnis der Wechselwirkungen dieser speziellen Zementadditiven mit Radionukliden zu erlangen. Diese Maßnahmen sollen dazu beitragen, die sicherheitstechnische Bewertung von Endlagerkonzepten weiter zu stärken und gleichzeitig eine fundierte Basis für zukünftige Forschungsvorhaben in diesem Bereich zu schaffen.

II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes

Im Verlauf des Projekts bestand eine enge, regelmäßige Zusammenarbeit insbesondere mit den Verbundpartnern HZDR, Universität Potsdam und TU München, die wesentlich zum Projekterfolg beitrug und sich in gemeinsamen Publikationen widerspiegelt (siehe Kap. II.8). Auch mit den weiteren Verbundpartnern sowie nationalen und international Gruppen erfolgte ein kontinuierlicher Austausch, insbesondere bei den Projekttreffen und den besuchten Tagungen u.a. GDCh-Tagung, Fachgruppe Nuklearchemie (Karlsruhe 2024, Bergisch-Gladbach, 2022), NRC10 (2023, Brigthon), 18th Migration (2023, Nantes), International Workshop on Mechanisms and Modelling of Waste/Cement Interactions mit Abschlussworkshop des EU-Projektes CORI (2023, Prag).

II.8 Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMUKN) und dem Projektträger Karlsruhe (PTKA) für die finanzielle Unterstützung und hervorragende Betreuung des Projektes (FKZ 02E11860G).

Unseren Projektpartnern danken wir für die sehr gute und konstruktive Zusammenarbeit, die stetige fachliche Unterstützung bei der Anwendung verschiedener analytischer und spektroskopischer Methoden sowie den wertvollen Austausch bei der Diskussion der Ergebnisse und deren Publikation.

II.9 Veröffentlichungen

Publikationen in Zeitschriften

Kretzschmar, J.; Wollenberg, A.; Chiorescu, I.; Krüger, S., Kraft, R.; Kumke, M. U.; Tsushima, S.; Schmeide, K.; Acker, M. Uranyl(VI) interaction with 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC): A spectroscopic and computational study over a wide pH range. Molecules, 2025, 30, 4144. doi: 10.3390/molecules30204144

Kretzschmar, J.; Wollenberg, A.; Tsushima, S.; Schmeide, K.; Acker, M. 2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC): pH-dependent behavior studied by means of multinuclear NMR spectroscopy. Molecules 2022, 27, 4067. doi:10.3390/molecules27134067

Vorträge und Konferenzbeiträge (Poster)

Vortrag: Wollenberg, A.; Kretzschmar, J.; Drobot, B.; Tsushima, S.; Acker, M.; Taut, S.; Stumpf, T. Investigation of trivalent actinide and lanthanide complex speciation with the cement additive PBTC. In Proceedings of the 10th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC10), Brighton, UK, 25.-30. August 2024.

Vortrag: Wollenberg, A.; Kretzschmar, J.; Tsushima, S.; Kraft, R.; Kumke, M.; Acker, M.; Taut, S.; Stumpf, T. Structural identification of aquatic U(VI)-PBTC complexes by spectroscopic investigations. In Proceedings of the 18th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration), Nantes, Frankreich, 24.-29. September 2023.

Vortrag: Wollenberg, A.; Kretzschmar, J.; Schmeide, K.; Acker, M.; Taut, S.; Stumpf, T. Characterization of highly soluble U(VI)-PBTC complexes. In Proceedings of the 5th International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules (PTIM), Lissabon, Portugal, 6.-9. November 2023.

Vortrag: Acker, M.; Wollenberg, A.; Kretzschmar, J.; Chiorescu, I.; Krüger, S.; Schmeide, K. Influence of the cement additive PBTC on aquatic uranium(VI) speciation and retention on cementitious material. In Proceedings of the 6th International Workshop on Mechanisms and Modelling of Waste/Cement Interactions, Prag, Tschechien, 20.-24. November 2023.

Posterbeitrag: Acker, M.; Wollenberg, A.; Taut, S.; Stumpf, T. Thermodynamic study of complexation of lanthanide/actinide with cement additives by isothermal micro-titration calorimetry. In Proceedings of the 18th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration), Nantes, Frankreich, 24.-29. September 2023.

Posterbeitrag: Wollenberg, A.; Drobot, B.; Acker, M.; Taut, S.; Stumpf, T. Complexation of U(VI) with 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) in the pH range of 2 to 10 - A TRLFS investigation of the speciation. In Proceedings of the GDCh Fachgruppentagung Nuklearchemie, Bergisch-Gladbach, Deutschland, 4.-6. Oktober 2022.

Posterbeitrag: Wollenberg, A.; Kretzschmar, J.; Tsushima, S.; Acker, M.; Taut, S.; Stumpf, T. Spectroscopic investigation of the complexation of U(VI) with 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) in the pH range of 2 to 10. In Proceedings of the 19th Radiochemical Conference, Marienbad, Tschechien, 15.-20. Mai 2022.

II.10 Literatur

1. Lommerzheim, A.; Jobmann, M. *Endlagerkonzept sowie Verfüll- und Verschlusskonzept für das Standortmodell NORD*; TEC-08-2014-Z, DBE TECHNOLOGY GmbH, Germany: 2014.
2. Brewitz, W. *Abschlußbericht: F+E Programm zur Eignungsprüfung der Schachtanlage Konrad für die Endlagerung radioaktiver Abfälle. GSF-T136*; 1982.
3. Ochs, M., Mallants, D., Wang, L. *Radionuclide and metal sorption on cement and concrete*; Springer International Publishing, Switzerland: 2016.
4. Tits, J.; Wieland, E. *Actinide sorption by cementitious materials*; Paul Scherrer Institut, Switzerland: 2018.
5. Marques Fernandes, M.; Baeyens, B.; Beaucaire, C. *Radionuclide retention at mineral-water interfaces in the natural environment*; Woodhead Publishing Limited, Oxford: 2012.
6. Adam, N.; Hinz, K.; Gaona, X.; Panak, P.J.; Altmaier, M. Impact of selected cement additives and model compounds on the solubility of Nd (III), Th (IV) and U (VI): screening experiments in alkaline NaCl, MgCl2 and CaCl2 solutions at elevated ionic strength. *Radiochimica Acta* **2021**, *109*, 431-443, doi:10.1515/ract-2021-1010.
7. Brix, K.; Hein, C.; Haben, A.; Kautenburger, R. Adsorption of caesium on raw Ca-bentonite in high saline solutions: Influence of concentration, mineral composition, other radionuclides and modelling. *Applied Clay Science* **2019**, *182*, 105275, doi:10.1016/j.clay.2019.105275.
8. Brix, K.; Baur, S.; Haben, A.; Kautenburger, R. Building the bridge between U (VI) and Ca-bentonite–Influence of concentration, ionic strength, pH, clay composition and competing ions. *Chemosphere* **2021**, *285*, 131445, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131445.
9. Fröhlich, D.R.; Maiwald, M.M.; Taube, F.; Plank, J.; Panak, P.J. A thermodynamical and structural study on the complexation of trivalent lanthanides with a polycarboxylate based concrete superplasticizer. *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 4093-4100, doi:10.1039/C7DT00200A.
10. Fröhlich, D.R.; Koke, C.; Maiwald, M.M.; Chomyn, C.; Plank, J.; Panak, P.J. A spectroscopic study of the complexation reaction of trivalent lanthanides with a synthetic acrylate based PCE-superplasticizer. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2019**, *207*, 270-275, doi:10.1016/j.saa.2018.09.025.
11. Fröhlich, D.R.; Panak, P.J. The complexation of Eu (III) and Cm (III) with polyacrylate as a model compound for complex polycarboxylates studied by laser fluorescence spectroscopy. *Journal of Luminescence* **2019**, *212*, 166-170, doi:10.1016/j.jlumin.2019.04.037.
12. Kretzschmar, J.; Tsushima, S.; Drobot, B.; Steudtner, R.; Schmeide, K.; Stumpf, T. Trimeric uranyl(VI)–citrate forms Na^+, Ca^{2+}, and La^{3+} sandwich complexes in aqueous solution. *Chemical Communications* **2020**, *56*, 13133-13136, doi:10.1039/D0CC05460G.
13. Häußler, V.; Amayri, S.; Beck, A.; Platte, T.; Stern, T.A.; Vitova, T.; Reich, T. Uptake of actinides by calcium silicate hydrate (CSH) phases. *Applied Geochemistry* **2018**, *98*, 426-434, doi:10.1016/j.apgeochem.2018.08.021.
14. Kautenburger, R.; Brix, K.; Hein, C. Insights into the retention behaviour of europium (III) and uranium (VI) onto Opalinus Clay influenced by pore water composition, temperature, pH and organic compounds. *Applied Geochemistry* **2019**, *109*, 104404, doi:10.1016/j.apgeochem.2019.104404.
15. Kretzschmar, J.; Tsushima, S.; Lucks, C.; Jäckel, E.; Meyer, R.; Steudtner, R.; Müller, K.; Rossberg, A.; Schmeide, K.; Brendler, V. Dimeric and trimeric uranyl(VI)–citrate complexes in aqueous solution. *Inorganic Chemistry* **2021**, *60*, 7998-8010, doi:10.1021/acs.inorgchem.1c00522.

16. Kutus, B.; Gaona, X.; Pallagi, A.; Pálinkó, I.; Altmaier, M.; Sipos, P. Recent advances in the aqueous chemistry of the calcium (II)-gluconate system–Equilibria, structure and composition of the complexes forming in neutral and in alkaline solutions. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *417*, 213337, doi:10.1016/j.ccr.2020.213337.
17. Rojo, H.; Gaona, X.; Rabung, T.; Polly, R.; García-Gutiérrez, M.; Missana, T.; Altmaier, M. Complexation of Nd (III)/Cm (III) with gluconate in alkaline NaCl and CaCl2 solutions: Solubility, TRLFS and DFT studies. *Applied Geochemistry* **2021**, *126*, 104864, doi:10.1016/j.apgeochem.2020.104864.
18. Philipp, T.; Azzam, S.S.A.; Rossberg, A.; Huittinen, N.; Schmeide, K.; Stumpf, T. U (VI) sorption on Ca-bentonite at (hyper) alkaline conditions–spectroscopic investigations of retention mechanisms. *Science of The Total Environment* **2019**, *676*, 469-481, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.04.274.
19. Scholze, R.; Amayri, S.; Reich, T. Modeling the sorption of Np (V) on Na-montmorillonite–effects of pH, ionic strength and CO2. *Radiochimica Acta* **2019**, *107*, 615-622, doi:10.1515/ract-2019-3109.
20. Skerencak-Frech, A.; Taube, F.; Zanonato, P.L.; Acker, M.; Panak, P.J.; Di Bernardo, P. A potentiometric and microcalorimetric study of the complexation of trivalent europium with lactate: The ionic strength dependency of log β'n, ΔrHm, n and ΔrSm, n. *Thermochimica Acta* **2019**, *679*, 178316, doi:10.1016/j.tca.2019.178316.
21. Taube, F.; Drobot, B.r.; Rossberg, A.; Foerstendorf, H.; Acker, M.; Patzschke, M.; Trumm, M.; Taut, S.; Stumpf, T. Thermodynamic and Structural Studies on the Ln (III)/An (III) Malate Complexation. *Inorganic Chemistry* **2018**, *58*, 368-381, doi:10.1021/acs.inorgchem.8b02474.
22. Wolter, J.-M.; Schmeide, K.; Weiss, S.; Bok, F.; Brendler, V.; Stumpf, T. Stability of U (VI) doped calcium silicate hydrate gel in repository-relevant brines studied by leaching experiments and spectroscopy. *Chemosphere* **2019**, *218*, 241-251, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.074.
23. Wolter, J.-M.; Schmeide, K.; Huittinen, N.; Stumpf, T. Cm (III) retention by calcium silicate hydrate (CSH) gel and secondary alteration phases in carbonate solutions with high ionic strength: A site-selective TRLFS study. *Scientific Reports* **2019**, *9*, 14255, doi:10.1038/s41598-019-50402-x.
24. Ramachandran, V.S. *Concrete Admixtures Handbook, Properties, Science and Technology*, 2 ed.; Noys Publikation, New Jersey: 1995.
25. Altmaier, M.R., D.; Vandenborre, J.; Garcia, D.; Henocq, P.; Macé, N.; Missana, T. *Final Report of Results Generated in CORI*; Final version of deliverables D3.6, D3.7 and D.8 of the HORIZON 2020 project EURAD. EC Grant Agreement no: 847593, 2024.
26. Rott, E.; Happel, O.; Armbruster, D.; Minke, R. Behavior of PBTC, HEDP, and Aminophosphonates in the Process of Wastewater Treatment. *Water* **2020**, *12*, 53, doi:10.3390/w12010053.
27. Heal, K.; Smith, K.; Younger, P.; McHaffie, H.; Batty, L. *Phosphorus in Environmental Technology: Principles and Applications*; IWA Publishing: 2004.
28. Armbruster, D.; Müller, U.; Happel, O. Characterization of phosphonate-based antiscalants used in drinking water treatment plants by anion-exchange chromatography coupled to electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2019**, *1601*, 189-204, doi:10.1016/j.chroma.2019.05.014.
29. Demadis, K.D.; Lykoudis, P. Chemistry of Organophosphonate Scale Growth Inhibitors: 3. Physicochemical Aspects of 2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylate (PBTC) And Its Effect on $CaCO_3$ Crystal Growth. *Bioinorganic Chemistry and Applications* **2005**, *3*, 135-149, doi:10.1155/BCA.2005.135.
30. Chen, J.; Jia, J.; Zhu, M. A critical review of the effect of chemical organic admixtures for OPC-based materials. *Materials Chemistry and Physics* **2024**, *322*, 129591, doi:10.1016/j.matchemphys.2024.129591.
31. Spinthaki, A.; Matheis, J.; Hater, W.; Demadis, K.D. Antiscalant-driven inhibition and stabilization of "magnesium silicate" under geothermal stresses: The role of magnesium–phosphonate coordination chemistry. *Energy & Fuels* **2018**, *32*, 11749-11760, doi:10.1021/acs.energyfuels.8b02704.

32. Salvadó, V.; Escoda, M.L.s.; de la Torre, F. A study of the complex formation between trivalent ions (Al^{3+}, Fe^{3+}) and 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and their industrial applications. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3275-3280, doi:10.1016/S0277-5387(99)00264-8.
33. Demadis, K.D.; Lykoudis, P.; Raptis, R.G.; Mezei, G. Phosphonopolycarboxylates as chemical additives for calcite scale dissolution and metallic corrosion inhibition based on a calcium-phosphonotricarboxylate organic− inorganic hybrid. *Crystal Growth & Design* **2006**, *6*, 1064-1067, doi:10.1021/cg050620h.
34. Knepper, T.P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2003**, *22*, 708-724, doi:10.1016/S0165-9936(03)01008-2.
35. Liu, Y.; Gao, L.; Guo, J. Comparative study on the stabilizing effect of 2-phosphonobutane-1, 2, 4-tricarboxylic acid and citric acid for alumina suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *193*, 187-195, doi:10.1016/S0927-7757(01)00749-X.
36. Bonin, L.; Cote, G.; Moisy, P. Speciation of An (IV)(Pu, Np, U and Th) in citrate media. *rca-Radiochimica Acta* **2008**, *96*, 145-152, doi:10.1524/ract.2008.1476.
37. Heller, A.; Barkleit, A.; Foerstendorf, H.; Tsushima, S.; Heim, K.; Bernhard, G. Curium(III) citrate speciation in biological systems: a europium(III) assisted spectroscopic and quantum chemical study. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 13969-13983, doi:10.1039/C2DT31480K.
38. Gaona, X.; Montoya, V.; Colàs, E.; Grivé, M.; Duro, L. Review of the complexation of tetravalent actinides by ISA and gluconate under alkaline to hyperalkaline conditions. *Journal of Contaminant Hydrology* **2008**, *102*, 217-227, doi:10.1016/j.jconhyd.2008.09.017.
39. Colàs, E.; Grivé, M.; Rojo, I. Complexation of uranium (VI) by gluconate in alkaline solutions. *Journal of Solution Chemistry* **2013**, *42*, 1545-1557, doi:10.1007/s10953-013-0048-0.
40. Zenker, S.; Lohmann, J.; Chiorescu, I.; Krüger, S.; Kumke, M.U.; Reich, T.; Schmeide, K.; Kretzschmar, J. Complexation of Ln(III) Ions by Gluconate: Joint Investigation Applying TRLFS, CE-ICP-MS, NMR, and DF Calculations. *Inorganic Chemistry* **2025**, *64*, 7970-7987, doi:10.1021/acs.inorgchem.4c05476.
41. Huang, Y.; Zheng, H.; Li, H.; Zhao, C.; Zhao, R.; Li, S. Highly selective uranium adsorption on 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid-decorated chitosan-coated magnetic silica nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *388*, 124349, doi:10.1016/j.cej.2020.124349.
42. Srivastava, A.; Dumpala, R.M.R.; Kumar, P.; Kumar, R.; Rawat, N. Chemical and redox speciation of uranyl with three environmentally relevant bifunctional chelates: multi-technique approach combined with theoretical estimations. *Inorganic Chemistry* **2022**, *61*, 15452-15462, doi:10.1021/acs.inorgchem.2c01991.
43. Tsushima, S.; Brendler, V.; Fahmy, K. Aqueous coordination chemistry and photochemistry of uranyl(VI) oxalate revisited: a density functional theory study. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 10953-10958, doi:10.1039/C0DT00974A.
44. Kretzschmar, J. NMR Spectroscopic Investigation of Lanthanide, Actinide, and Selenium Containing Complexes Related to the Environment or Nuclear Waste Disposals. PhD Thesis TU Dresden, 2019.
45. Kretzschmar, J.; Wollenberg, A.; Tsushima, S.; Schmeide, K.; Acker, M. 2-Phosphonobutane-1,2,4,-Tricarboxylic Acid (PBTC): pH-Dependent Behavior Studied by Means of Multinuclear NMR Spectroscopy. *Molecules* **2022**, *27*, 4067, doi:10.3390/molecules27134067.
46. Scheuermann, T.H.; Brautigam, C.A. High-precision, automated integration of multiple isothermal titration calorimetric thermograms: new features of NITPIC. *Methods* **2015**, *76*, 87-98, doi:10.1016/j.ymeth.2014.11.024.
47. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. Simultaneous calculation of equilibrium constants and standard formation enthalpies from calorimetric data for systems with multiple equilibria in solution. *Journal of Solution Chemistry* **2008**, *37*, 467-476, doi:10.1007/s10953-008-9246-6.
48. Zhao, H.; Piszczek, G.; Schuck, P. SEDPHAT–a platform for global ITC analysis and global multi-method analysis of molecular interactions. *Methods* **2015**, *76*, 137-148, doi:10.1016/j.ymeth.2014.11.012.
49. Grenthe, I.; Wanner, H. Ionic Strength Corrections. In *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*; CRC Press: 2004; pp. 269-292.

50. Kretzschmar, J.; Wollenberg, A.; Chiorescu, I.; Krüger, S.; Kraft, R.; Kumke, M.U.; Tsushima, S.; Schmeide, K.; Acker, M. Uranyl(VI) Interaction with 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid (PBTC): A Spectroscopic and Computational Study over a Wide pH Range. *Molecules* **2025**, *30*, 4144, doi:10.3390/molecules30204144
51. Rossberg, A.; Reich, T.; Bernhard, G. Complexation of uranium(VI) with protocatechuic acid—application of iterative transformation factor analysis to EXAFS spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, *376*, 631-638, doi:10.1007/s00216-003-1963-5.
52. Binstead, R.; Zuberbühler, A.; Jung, B. SPECFIT Global Analysis System, Version 3.0. 37. *Spectrum Software Associates, Marlborough, MA, USA* **2005**.
53. Drobot, B.; Steudtner, R.; Raff, J.; Geipel, G.; Brendler, V.; Tsushima, S. Combining luminescence spectroscopy, parallel factor analysis and quantum chemistry to reveal metal speciation–a case study of uranyl(VI) hydrolysis. *Chemical Science* **2015**, *6*, 964-972, doi:10.1039/C4SC02022G.
54. Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165-169, doi:10.1016/0009-2614(89)85118-8.
55. Steudtner, R. Zur Wechselwirkung von Uran mit den Bioliganden Citronensäure und Glucose. TU Dresden, 2010.
56. Kretzschmar, J.; Strobel, A.; Haubitz, T.; Drobot, B.r.; Steudtner, R.; Barkleit, A.; Brendler, V.; Stumpf, T. Uranium(VI) complexes of glutathione disulfide forming in aqueous solution. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59*, 4244-4254, doi:10.1021/acs.inorgchem.9b02921.
57. Mandal, P.; Kretzschmar, J.; Drobot, B. Not just a background: pH buffers do interact with lanthanide ions—a Europium (III) case study. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2022**, *27*, 249-260, doi:10.1007/s00775-022-01930-x.
58. Goldberg, R.N.; Kishore, N.; Lennen, R.M. Thermodynamic quantities for the ionization reactions of buffers. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2002**, *31*, 231-370, doi:10.1063/1.1416902.
59. Nawrocki, P.R.; Sørensen, T.J. Optical spectroscopy as a tool for studying the solution chemistry of neodymium (III). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2023**, *25*, 19300-19336, doi:10.1039/d3cp02033a.
60. Müller, M.; Acker, M.; Taut, S.; Bernhard, G. Complex formation of trivalent americium with salicylic acid at very low concentrations. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2010**, *286*, 175-180, doi:10.1007/s10967-010-0639-9.