

HZDR-006

**SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR  
KOMPLEXBILDUNG VON Cm(III) UND Eu(III)  
MIT ORGANISCHEN MODELLLIGANDEN SOWIE  
IHRER CHEMISCHEN BINDUNGSFORM  
IN MENSCHLICHEM URIN (*in vitro*)**

Anne Heller

Wissenschaftlich-Technische Berichte  
HZDR-006 2011 . ISSN 1437-322X

**WISSENSCHAFTLICH-  
TECHNISCHE BERICHTE**

**HZDR**



**HELMHOLTZ  
ZENTRUM DRESDEN  
ROSSENDORF**

**Spektroskopische Untersuchungen zur Komplexbildung  
von Cm(III) und Eu(III) mit organischen Modellliganden  
sowie ihrer chemischen Bindungsform in menschlichem  
Urin (*in vitro*)**

**Anne Heller**



**Spektroskopische Untersuchungen zur Komplexbildung von  
Cm(III) und Eu(III) mit organischen Modellliganden sowie ihrer  
chemischen Bindungsform in menschlichem Urin (*in vitro*)**

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

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt**

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

**von**

Diplom-Ingenieurin (FH) Anne Heller

geboren am 17.07.1982 in Dresden

**Eingereicht am 07.03.2011**

Die Dissertation wurde in der Zeit von Juni 2007 bis  
Februar 2011 im Institut für Radiochemie,  
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf angefertigt.



In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die  
am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben,  
während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren  
Augen erstreckt.

*Sir Isaac Newton*



---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis der Abkürzungen, Symbole und Formelzeichen .....</b>	<b>I</b>
<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>IV</b>
<b>Summary .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 Motivation und Zielstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Speziationsbestimmung exogener Schwermetalle in Biofluiden .....</b>	<b>4</b>
2.1 Actinide und Lanthanide.....	4
2.2 Biochemisches Verhalten exogener Schwermetalle im Menschen.....	12
2.2.1 Biochemisches Verhalten trivalenter Actinide und Lanthanide.....	14
2.2.2 Grundlagen der humanen Stoffausscheidung .....	18
2.3 Speziationsbestimmung von Metallen.....	24
2.3.1 Thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten und Komplextypen.....	25
2.3.2 Speziationsbestimmung mittels Lumineszenzspektroskopie .....	28
<b>3 Komplexbildung von Curium(III) und Europium(III) mit organischen Modellliganden .....</b>	<b>37</b>
3.1 Lumineszenzspektroskopische Eigenschaften von Curium(III) und Europium(III) in Wasser ....	37
3.2 Harnstoff - Hauptbestandteil des menschlichen Urins.....	41
3.3 Citronensäure - ubiquitäres Biomolekül.....	49
3.3.1 Lumineszenzspektroskopische Eigenschaften von Curium(III) und Europium(III) mit Citronensäure.....	51
3.3.2 Strukturelle Untersuchung der Komplexbildung von Europium(III) mit Citronensäure.....	76
3.4 Aminosäuren - Grundbausteine des Lebens .....	91
<b>4 Speziation von Curium(III) und Europium(III) in menschlichen Urinproben ....</b>	<b>98</b>
4.1 Charakterisierung und Analyse der natürlichen menschlichen Urinproben.....	98
4.2 Bestimmung der Speziation von Curium(III) und Europium(III) in Modellurin .....	102
4.3 Bestimmung der Speziation von Curium(III) und Europium(III) in menschlichem Urin.....	110
<b>5 Diskussion.....</b>	<b>122</b>
5.1 Vergleich der Komplexbildungseigenschaften von Curium(III) und Europium(III).....	122
5.2 Thermodynamische Modellierung der Speziation von Curium(III) und Europium(III) in menschlichem Urin.....	130
5.3 Ausblick .....	135

<b>6</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>138</b>
6.1	Chemikalien .....	138
6.2	Spektroskopische und strukturanalytische Methoden.....	139
6.3	Elementaranalytische Methoden.....	141
6.4	Urinuntersuchungen.....	142
6.5	Datenanalyse .....	143
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>146</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>152</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>154</b>
	<b>Publikationsverzeichnis .....</b>	<b>170</b>
	<b>Anlagenverzeichnis .....</b>	<b>171</b>
	<b>Anhang</b>	

---

# Verzeichnis der Abkürzungen, Symbole und Formelzeichen

## Abkürzungen

Ac	Acetat/Essigsäure
Ala	Alanin
AMP	Adenosin-5'- <b>mon</b> ophosphat
An(III)	dreiwertige Actinide
AS	Aminosäuren
ATP	Adenosin-5'- <b>tri</b> phosphat
ATR-FT-IR	fouriertransformierte Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion ( <b>A</b> ttenuated <b>T</b> otal <b>R</b> eflection <b>F</b> ourier- <b>T</b> ransformed <b>I</b> nfrared <b>S</b> pectroscopy)
BSA	Rinderserumalbumin ( <b>B</b> ovine <b>S</b> erum <b>A</b> lbumin)
CitH	Citrat
CS	Citronensäure
DMPS	<b>D</b> imercapto <b>p</b> ropansulfonsäure
DMSO	<b>D</b> imethylsulfoxid
DTA	<b>D</b> ifferentialthermo <b>a</b> nalyse
DTG	<b>D</b> ifferentialthermo <b>g</b> ravimetrie
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure ( <b>D</b> iethylene <b>T</b> riamine <b>P</b> entaacetic <b>A</b> cid)
EC	Elektroneneinfang ( <b>E</b> lecton <b>C</b> apture)
ED	elektrischer <b>D</b> ipolübergang
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure ( <b>E</b> thylene <b>D</b> iamine <b>T</b> etraacetic <b>A</b> cid)
FWHM	Halbwertsbreite ( <b>F</b> ull <b>W</b> idth at <b>H</b> alf <b>M</b> aximum <b>H</b> eight)
Glu	Glutaminsäure
Gly	Glycin
HEPES	2-(4-(2- <b>H</b> ydroxy <b>e</b> thyl)-1- <b>p</b> iperazinyl)- <b>e</b> thansulfonsäure
His	Histidin
HSA	Serumalbumin ( <b>H</b> uman <b>S</b> erum <b>A</b> lbumin)
HSAB	Konzept der harten und schwachen Säuren und Basen ( <b>H</b> ard and <b>S</b> oft <b>A</b> cids and <b>B</b> ases)
HSt	<b>H</b> arnstoff
HZDR	<b>H</b> elmholtz- <b>Z</b> entrum <b>D</b> resden- <b>R</b> ossendorf
IC	<b>I</b> onen <b>c</b> hromatographie
ICCD	lichtempfindlicher Sensor ( <b>I</b> ntensified <b>C</b> harge- <b>C</b> oupled <b>D</b> evice)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ( <b>I</b> nductive <b>C</b> oupled <b>P</b> lasma <b>M</b> ass <b>S</b> pectrometry)
KZ	<b>K</b> oordinationszahl
Lac	Lactat/Milchsäure
Laser	<b>L</b> ight <b>A</b> mplification by <b>S</b> timulated <b>E</b> mission of <b>R</b> adiation
Ln(III)	dreiwertige Lanthanide
LFER	„ <b>L</b> inear <b>F</b> ree <b>E</b> nergy <b>R</b> elationship“-Modell
Mal	Malonat/Äpfelsäure
MD	<b>m</b> agnetischer <b>D</b> ipolübergang
MWG	<b>M</b> assen <b>w</b> irkungsgesetz
Nd:YAG	<b>N</b> eodymium-dotierter <b>Y</b> ttrium- <b>A</b> luminium- <b>G</b> ranat-Laser
NMR	Kernresonanzspektroskopie ( <b>N</b> uclear <b>M</b> agnetic <b>R</b> esonance <b>S</b> pectroscopy)
OPO	optisch parametrischer Oszillator ( <b>O</b> ptical <b>P</b> arametric <b>O</b> scillator)

OS	Oxidationsstufe
Ox	Oxalat/Oxalsäure
OZ	Ordnungszahl
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie (Photon Correlation Spectroscopy)
Phe	Phenylalanin
Pro	Prolin
PSE	Periodensystem der Elemente
SF	Spontanspaltung (Spontaneous Fission)
Ser	Serin
TC	Gesamtkohlenstoff (Total Carbon)
Tf	Transferrin
TG	Thermogravimetrie
Thr	Threonin
TIC	anorganischer Gesamtkohlenstoffgehalt (Total Inorganic Carbon)
TN <sub>b</sub>	gesamter gebundener Stickstoff (Total Nitrogen bound)
TOC	organischer Gesamtkohlenstoffgehalt (Total Organic Carbon)
TRLFS	zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy)
Trp	Tryptophan
UV/vis	ultraviolettes und visuelles Licht
Val	Valin

## Symbole und Formelzeichen

### *griechisch*

$\alpha$	$\alpha$ -Teilchen (Heliumkern)
$\beta$	Komplexstabilitätskonstante der Bruttoreaktionsgleichung (pH-unabhängig)
$\beta^+$	Positron
$\beta^-$	Elektron
$\Delta$	Differenz
$\lambda$	Wellenlänge (in nm)
$\nu$	Frequenz (in s <sup>-1</sup> )
$\tau$	Lumineszenzlebensdauer (in $\mu$ s)

### *lateinisch*

c	Lichtgeschwindigkeit (in m/s)
<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	niedrigstes angeregtes Energieniveau der f-Elektronen von Eu <sup>3+</sup> (in cm <sup>-1</sup> )
<sup>6</sup> D <sub>7/2</sub>	niedrigstes angeregtes Energieniveau der f-Elektronen von Cm <sup>3+</sup> (in cm <sup>-1</sup> )
e	Eulersche Zahl
E	Energie (in J)
E <sup>0</sup>	Redoxpotential relativ zur Normal-Wasserstoffelektrode bei pH 0 (in V)
<sup>7</sup> F <sub>0-6</sub>	energetisches Grundniveau der f-Elektronen von Eu <sup>3+</sup> (in cm <sup>-1</sup> )
h	Plancksches Wirkungsquantum (in Js)
I	Ionenstärke (in M)
I	Lumineszenzintensität zum Zeitpunkt t (in a. u.)
I <sub>0</sub>	Lumineszenzintensität bei t = 0 (in a. u.)

$I_{\text{rel}}$	integrierte Lumineszenzintensität (Flächeninhalt) einer Cm(III)-Spezies im Verhältnis zum $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ion ( $I_{\text{rel}} = 1$ )
$I_1 : I_2$	Verhältnis der integrierten Lumineszenzintensitäten (Flächeninhalte) der Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ einer Eu(III)-Spezies
J	Gesamtdrehimpuls (in Js)
K	Komplexstabilitätskonstante für die direkte Reaktion mit der tatsächlich bindenden Ligandspezies (pH-unabhängig)
$K^*$	Stufenbildungskonstante (pH-abhängig)
$K_s$	Säurekonstante
L	Ligand
L	Gesamtbahndrehimpuls (in Js)
M	Metallion
ML	Komplex aus Metallion + Ligand
n	Neutron
$n \text{ H}_2\text{O}$	Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle eines Metallions
p	Proton
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Hydroniumionenkonzentration ( <b>p</b> ondus <b>H</b> ydrogenii)
$\text{p}K_s$	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
S	Gesamtspin
${}^8\text{S}_{7/2}$	energetisches Grundniveau der f-Elektronen von $\text{Cm}^{3+}$ (in $\text{cm}^{-1}$ )
t	Zeit (in s)
T	Temperatur (in $^\circ\text{C}$ )

---

## Zusammenfassung

Radionuklide und andere Schwermetalle stellen im Falle ihrer Inkorporation eine ernste Gefahr für die Gesundheit des Menschen dar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit waren insbesondere die Elemente der dreiwertigen Actinide (An(III)) und Lanthanide (Ln(III)) von Interesse. An(III) sind künstlich erzeugte, stark radioaktive Elemente, die insbesondere bei der nuklearen Energiegewinnung in Kernkraftwerken entstehen. Durch Störfälle oder nicht fachgerechte Lagerung radioaktiven Abfalls können sie in die Umwelt und die Nahrungskette des Menschen gelangen. Ln(III) sind hingegen nicht radioaktive Elemente, die natürlicherweise vorkommen und für vielfältige Anwendungen in Technik und Medizin abgebaut werden. Folglich kann der Mensch sowohl mit An(III) als auch Ln(III) in Kontakt kommen bzw. sie inkorporieren. Es ist daher von enormer Wichtigkeit, das Verhalten dieser Elemente im menschlichen Körper aufzuklären. Während makroskopische Vorgänge wie Verteilung, Anreicherung und Ausscheidung bereits sehr gut untersucht sind, ist das Wissen hinsichtlich der chemischen Bindungsform (Speziation) von An(III) und Ln(III) in Körperflüssigkeiten noch sehr lückenhaft.

Diese Arbeit war eigenständiger Bestandteil eines Forschungsprojekts, das sich mit der Aufklärung der Cm(III)- und Eu(III)-Speziation in menschlichem Speichel und Urin beschäftigte. Die beiden Elemente wurden dabei jeweils als Vertreter der An(III) bzw. Ln(III) gewählt. Die ausgewählten Körperflüssigkeiten ergaben sich aus der Annahme einer oralen Inkorporation der Metallionen mit der Nahrung oder Flüssigkeiten, wobei Speichel das erste Kontaktmedium und Urin das Hauptausscheidungsmedium im Menschen darstellt. Folglich wurden in diesem Projekt die Anfangs- und Endspeziation von Cm(III) und Eu(III) in natürlichen Proben *in vitro* bestimmt. Die große Ähnlichkeit der (bio-)chemischen Eigenschaften von An(III) und Ln(III) erlaubte dabei einen direkten Vergleich zwischen beiden Gruppen und die Übertragung der Ergebnisse von einem Element auf das andere.

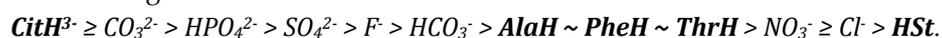
Ziel der vorliegenden Arbeit war insbesondere die spektroskopische Aufklärung der chemischen Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) in natürlichem menschlichem Urin (*in vitro*). Hierzu wurden auch grundlegende Untersuchungen zur Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) in synthetischem Modellurin sowie mit urinrelevanten organischen Modellliganden durchgeführt und noch unbekannte Komplexbildungskonstanten bestimmt. Abschließend wurden alle experimentellen Ergebnisse mit denen der thermodynamischen Modellierung verglichen. Auf Grund der hervorragenden Lumineszenzeigenschaften von Cm(III) und Eu(III) sollte in der vorliegenden Arbeit insbesondere auch die Eignung der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) als nicht invasive Methode zur Untersuchung lumineszenter Metallionen in unbehandelten, komplexen biologischen Flüssigkeiten demonstriert werden.

Für beide Schwermetallionen konnte mit jedem der untersuchten organischen Modellliganden die Bildung von mindestens einem Komplex nachgewiesen und die TRLFS-Spektren der Einzelspezies sowie die entsprechenden Stabilitätskonstante(n) ermittelt werden.

Mit Harnstoff (HSt) bilden Cm(III) und Eu(III) bei hohem Ligandüberschuss und pH 3 – 7 jeweils den binären MHSt<sup>3+</sup>-Komplex mit  $\log K = -0,6 \pm 0,2$ . Darüber hinaus wird im Falle des Lanthanids bei basischen Werten  $\text{pH} \geq 8$  unter zusätzlicher Bindung eines Hydroxid-Ions der ternäre MHStOH<sup>2+</sup>-Komplex ( $\log \beta = -7,6 \pm 0,3$ ) gebildet. Beim Actinid findet demgegenüber eine einfache Hydrolyse der MHSt<sup>3+</sup>-Spezies sowie der ungebundenen Cm<sup>3+</sup>-Aqua-Ionen statt. Die Komplexbildung mit zwitterionischen Aminosäuren (AS) wurde im Rahmen einer Diplomarbeit in Kooperation mit der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden exemplarisch für Eu(III) untersucht. Bei pH 5 und Ligandüberschuss bildet das Lanthanid mit den drei ausgewählten Aminosäuren Alanin (Ala), Phenylalanin (Phe) und Threonin (Thr) analoge MASH<sup>3+</sup>-Komplexe, die sehr ähnliche spektroskopische Eigenschaften und Komplexstabilitätskonstanten von  $\log K = 1,1 \pm 0,2$  aufweisen. Die nahezu identischen Bildungskonstan-

ten der Komplexe deuten darauf hin, dass ihre Stabilität anscheinend unabhängig von der Seitenkette der jeweiligen Aminosäure ist und die Komplexbildung nur über die  $\alpha$ -Carboxyl-Gruppe erfolgt. Mit Citrat (CitH) bilden sowohl Cm(III) als auch Eu(III) in Abhängigkeit von pH-Wert und Metall-Ligand-Verhältnis mehrere Komplexe mit unterschiedlicher/m Anzahl und Protonierungsgrad des Liganden. Im Falle von Cm(III) konnten vier, für Eu(III) fünf Spezies sicher identifiziert werden. So bilden beide Schwermetallionen bei saurem pH-Wert und nahezu äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis vorrangig den MCitH-Komplex mit  $\log K = 7,4 \pm 0,2$ , bei nahneutralem pH-Wert und Ligandüberschuss insbesondere den MCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup>-Komplex (ein Citrat- und ein Hydrogencitrat-Ligand) mit  $\log K = 10,9 \pm 0,5$ . Bei leicht basischen pH-Werten und Ligandüberschuss tritt v. a. die Bildung des M(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup>-Komplexes mit  $\log K = 11,3 \pm 0,7$  in Konkurrenz zur Hydrolyse der Metallionen. Bei stark basischen pH-Werten kommt es zur Formation von Komplexen mit deprotonierter Hydroxyl-Gruppe des Citrats. Für Eu(III) wurden dabei die Spezies MCit<sup>-</sup> bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis sowie MCit<sub>2</sub><sup>5-</sup> ( $\log K = 21,0 \pm 0,2$ ) bei Ligandüberschuss nachgewiesen. Für Cm(III) gibt es Hinweise auf die Existenz der letztgenannten Spezies.

Hinsichtlich ihrer Stärke zeigen die genannten Komplexe große Unterschiede. So ist Harnstoff der mit Abstand schwächste Ligand, gefolgt von den zwitterionischen Aminosäuren, die geringfügig stabilere Komplexe bilden. Der mit Abstand stärkste Ligand ist jedoch Citrat. Ursächlich für die unterschiedlichen Komplexstabilitäten sind die entsprechenden Funktionalitäten der Liganden. Da Harnstoff formal neutral ist und nur eine partiell negativ geladene Carbonyl-Gruppe besitzt, sind auch die Wechselwirkungen dieses Liganden mit den beiden Schwermetallionen am schwächsten. Die zwitterionischen Aminosäuren besitzen dagegen eine deprotonierte  $\alpha$ -Carboxyl-Gruppe, die mit den Metallionen interagieren kann, und binden daher stärker als Harnstoff. Citrat wiederum besitzt sogar drei Carboxyl- und eine Hydroxyl-Gruppe(n), die in Abhängigkeit vom pH-Wert alle deprotoniert vorliegen und mit Cm(III) bzw. Eu(III) wechselwirken können. Folglich bilden sich mit diesem Liganden auch die stärksten Komplexe. Bezieht man weitere, urinrelevante anorganische Liganden mit in die Betrachtung ein, ergibt sich die nachstehende Reihenfolge der Bindungsstärke:



Ein Vergleich der Komplexeigenschaften von Cm(III) und Eu(III) zeigt, dass beide Elemente mit jedem Liganden jeweils Komplexe analoger Stöchiometrie, Zusammensetzung und Stärke bilden. Zwar sind die Komplexstabilitätskonstanten beider Metallionen nie gleich, doch die Differenz der Werte liegt immer innerhalb des Fehlerbereichs. Daher wird die Stärke analoger Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe mit dem gleichen Liganden als nahezu identisch bezeichnet.

Die von Eu(III) mit Citrat bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis gebildeten Komplexe wurden mittels Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FT-IR), Kernresonanz- (NMR) und UV/vis-Spektroskopie sowie thermoanalytischer Verfahren eingehender strukturell untersucht.

Die ATR-FT-IR-Messungen lieferten Hinweise auf die Existenz von zwei verschiedenen dominanten Komplexen im Bereich pH 2 – 12. Eine Spezies (EuCitH) wird im Sauren und eine (EuCit) im Basischen gebildet. Im EuCitH-Komplex wird das Metallion dabei einerseits nur über die Carboxyl-Gruppen des Liganden gebunden, d. h. die Komplexbildung führt zu einer Deprotonierung dieser Funktionalitäten. Andererseits sind nicht alle Carboxyl-Gruppen eines Citrat-Moleküls an der Eu(III)-Bindung beteiligt, sondern es gibt auch freie, nicht bindende Carboxyl-Gruppen im Komplex. Eine direkte Beteiligung der Hydroxyl-Gruppe an der Metallkomplexbildung wurde für die EuCitH-Spezies nicht beobachtet. Demgegenüber liegt die Hydroxyl-Funktionalität im EuCit-Komplex wie die Carboxyl-Gruppen deprotoniert vor und ist direkt in die Bindung von Eu(III) involviert. Darüber hinaus binden in dieser Spezies alle drei deprotonierten Carboxyl-Funktionalitäten, wobei zwei verschiedene Arten von bindenden Carboxyl-Gruppen vorliegen. Für beide Komplexe wurde eine monodentate Carboxyl-Anbindung des Metallions nachgewiesen. Mittels NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass die Bindung von Citrat an Eu(III) im Sauren vorrangig über die Carboxyl-Gruppen erfolgt. Als erste Donorgruppe

wurde dabei die zentrale Carboxyl-Gruppe des Liganden identifiziert. Die NMR-Spektren im Basischen waren dagegen nicht auswertbar.

Da sowohl bei den ATR-FT-IR- als auch den NMR-Messungen die Bildung eines Niederschlags auftrat, wurde dieser näher untersucht. UV/vis-Messungen zeigten, dass der Komplex im Bereich pH 4 – 6 präzipitiert, bei saureren und basischeren pH-Werten jedoch wieder in Lösung geht. Darüber hinaus ergaben die Experimente, dass bei Ligandüberschuss eine andere, lösliche Spezies gebildet wird. Das Metall-Ligand-Verhältnis von Niederschlagsproben bei drei verschiedenen pH-Werten wurde jeweils zu 1 : 1 bestimmt. Die Elementaranalyse derselben Proben ergab eine Zusammensetzung von sechs C- sowie acht H-Atomen pro Komplex-Molekül, was auf das Vorhandensein von angelagertem Wasser hindeutete. Mittels thermoanalytischer Verfahren konnte nachgewiesen werden, dass im Niederschlag tatsächlich ein zusätzliches Wassermolekül pro Komplexmolekül enthalten ist. Abschließend wurden die IR-Spektren der Niederschläge mit denen in Lösung gleichen pH-Wertes verglichen. Auf Grund aller Strukturuntersuchungen wird der Feststoff somit als  $\text{EuCitH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  angegeben.

Die dominanten chemischen Bindungsformen von Cm(III) und Eu(III) in natürlichen menschlichen Urinproben und künstlichen Modelllösungen wurden mittels TRLFS bestimmt. Zur Untersuchung der gesammelten Proben und synthetisierten Modelllösungen kamen darüber hinaus elementaranalytische Methoden wie die Ionenchromatographie (IC), Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und die Bestimmung des organischen Gesamtkohlenstoffs (TOC) zum Einsatz.

Die TRLFS-Untersuchungen im menschlichen Urin ergaben für beide Elemente zwei verschiedene dominante Bindungsformen, die sich jeweils deutlich voneinander unterscheiden. Die erste Spezies wurde an Hand der Lumineszenzspektroskopischen Parameter für beide Elemente eindeutig als Citrat-Komplex identifiziert. Bei der zweiten Spezies handelt es sich um einen ternären oder höheren Komplex des jeweiligen Metallions, dessen genaue Zusammensetzung und Stöchiometrie im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vollständig geklärt werden konnte. Den Hauptliganden der ternären Spezies bildet jedoch sowohl beim Actinid als auch beim Lanthanid zweifelsfrei Phosphat. Die Untersuchungen von Eu(III) in Modellurin sowie in Lösungen mit Phosphat und diversen zusätzlichen Elektrolyten verschiedener Zusammensetzung belegen zudem, dass auch Calcium an der Bildung des höheren Komplexes beteiligt ist. Darüber hinaus liefern die Cm(III)-Spektren in Modellurin Hinweise auf Citrat als zweiten anionischen Liganden dieser Spezies.

Inwiefern die jeweils dominante Cm(III)- bzw. Eu(III)-Spezies von verschiedenen Urinparametern abhängt, wurde ebenfalls untersucht. Die mittels ICP-MS und IC bestimmte anorganische Zusammensetzung der Urinproben ergab dabei keine augenscheinliche Korrelation mit den entsprechenden Bindungsformen. Vielmehr schwankt die Konzentration eines Elektrolytions zwischen den Proben sehr stark um bis zu zwei Größenordnungen, was die natürliche Variabilität anorganischer Urinhaltsstoffe bei normaler Ernährung widerspiegelt. Folglich scheint die anorganische Zusammensetzung nicht ausschlaggebend dafür zu sein, welche der beiden Metallspezies in menschlichem Urin dominiert. Dies liegt v. a. in den Komplexstabilitätskonstanten mit Cm(III) und Eu(III), die für anorganische Liganden kleiner sind als für Citrat, begründet. Auch vom TOC der Proben wurde keine Abhängigkeit gefunden. Demgegenüber wurde eine eindeutige Korrelation der dominierenden Bindungsform mit dem pH-Wert der Urinproben (nach der *in-vitro*-Zugabe der Schwermetallionen) festgestellt. So dominiert in Urinproben mit  $\text{pH} \leq 5,7$  jeweils die binäre Citrat-Spezies, während in solchen mit  $\text{pH} \geq 5,8$  vorrangig der ternäre oder höhere Komplex gebildet wird. Darüber hinaus zeigen die in Urinproben mit  $\text{pH} \leq 5,7$  aufgenommenen TRLFS-Spektren eine konstante Lumineszenzlebensdauer, während die in Urinproben mit  $\text{pH} \geq 5,8$  gemessenen sich mit steigendem pH-Wert verlängern. Letzteres spricht für eine allmähliche Deprotonierung der anorganischen und organischen Liganden der ternären Spezies.

Der Einfluss einer Vorbehandlung der Urinproben auf die dominierende Bindungsform der Metallionen wurde exemplarisch für Eu(III) untersucht. Hierzu wurden Aliquote ausgewählter Urinproben nach der Metallzugabe zentrifugiert oder der pH-Wert verändert. Die Zentrifugation der Proben hat keinen

Einfluss auf die im Urin gebildete Bindungsform des Lanthanids, stellt aber klar die unterschiedliche Löslichkeit der beiden Urinspezies heraus. So verbleibt das Eu(III) bei Urinproben mit  $\text{pH} \leq 5,7$  fast vollständig im Überstand, während es bei Proben mit  $\text{pH} \geq 5,8$  quantitativ ausgefällt und im Pellet detektiert wird. Die TRLFS-Spektren der Überstände bzw. resuspendierten Pellets entsprechen dabei stets denen der jeweiligen Originalproben. Dies belegt die gute Wasserlöslichkeit der binären Citrat-Spezies und die schlechte des ternären Komplexes. Die nachträgliche Korrektur des pH-Wertes einer Urinprobe verändert dagegen die Speziation des Lanthanids. So werden unabhängig von den in Originalproben dominierenden Komplexen in allen Proben, die auf pH 5 korrigiert wurden, binäre Citrat-Spezies gebildet, während in allen auf pH 7 korrigierten Proben die ternäre Spezies dominiert. Folglich konnte mit diesen Untersuchungen eindeutig gezeigt werden, dass der pH-Wert der ausschlaggebende Faktor dafür ist, welche der beiden Bindungsformen im Urin dominiert, und dass bei entsprechender Veränderung des pH-Wertes eine Umkomplexierung der Schwermetallionen erfolgt.

Die thermodynamische Modellierung der Metallspeziation in natürlichem Urin und Modellurin wurde auf Grund der umfangreicheren Datenbasis nur für Eu(III) durchgeführt. Im Falle des anorganischen Modellurins ergibt die Speziationsrechnung in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen vorrangig eine Phosphatbindung des Lanthanids sowie einen kleinen Anteil, der über Sulfat gebunden wird. Die berechnete Speziation von Eu(III) in natürlichem menschlichem Urin bei  $\text{pH} \leq 5,7$  ergibt eine Mischung aus zwei verschiedenen Citrat-Komplexen, was sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Bei Werten von  $\text{pH} \geq 5,8$  weichen Theorie und Praxis jedoch signifikant voneinander ab, da die Modellrechnung erst die Bildung des 1 : 2-Komplexes mit Citrat und bei  $\text{pH} \geq 7,3$  eine „einfache“ Phosphat-Bindung des Lanthanids prognostiziert, während die experimentellen Ergebnisse die Bildung einer komplexeren Spezies mit mindestens einem weiteren Liganden neben Phosphat belegen. Ursächlich für diesen Unterschied ist das Fehlen der noch unbekanntenen thermodynamischen Daten des ternären bzw. höheren Komplexes, da diese Spezies in der vorliegenden Arbeit erstmals beschrieben wurde.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden somit die Komplexe von Cm(III) und Eu(III) mit den organischen Modellliganden Harnstoff, Citrat, Alanin, Phenylalanin und Threonin erstmals mittels TRLFS charakterisiert und die unbekanntenen Komplexstabilitätskonstanten ermittelt. Mit den wenigen bereits publizierten Bildungskonstanten stimmen die in dieser Arbeit ermittelten Werte gut überein. Darüber hinaus gelang es, die Struktur der EuCitH- und EuCit-Komplexe mittels ATR-FT-IR, NMR und thermoanalytischer Methoden näher zu untersuchen und die monodentate Anbindung an die Carboxyl-Gruppen sowie die Beteiligung der Hydroxyl-Gruppe im letztgenannten Komplex nachzuweisen.

Auch die beiden dominanten Bindungsformen von Cm(III) und Eu(III) in natürlichem menschlichem Urin wurden mittels TRLFS in dieser Arbeit erstmals bestimmt. Einerseits konnte somit die bereits 1976 von Stradling et al. vermutete Bindung an Citrat verifiziert werden. Andererseits wurde zweifelfrei gezeigt, dass dies nicht ausnahmslos der Fall ist, sondern unter entsprechenden Umständen eine zweite, ternäre Spezies gebildet wird. Diese wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals beschrieben. Als entscheidender Einflussfaktor für die Ausprägung einer der beiden chemischen Bindungsformen wurde der pH-Wert des Urins ermittelt. Alle Untersuchungen der vorliegenden Arbeit stellen die große Bedeutung des Citrats als wichtigster organischer Reaktionspartner von Cm(III) bzw. Eu(III) heraus und zeigen, dass dieser Ligand bei der Betrachtung einer Metallspeziation in Biofluiden auf keinen Fall vernachlässigt werden darf.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern damit neue Erkenntnisse zu den biochemischen Reaktionen von An(III) und Ln(III) in Körperflüssigkeiten auf molekularer Ebene und tragen zu einem besseren Verständnis der bekannten, makroskopischen Effekte dieser Elemente bei. Mit der TRLFS wurde darüber hinaus eine für solche Fragestellungen bisher wenig genutzte, für Cm(III) und Eu(III) aber sehr spezifische und sensitive Methode vorgestellt sowie ihre Eignung für die Untersuchung von lumineszierenden Metallionen in unbehandelten, komplexen biologischen Medien demonstriert.

---

## Summary

Radionuclides and other heavy metals represent a serious health risk for humans in case of incorporation. Within the present work, especially the trivalent actinide (An(III)) and lanthanide (Ln(III)) elements were of particular interest. An(III) are artificial, highly radioactive elements which are mainly produced within the nuclear fuel cycle in nuclear power plants. Via hazardous incidents or nonprofessional storage of radioactive waste, they can be released into the environment and enter the human food chain. In contrast, Ln(III) are nonradioactive, naturally occurring elements with a variety of applications in technology and medicine. Consequently, it is possible that humans get in contact with and incorporate An(III) as well as Ln(III). Therefore, it is of particular interest to elucidate the behavior of such elements in the human body. While macroscopic processes such as distribution, accumulation and excretion have been studied quite well, knowledge about the chemical binding form (speciation) of these elements in body fluids is still very sparse.

The present work was an independent part of a research project dealing with the determination of the Cm(III) and Eu(III) speciation in human saliva and urine. The two elements were chosen as representatives of An(III) and Ln(III), respectively. The respective body fluids were chosen on the assumption of an oral incorporation of An(III) and Ln(III) with food or liquids whereat saliva and urine are the first contact and main excretion medium, respectively. Hence, for the first time, the start and end speciation of Cm(III) and Eu(III) in natural human samples was investigated *in vitro* within this project. Because An(III) and Ln(III) exhibit very similar (bio-)chemical properties, this allowed the direct comparison of both groups and the transfer of results from one element to the other.

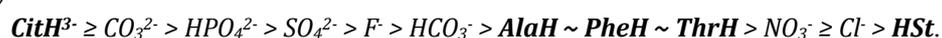
Aims of the present work were especially to spectroscopically elucidate the speciation of Cm(III) and Eu(III) in human urine (*in vitro*). For this purpose, basic investigations on the complexation of both heavy metal ions in synthetic model urine as well as with relevant organic urinary ligands were performed, too, and yet unknown complex stability constants were determined. Finally, all experimental results were compared to those of thermodynamic modeling. Due to the unique luminescence properties of Cm(III) and Eu(III), also the suitability of time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) as a noninvasive method for investigations of luminescent heavy metal ions in untreated, complex biological fluids was ought to be demonstrated.

In case of both heavy metal ions at least one complex was formed with each of the model ligands under investigation. TRLFS spectra of each single species and the respective complex stability constants were determined.

With urea (HSt), at high ligand excess and pH 3 - 7, Cm(III) and Eu(III) each form the binary MHSt<sup>3+</sup> complex with  $\log K = -0.6 \pm 0.2$ . Furthermore, at basic pH  $\geq 8$ , the lanthanide also forms the ternary MHStOH<sup>2+</sup> complex ( $\log \beta = -7.6 \pm 0.3$ ) in which a hydroxide ion is additionally bound. In case of the actinide a simple hydrolysis of the MHSt<sup>3+</sup> species and uncomplexed Cm<sup>3+</sup> aqua ions takes place instead. The complexation with zwitterionic amino acids (AS) was representatively studied for Eu(III) within a diploma thesis conducted in cooperation with the University of Applied Sciences Dresden. At pH 5 and ligand excess, the lanthanide forms analog MASH<sup>3+</sup> complexes with each of the chosen amino acids alanine (Ala), phenylalanine (Phe) and threonine (Thr). These complexes have very similar spectroscopic characteristics and almost identical stability constants which can be averaged to  $\log K = 1.1 \pm 0.2$ . The latter fact indicates that the strength of those complexes appears to be independent from the side chain of the respective amino acid indicating that the metal ion binds via the  $\alpha$ -carboxyl group. With citrate (CitH) both, Cm(III) and Eu(III), form various complexes in dependence on the pH and the metal to ligand ratio, respectively. The complexes of one element differ from each other with respect to ligand number and degree of protonation. In case of Cm(III) four complexes were certainly identified, for Eu(III) even five.

Hence, at acidic pH and nearly equimolar metal to ligand ratio, both heavy metals form predominantly the MCitH species with  $\log K = 7.4 \pm 0.2$  whereas, at near neutral pH and ligand excess, especially the MCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup> complex (one citrate and one hydrogencitrate ligand) with  $\log K = 10.9 \pm 0.5$  dominates. At slightly basic pH and ligand excess, predominantly the M(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup> species with  $\log K = 11.3 \pm 0.7$  is formed and competes with the metal ion hydrolysis. Only at very basic pH, complexes with a deprotonated hydroxyl group of the citrate are formed. In case of Eu(III) these are the MCit<sup>-</sup> complex at equimolar metal to ligand ratio and the MCit<sub>2</sub><sup>5-</sup> species ( $\log \beta = 21.0 \pm 0.2$ ) at ligand excess. Cm(III) investigations gave indications for the existence of analog species.

With regard to their strength, the determined complexes reveal great variations. Thus, urea is the weakest ligand by far, followed by the zwitterionic amino acids which form slightly more stable complexes. However, the strongest ligand by far is citrate. The cause of the different complex stabilities is the respective functional group of the ligands. Since urea is a formally neutral molecule exhibiting only a partially negatively charged carbonyl group, its interaction with the two heavy metal ions is the weakest. In contrast, zwitterionic amino acids have one deprotonated  $\alpha$ -carboxyl group which can interact with the metal ions. Therefore, those ligands bind stronger to Cm(III) and Eu(III) than urea. In turn, in dependence on the pH, citrate exhibits even three deprotonated carboxyl and one hydroxyl group capable of metal ion interaction. Hence, with this ligand the strongest complexes are formed. Taking into account urinary relevant inorganic ligands, yields the following order of complex stability for both, Cm(III) and Eu(III):



Comparing the complexation properties of Cm(III) and Eu(III) with each other, revealed that both elements form species of analog stoichiometry, composition, and stability with all ligands under investigation. Indeed, the actual complex stability constants are not the same for both metal ions but, nevertheless, the difference of the Cm(III) and Eu(III) values always is smaller than or in the range of error. Therefore, the strength of analog actinide and lanthanide complexes with the same ligand are regarded to be almost identical.

The Eu(III) complexes formed with citrate at equimolar metal to ligand ratio were further investigated with infrared spectroscopy with attenuated total reflection (ATR-FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), UV/vis spectroscopy and thermoanalytical methods to gain structural information.

ATR-FT-IR measurements gave indications for two different complexes in the range of pH 2 – 12. One species (EuCitH) is formed at acidic and one (EuCit<sup>-</sup>) at basic pH, while a mixture of both complexes exists at near neutral pH. In the EuCitH complex, on the one hand, the metal ion is bound exclusively via carboxyl groups. Hence, complexation leads to the deprotonation of these functionalities. On the other hand, not all carboxyl groups of a citrate molecule participate in Eu(III) binding but, instead, there are also free, non binding carboxyl groups in the complex. There were no indications for a direct involvement of the hydroxyl group in the metal ion binding in the EuCitH species. In contrast to this, in the EuCit<sup>-</sup> complex, the hydroxyl group of the citrate molecule is also deprotonated and directly participates in the Eu(III) complexation. Furthermore, all three carboxylic functions bind to the metal ion resulting in two different types of binding carboxyl groups in this species. The binding mode of Eu(III) complexation was found to be monodentate in both species. NMR measurements verified the predominant binding of Eu(III) to carboxyl groups at acidic pH. Furthermore, the central carboxylic function was identified to be the very first donor group of a citrate molecule upon Eu(III) complexation. In contrast, NMR spectra at basic pH were not analysable.

Since in both, ATR-FT-IR and NMR experiments, precipitation occurred at equimolar metal to ligand ratio, the formed solid was further investigated. UV/vis measurements demonstrated that precipitation of the complex only occurs in the range of pH 4 – 6 and that the solid is resolvable at more acidic and basic pH, respectively. Furthermore, it was apparent that at higher ligand excess another, water soluble species is formed. The metal to ligand ratio of the complex precipitated in solutions of three different pH was

determined to be consistently 1 : 1. Analysis of the elemental composition of the same precipitates resulted in six carbon and eight hydrogen atoms per complex molecule indicating the attachment of water. Using thermoanalytical methods, the existence of one additional water molecule per complex molecule was verified. Finally the IR spectra of the solids were compared to those of the solutions with identical pH. On the basis of all structural analyses the composition of the solid is stated as  $\text{EuCitH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

The dominant chemical binding form of both, Cm(III) and Eu(III), in natural human urine samples and model urine was determined using TRLFS. Furthermore, the collected samples and synthesized model solutions were characterized by ion chromatography (IC), inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and determination of the total organic carbon content (TOC).

TRLFS measurements in human urine samples resulted in two different dominant species for each element, which can be clearly distinguished from each other by their spectral features. The first binding form was clearly identified as a citrate complex of each heavy metal ion. The second species is a ternary or higher complex of Cm(III) and Eu(III), respectively, whose exact composition and stoichiometry could not be clarified within this work and, therefore, needs further research. Nevertheless, the main ligand of this ternary species of both, the actinide and the lanthanide, is definitively phosphate. Investigations of Eu(III) in model urine as well as in solutions containing phosphate and various additional electrolytes in different compositions indicated that also calcium is essential to form the higher species. Additionally, Cm(III) measurements in model urine indicated that citrate might be the second anionic ligand in this complex.

To what extent the formation of these two species is influenced by various urinary parameters, was also investigated. The inorganic composition of the urine samples determined by ICP-MS and IC reveals no obvious correlation to the respective heavy metal species. In fact, the total concentration of each ion varies widely over the range of up to two magnitudes between several samples and, thus, reflects the natural variability of electrolyte concentrations upon normal nutrition. Consequently, the inorganic composition does not seem to be pivotal in determining which of the two urinary species is formed. This is mainly due to the complex stability constants of Cm(III) and Eu(III), which are lower for inorganic ligands than for citrate. Furthermore, also the TOC of the urine samples shows no obvious relationship to the dominant metal complex. In contrast to this, a direct correlation was found with the pH of the urine samples (after the *in vitro* addition of the metal ions). Thus, in samples with  $\text{pH} \leq 5.7$  the respective binary citrate species dominates, while in those with  $\text{pH} \geq 5.8$  predominantly the ternary or higher complex is formed. Furthermore, TRLFS spectra of Cm(III) and Eu(III) recorded in urine samples with  $\text{pH} \leq 5.7$  exhibited a constant luminescence lifetime, while those measured in samples with  $\text{pH} \geq 5.8$  prolonged with increasing pH. The latter effect indicates a gradual deprotonation of the organic and inorganic ligands in the ternary species.

The effect of pre-treating the samples on the dominant urinary species of the actinide and lanthanide, respectively, was representatively investigated for Eu(III). For this purpose, aliquots of several urine samples were either centrifuged after metal ion addition or the pH was varied. Centrifugation reveals no influence on the dominant lanthanide species but clearly demonstrates the different water solubilities of the two complexes. In urine samples with  $\text{pH} \leq 5.7$ , Eu(III) remains nearly completely in the supernatant, while it is quantitatively precipitated and detected in the pellet in samples with  $\text{pH} \geq 5.8$ . In each case, the TRLFS spectra of the supernatants and resuspended pellets, respectively, were almost identical with those of the respective original samples. This demonstrates the good water solubility of the citrate species and the bad one of the ternary complex. In contrast to centrifugation, the subsequent variation of the urinary pH changes the chemical binding form of the lanthanide. Thus, independent of the original urinary species, the binary citrate complex is formed in all samples with a correction to pH 5, while in those with a correction to pH 7 the ternary complex dominates. Therefore, it was clearly shown that the urinary pH is the crucial factor determining the heavy metal species formed in human urine samples and that re-complexation of the metal ion occurs upon appropriate change of the pH.

Due to the database of this element being more comprehensive, thermodynamic modeling of the heavy metal speciation in natural and model urine was performed only for Eu(III). In case of the inorganic model urine the speciation calculation is in very good agreement with the experimental results predicting predominantly phosphate binding as well as a small amount of sulfate bound lanthanide. The calculated speciation of Eu(III) in natural human urine at  $\text{pH} \leq 5.7$  predicts a mixture of two different citrate species and, therefore, is in good agreement with the experiment. In contrast, at  $\text{pH} \geq 5.8$ , the results of both methods reveal significant discrepancies. Thermodynamic modeling predicts the formation of the 1 : 2 complex with citrate prior to a "simple" phosphate binding at  $\text{pH} \geq 7.3$ , while the experimental results demonstrate the formation of a more complex species with at least one additional ligand besides phosphate. The cause of this discrepancy is the lack of thermodynamic data for the ternary or higher complex, since this species was unknown up to date.

For the first time, complexes of Cm(III) and Eu(III) with the organic model ligands urea, citrate, alanine, phenylalanine, and threonine were characterized using TRLFS and the unknown stability constants were determined within the present work. The latter are in good agreement with the sparse values already published in literature. Furthermore, the structures of the  $\text{EuCitH}^-$  and  $\text{EuCit}^-$  complexes were elucidated in more detail and the monodentate binding of Eu(III) to the carboxyl groups as well as the additional participation of the hydroxyl group in the last-mentioned species was demonstrated.

Using TRLFS, also the two dominant binding forms of Cm(III) and Eu(III) in natural human urine were characterized and identified for the first time. On the one hand, this verifies the binding of both elements to citrate, which was already assumed by Stradling et al. in 1976. On the other hand, it was clearly demonstrated that this is not always the case but, instead, that under appropriate conditions a second species is formed. This ternary or higher species was also characterized within this work for the first time. The crucial parameter determining which of the two heavy metal species is formed, was found to be the urinary pH. All investigations of the present work point to the outstanding relevance of citrate as the most important organic reacting agent and demonstrate that this ligand must not be neglected when considering the speciation of a heavy metal ion in biofluids.

The results of the present work, therefore, provide new scientific findings regarding the biochemical reactions of An(III) and Ln(III) in body fluids on a molecular level and add to a better understanding of the known macroscopic effects of these elements. Furthermore, with TRLFS a method so far sparsely used for this issue but very specific and sensitive for Cm(III) and Eu(III) was presented and its suitability for studying the speciation of luminescent heavy metal ions in untreated, complex biological media was demonstrated.



# 1 Motivation und Zielstellung

Der Erzeugung von Strom in Kernkraftwerken unter Umwandlung der bei induzierter Kernspaltung freiwerdenden Energie in Elektrizität und Wärme kommt in der heutigen Gesellschaft eine große Bedeutung zu. So waren im Jahre 2009 weltweit etwa 210 Kernkraftwerke mit rund 440 Reaktorblöcken in 31 Staaten in Betrieb und deckten ca. 17 % des globalen Stromverbrauchs [1]. In Deutschland beträgt der Anteil der Kernenergie an der gesamten Energiegewinnung knapp 30 %, andere Länder wie z. B. Frankreich und Litauen nutzen sie sogar als Hauptenergiequelle und decken mehr als 70 % des Gesamtstrombedarfs aus Kernkraftwerken.

Hauptproblem bei dieser Nutzung der Kernenergie ist der Anfall radioaktiven Abfalls sowie die ungeklärte Frage seiner Lagerung/Entsorgung (z. B. Deutschland, USA, Schweden) bzw. Wiederaufarbeitung (z. B. Frankreich, Russland, Großbritannien). Der verbrauchte Kernbrennstoff eines konventionellen Leichtwasserreaktors ist in Abbildung 1 dargestellt und setzt sich aus verschiedenen, unterschiedlich stark radioaktiven Fraktionen zusammen. Etwa 95 % macht dabei  $^{238}\text{U}$ , dessen radioaktive Strahlung der natürlichen, terrestrischen Hintergrundstrahlung entspricht und daher vernachlässigbar ist, aus. Während der Kernspaltung entstehen aber auch Spaltprodukte wie Iod, Tellur oder Strontium, die zwar eine anfänglich hohe Radioaktivität aufweisen, aber kurzlebig sind. Sie tragen daher nur in den ersten Jahren zur Aktivität des verbrauchten Brennstoffs bei und klingen schnell ab (Abbildung 1). Ausschlaggebend für die hohe Langzeitradioaktivität von nuklearem Abfall sind insbesondere die minoren Actinide Plutonium, Neptunium, Americium und Curium, die mengenmäßig zwar nur knapp 1 % des verbrauchten Kernbrennstoffs, jedoch nach etwa 100 Jahren mehr als 90 % seiner Radioaktivität ausmachen. Demzufolge stellen sie auch das größte Risiko im Falle einer Freisetzung in die Umwelt bzw. Kontamination oder Inkorporation durch den Menschen dar.

Mit den Lanthaniden bzw. Seltenerdmetallen hat auch eine andere Reihe chemischer Elemente in den letzten Jahrzehnten stetig an Bedeutung gewonnen. So stieg der Abbau dieser Schwermetalle seit 1980 um mehr als das Doppelte an (Abbildung 2) und sie nehmen heute eine Schlüsselrolle bei der Herstellung moderner technischer Bauteile und Alltagsgegenstände (Mobiltelefone, Computer, Energiesparlampen, Batterien) ein. Auch für einige grüne Technologien (Hybrid-Motoren, Windturbinen, Katalysatoren) und in der Medizin (laserchirurgische Instrumente, Kontrastmittel, Therapeutika) sind Seltenerdmetalle essentiell. Obgleich vielseitig verwendet, stellen die Lanthanide jedoch auch ein Gesundheitsrisiko für den Menschen dar, da es sich um toxische Schwermetalle handelt.

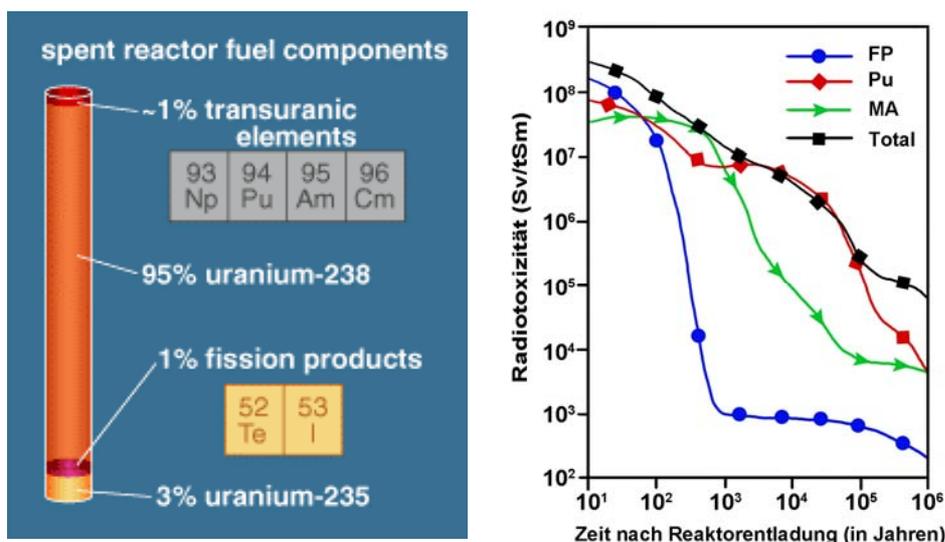


Abbildung 1: Zusammensetzung des verbrauchten Kernbrennstoffs eines Leichtwasserreaktors (links, [1]) und die zeitliche Entwicklung der Radiotoxizität einer Tonne nuklearen Abfalls (rechts, FP = Spaltprodukte, MA = minore Actinide, nach [2])

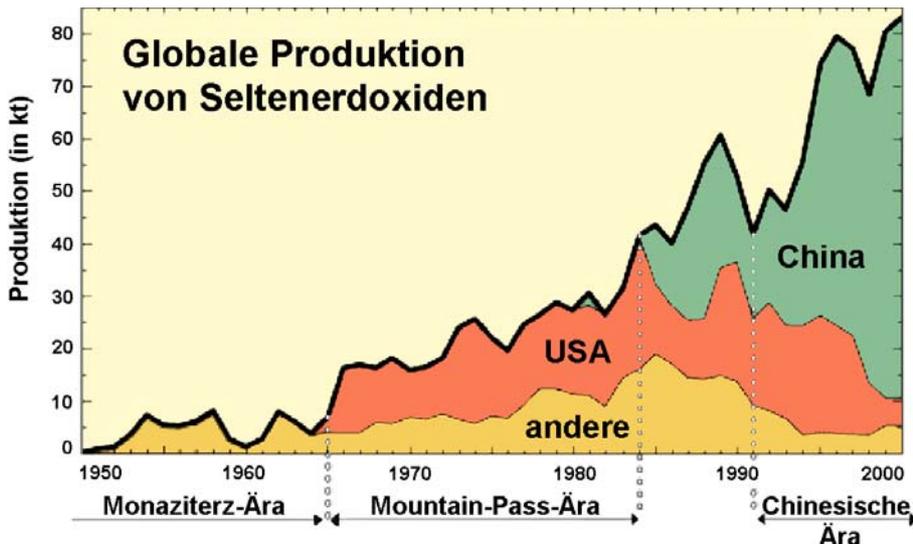


Abbildung 2: zeitliche Entwicklung der weltweiten Lanthanid-Produktion (www.google.de)

Somit gibt es vielfältige Wege, auf denen Actinide (Störfälle in Kernkraftwerken, nicht fachgerechte Lagerung von radioaktivem Abfall) und Lanthanide (Abbau, medizinische Anwendungen) in die Umwelt und die Nahrungskette gelangen und vom Menschen inkorporiert werden können. Die Sicherheitsstandards beim Umgang mit radioaktiven und toxischen Elementen sind in den Industrieländern mittlerweile zwar sehr hoch, dennoch können solche Szenarien nie vollständig ausgeschlossen werden. Daher ist es von großer Wichtigkeit, neben den geochemischen Reaktionen von Actiniden und Lanthaniden in der Umwelt (z. B. Verteilung, Absorption, Reduktion/Oxidation, Mobilisation/Immobilisation) auch ihr Verhalten im menschlichen Körper (z. B. Toxizität, Akkumulation, Elimination, chemische Bindungsform) aufzuklären. Da dreiwertige Actinide und Lanthanide sehr ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen, ist auch ihr biochemisches Verhalten gleich, weshalb man gut von einer Gruppe auf die andere schließen kann.

Diese Arbeit ist Bestandteil des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projektes BE 2234/10-1/2 mit dem Titel „Chemischer Zustand von Cm(III) und Eu(III) in menschlichen Biofluiden (Speichel, Urin)“. Da es bisher fast ausschließlich nur makroskopische Untersuchungen zur Verteilung dreiwertiger Actinide und Lanthanide im Menschen gibt, beschäftigte sich das Projekt mit der Aufklärung der chemischen Bindungsform (Speziation) der beiden genannten Schwermetalle in Speichel als erstem Kontaktmedium bei oraler Inkorporation sowie Urin als Hauptausscheidungsmedium.

Zielstellung dieses Projektes war, die grundsätzliche Machbarkeit der direkten Bestimmung von Anfangs- (Speichel) und Endspeziation (Urin) beider Elemente *in vitro* zu demonstrieren und eine Basis für eventuelle Folgeprojekte, in denen die Speziation der Metalle auf dem Weg durch den Körper dann *in vivo* untersucht werden kann, zu liefern. Auf Grund der einzigartigen Lumineszenzeigenschaften von Cm(III) und Eu(III) wurden insbesondere auch die Anwendbarkeit und Möglichkeiten der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy; TRLFS) für eine solche Fragestellung grundsätzlich geklärt. Neben der Bestimmung der Speziation beider Metallionen in natürlichen Proben menschlicher Körperflüssigkeiten wurden auch künstliche Modelllösungen synthetisiert und die darin dominierende Bindungsform mit der in den Originalproben verglichen. Darüber hinaus wurden auch Modellkomplexierungen durchgeführt, um den Einfluss verschiedener organischer Liganden auf die Bindung der Elemente zu untersuchen und Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede der dreiwertigen Actinide und Lanthanide zu ermitteln. Schlussendlich wurden alle Ergebnisse auch mittels thermodynamischer Modellierung berechnet, um einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie zu ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich eigenständig innerhalb des Projektes mit allen für die Aufklärung der Metallspeziation in menschlichem Urin relevanten Untersuchungen. Dies umfasste: i) die Charakterisierung natürlicher Urinproben und Bestimmung der *in vitro* gebildeten Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe, ii) die Synthese und Charakterisierung von Modellurin sowie die Bestimmung der darin gebildeten Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe, iii) die thermodynamische Berechnung der Cm(III)- und Eu(III)-Speziation in Modellurin und natürlichem Urin, iv) den Vergleich der experimentellen und berechneten Daten, v) die Bestimmung notwendiger, bisher noch unbekannter Komplexbildungskonstanten von Cm(III)- und Eu(III)-Komplexen mit Bioliganden und vi) den Vergleich der Speziation in Bioligand- bzw. Modellurinlösung mit der in natürlichen Urinproben. Die Hauptziele dieser Arbeit lassen sich demnach wie folgt darstellen:

- Sammlung und physikochemische Charakterisierung natürlicher Urinproben gesunder, freiwilliger Probanden
- lumineszenzspektroskopische Aufklärung der chemischen Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) in natürlichen Urinproben
- Identifizierung von Einflussfaktoren auf die Metallspeziation in natürlichen Urinproben (Zusammensetzung, pH-Wert, Vorbehandlung)
- Synthese und physikochemische Charakterisierung verschiedener Modellurine (Zusammensetzung, pH-Wert)
- lumineszenzspektroskopische Aufklärung der chemischen Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) in Modellurin
- Vergleich der Metallspeziation in natürlichen Urinproben und Modellurin
- spektroskopische Aufklärung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit ausgewählten, urinrelevanten organischen Liganden (Harnstoff, Citronensäure, zwitterionischen Aminosäuren)
- Bestimmung der unbekannteren Komplexbildungskonstanten mit diesen Bioliganden
- Bewertung der Relevanz der untersuchten Bioliganden auf die chemische Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) in natürlichen Urinproben und Modellurin
- thermodynamische Modellierung der Speziation von Cm(III) und Eu(III) in natürlichem und Modellurin
- Vergleich der berechneten Modellspeziationen mit den experimentell ermittelten Ergebnissen

All diese Untersuchungen liefern Erkenntnisse zu den biochemischen Reaktionen dreiwertiger Actinide und Lanthanide in Körperflüssigkeiten auf molekularer Ebene und tragen damit zu einem besseren Verständnis der bekannten, makroskopischen Effekte wie z. B. dem Verteilungs-, Akkumulations- und Ausscheidungsverhalten dieser Elemente bei. Mit der TRLFS wird darüber hinaus eine für solche Fragestellungen bisher wenig genutzte, für Cm(III) und Eu(III) aber spezifische, sehr sensitive Methode vorgestellt und ihre Eignung für die Untersuchung von Metallspeziationen in komplexen biologischen Medien und Körperflüssigkeiten ohne deren vorherige Behandlung oder Aufbereitung demonstriert. Darüber hinaus können die in dieser Arbeit ermittelten Komplexbildungskonstanten direkt in Modellrechnungen verwendet werden. Da es sich z. T. um ubiquitäre Bioliganden handelt, sind diese Daten nicht nur für das biochemische Verhalten dreiwertiger Actinide und Lanthanide in Organismen von Interesse, sondern auch für die Beurteilung geochemischer Effekte wie Transport und Mobilisierung dieser Elemente in der Umwelt. Sie können daher auch in die Langzeitsicherheitsanalyse von radioaktiven Endlagern einbezogen werden.

---

## 2 Speziationsbestimmung exogener Schwermetalle in Biofluiden

In der vorliegenden Arbeit wurde die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) als Vertreter der dreiwertigen Actinide (An(III)) respektive Lanthanide (Ln(III)) mit organischen Modellliganden sowie ihre Speziation in dem menschlichen Biofluid Urin bestimmt. Im folgenden Kapitel werden daher die physikochemischen Eigenschaften der beiden Elemente sowie die Grundlagen der Actinid-Lanthanid-Analogchemie vorgestellt. Darüber hinaus wird der bisherige Kenntnisstand zum biochemischen Verhalten exogener Schwermetalle, insbesondere der An(III) und Ln(III), zusammengefasst und auch ein fundamentaler Überblick über Bildung und Eigenschaften des Urins gegeben. Abschließend sind die Grundlagen zur Metallspeziation, Komplexbildung und Speziationsbestimmung mittels Lumineszenzspektroskopie zusammengefasst. Diesem Kapitel zu Grunde liegendes Basiswissen aus Sekundärliteratur ist nicht extra gekennzeichnet und kann in folgenden Büchern nachgeschlagen werden: [3-25].

### 2.1 Actinide und Lanthanide

Innerhalb des Periodensystems der Elemente (PSE) lassen sich bestimmte chemische Elemente an Hand der elektronischen Besetzung ihrer Atomorbitale zu Gruppen oder Blöcken zusammenfassen. So weisen alle Hauptgruppenelemente ausschließlich Elektronen in den s- und p-Orbitalen auf, weshalb sie auch s- und p-Elemente genannt werden. Als d-Elemente werden die Nebengruppenelemente bzw. Übergangsmetalle bezeichnet, bei denen die Elektronen auch die d-Unterschale besetzen. Dementsprechend werden alle Elemente, bei denen auch die f-Orbitale Elektronen enthalten, als f-Elemente bezeichnet. Zu dieser Gruppe gehören sowohl die Lanthanide als auch die Actinide.

Als Lanthanide werden dabei die Elemente der sechsten Periode mit den Ordnungszahlen (OZ) 58 – 71 plus Lanthan, als Actinide analog die der siebten Periode mit den OZ 90 – 103 plus Actinium bezeichnet. Die f-Orbitale können mit bis zu vierzehn Elektronen aufgefüllt werden, folglich enthält sowohl die Actiniden- als auch die Lanthanidenreihe vierzehn Elemente plus das namensgebende. Beide Reihen lassen sich jeweils in leichte und schwere Elemente unterteilen. So bilden die Elemente von Thorium bis Plutonium (OZ 90 – 94) die leichten Actinide, während die von Americium bis Lawrencium (OZ 95 – 103) schwere Actinide genannt werden. Analog dazu werden die Elemente von Cer bis Samarium (OZ 58 – 62) als leichte und die von Europium bis Luthetium (OZ 63 – 71) als schwere Lanthanide bezeichnet. Mit Ausnahme von Promethium sind Lanthanide nicht radioaktiv und kommen natürlicherweise in der Umwelt vor. Demgegenüber sind Actinide ausnahmslos radioaktiv und nur die Elemente bis Uran (OZ  $\leq 92$ ) sind natürlichen Ursprungs, während alle Transuranlemente (OZ  $\geq 93$ ) künstlich erzeugt werden.

Eine Übersicht der elementaren Elektronenkonfigurationen aller f-Elemente findet sich in Tabelle 1. Elemente, die sich in der Tabelle gegenüber stehen, sind im PSE übereinander angeordnet und sollten daher Analogien in den Elektronenkonfiguration aufweisen. Für die leichten Elemente beider Reihen ist dies allerdings nicht der Fall. Bei den leichten Lanthaniden werden mit steigender OZ nach der 6s-Schale anstelle der 5d- die 4f-Orbitale mit Elektronen aufgefüllt, da hierfür deutlich weniger Energie aufgewandt werden muss. Ausnahmen bilden lediglich Lanthan, Cer, Gadolinium und Lutetium, die jeweils ein 5d-Elektron aufweisen<sup>1</sup>. Bei den leichten Actiniden werden dagegen zuerst die 6d-Orbitale besetzt, bevor die Füllung der 5f-Schale beginnt, da zu Beginn dieser Reihe erstgenannte Orbitale energetisch

---

<sup>1</sup> Im Falle von Lanthan liegt die 5d-Schale energetisch niedriger als die 4f-Schale und wird daher zuerst besetzt. Bei Cer weist der Atomkern ein Proton mehr auf, die 4f-Orbitale kontrahieren daher sehr stark und gleichen sich energetisch der d-Schale an. Folglich besetzt das nächste Elektron nun die f-Schale. Im Falle von Gadolinium ist das 4f-Niveau halb besetzt und daher energetisch besonders günstig, weshalb zuerst die 5d-Schale mit dem nächsten Elektron aufgefüllt wird. Bei Lutetium ist das 4f-Orbital schlussendlich voll besetzt, sodass weitere Elektronen nur noch den nächst höher gelegenen Schalen hinzugefügt werden können.

Tabelle 1: elementare Elektronenkonfigurationen der Lanthanide und Actinide [3-6]

OZ	Lanthanid	Elektronenkonfiguration	OZ	Actinid	Elektronenkonfiguration
57	Lanthan (La)	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	89	Actinium (Ac)	[Rn] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
58	Cer (Ce)	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	90	Thorium (Th)	[Rn] 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
59	Praseodym (Pr)	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	91	Protactinium (Pa)	[Rn] 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
60	Neodym (Nd)	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	92	Uran (U)	[Rn] 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
61	Promethium (Pm)	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	93	Neptunium (Np)	[Rn] 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
62	Samarium (Sm)	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	94	Plutonium (Pu)	[Rn] 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
63	Europium (Eu)	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	95	Americium (Am)	[Rn] 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>
64	Gadolinium (Gd)	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	96	Curium (Cm)	[Rn] 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
65	Terbium (Tb)	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	97	Berkelium (Bk)*	[Rn] 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>
66	Dysprosium (Dy)	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	98	Californium (Cf)	[Rn] 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>
67	Holmium (Ho)	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	99	Einsteinium (Es)	[Rn] 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>
68	Erbium (Er)	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	100	Fermium (Fm)	[Rn] 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>
69	Thulium (Tm)	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	101	Mendelevium (Md)	[Rn] 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>
70	Ytterbium (Yb)	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	102	Nobelium (No)	[Rn] 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>
71	Lutetium (Lu)	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	103	Lawrencium (Lr)	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>

\* ... nach [5, 6]; wird auch mit [Rn] 5f<sup>8</sup> 6d<sup>1</sup> 7s<sup>2</sup> angegeben [3, 4]

niedriger liegen und daher günstiger zu besetzen sind. Erst ab Plutonium weisen die Actinide analoge Elektronenkonfigurationen wie die entsprechenden Lanthanide auf. Darüber hinaus sind die 5f-Orbitale weiter vom Atomkern entfernt, weisen eine größere radiale Ausdehnung auf und ihre Elektronen sind folgerichtig delocalisierter als die der 4f-Orbitale (Abbildung 3). Einerseits werden dadurch bei Actiniden die höher liegenden s- und p-Orbitale durch die f-Elektronen besser gegen den Kern abgeschirmt. Dies führt dazu, dass die Kontraktion der Orbitale mit steigender Kernladung weniger ausgeprägt ist und sich die Atom- sowie Ionenradien weniger stark verringern als bei Lanthaniden [3]. Andererseits werden bei Lanthaniden die f-Elektronen von den höher liegenden s- und p-Orbitalen besser gegen den Liganden abgeschirmt. Dies wiederum führt dazu, dass sich die f-Elektronen der Actinide eher an einer chemischen Bindung beteiligen können. Bei Lanthaniden verhalten sich die f-Elektronen demzufolge wie innere Elektronen, bei Actiniden insbesondere zu Beginn der Reihe dagegen wie Valenzelektronen.

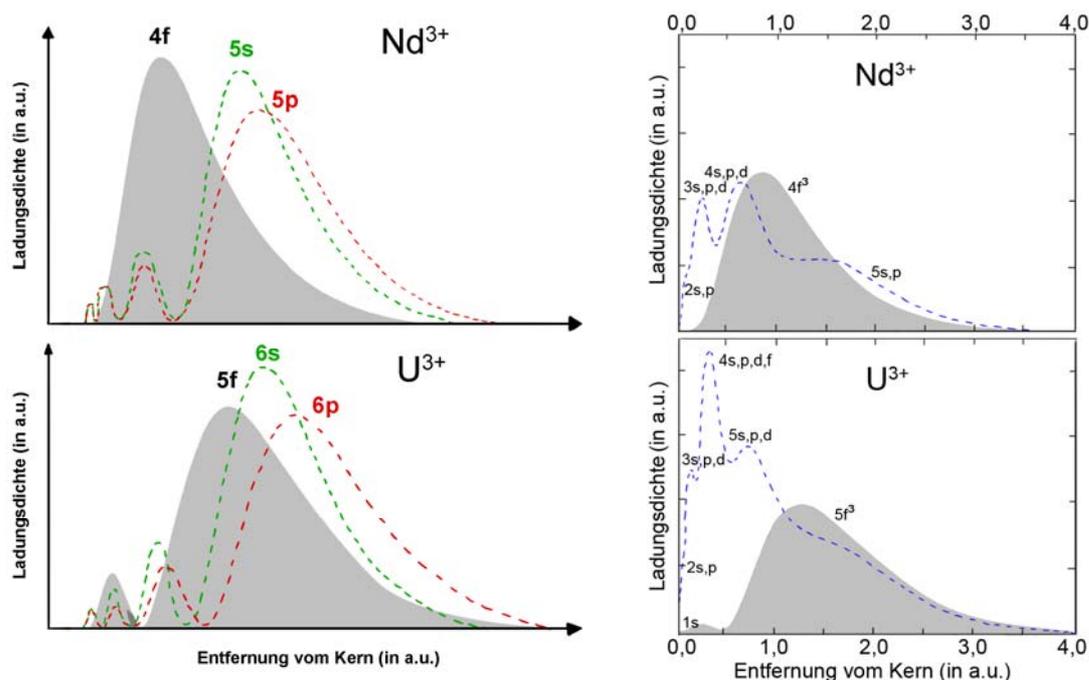


Abbildung 3: Radialverteilung der Elektronendichte eines Lanthanids (oben) und eines Actinids (unten) allgemein (links, nach [4]) sowie am Beispiel von Nd(III) und U(III) (rechts, nach [26])

Tabelle 2: Oxidationsstufen<sup>a</sup> der Lanthanide und Actinide sowie die Farbe<sup>b</sup> ihrer wässrigen Lösungen [7, 27, 28]

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+2			(b)	(b)		b	b			(b)	(b)		(b)	b	
+3	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
+4		b	b	(b)					b	(b)					
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
+2							(b)			(b)	(b)	b	b	S	
+3	S	(b)	(b)	b	b	b	S	S	S	S	S	S	S	b	S
+4		S	b	S	b	S	b	b	b	(b)					
+5			S	b	S	b	b								
+6				S	b	b	b								
+7					b	(b)									

<sup>a</sup> ... S = stabilste OS, b = bekannte OS, (b) = instabile OS

<sup>b</sup> ... grau hinterlegte Elemente sind farblos, bei Elementen ohne Hinterlegung fehlen bisher Angaben zur Farbigkeit

Die Oxidationsstufe (OS) eines Elements ist abhängig von dessen Elektronenkonfiguration. Die stabilste OS entspricht dabei in der Regel der Anzahl der Valenzelektronen. Im Falle der Lanthanide sind dies nur die Elektronen der äußersten s-Schale. Demnach müsste theoretisch +2 die stabilste OS dieser Elemente sein. Auf Grund verschiedener Faktoren (z. B. Kristallstruktur und Hydratisierungsenergie der sich bildenden Ionen bzw. Verbindungen [6]) ist für alle Lanthanide jedoch +3 die stabilste OS (Tabelle 2). Demzufolge wird bei der Ionisierung auch ein d- oder f-Elektron abgegeben und alle Ln<sup>3+</sup>-Ionen besitzen die allgemeine Elektronenkonfiguration [Xe] 4f<sup>n</sup>. Lediglich für Europium und Ytterbium sind auch stabile Verbindungen der OS +2 bekannt, weil diese zweiwertigen Ionen eine halb bzw. voll besetzte f-Schale aufweisen. Im Gegensatz dazu sind insbesondere für die leichten Actinide vielfältige OS von +2 bis +7 bekannt (Tabelle 2). Da bei den leichten Actiniden die 5f-Orbitale weiter vom Kern entfernt und den 6d- sowie 7s-Schalen energetisch sehr ähnlich sind, können diese f-Elektronen einfacher abgegeben werden, als die der leichten Lanthanide, die stärker an den Atomkern gebunden sind. So ist die Energie zur Anhebung eines 5f-Elektrons in ein 6d-Orbital kleiner als die für die Anhebung eines 4f-Elektrons in ein 5d-Orbital (Abbildung 4). Erst ab Curium sind die f-Orbitale durch die zusätzlichen Protonen im Kern auch im Falle der Actinide so stark kontrahiert, dass sie dem Kern näher sind und energetisch deutlich niedriger liegen als die 7s- und 6d-Orbitale. Bei den schweren Elementen beider Reihen dreht sich die Tendenz der Energiedifferenz deshalb um, wodurch die zur Anhebung von f-Elektronen in d-Orbitale benötigte Energie bei Actiniden größer ist als bei Lanthaniden (Abbildung 4). Folglich verhalten sich auch die f-Elektronen schwerer Actinide eher wie innere Elektronen und diese Elemente weisen somit +3 als stabilste OS sowie die allgemeine Elektronenkonfiguration [Rn] 5f<sup>n</sup> auf.

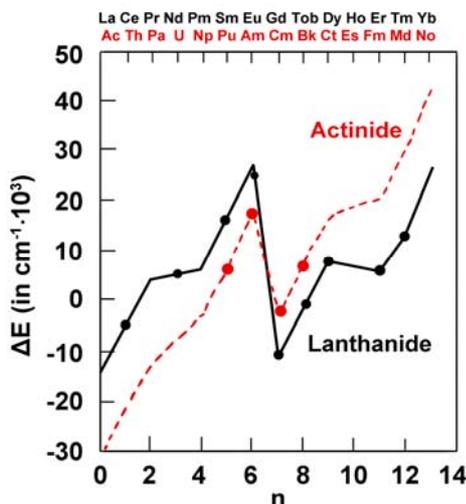


Abbildung 4: Energiedifferenz zwischen den (f<sup>n</sup>s<sup>2</sup>)- und (f<sup>n-1</sup>d<sup>1</sup>s<sup>2</sup>)-Konfigurationen der f-Elemente nach [3]

Im PSE übereinander stehende, schwere Actinide und Lanthanide besitzen folglich die gleiche Anzahl f-Elektronen und weisen analoge Elektronenkonfigurationen sowie dieselbe stabilste OS auf. Dies ist die Grundlage für ihr sehr ähnliches chemisches Verhalten, das als An(III)-Ln(III)-Analogchemie bekannt ist und am Ende dieses Kapitels näher behandelt wird. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Elemente Curium und Europium befinden sich jeweils in der Mitte ihrer Reihe und zählen zu den ersten schweren Actiniden respektive Lanthaniden.

### Trivalente Actinide – Curium(III)

Curium ist kein natürlich vorkommendes, sondern ein künstlich erzeugtes chemisches Element mit der OZ 96. Es gehört damit zu den Transuranelementen sowie den schweren Actiniden. Die Isotope dieses Elements sind allesamt radioaktiv und weisen sehr kurze (1 min) bis sehr lange (> 10 Mio. a) Halbwertszeiten auf. Die kernphysikalischen Eigenschaften aller bisher bekannten Curium-Isotope sind in Tabelle 3 zusammengefasst. In der vorliegenden Arbeit wurde das Isotop  $^{248}\text{Cm}$ , welches mit 348.000 a die zweitlängste Halbwertszeit aufweist, verwendet. Dieses ist wie die meisten anderen Curium-Isotope vorrangig ein  $\alpha$ -Strahler mit einer spezifischen Aktivität von  $1,6 \cdot 10^8$  Bq/g. Die ionisierende Strahlung des Isotops wirkt stark zellschädigend.

Die erstmalige Erzeugung eines Curium-Isotops gelang den Wissenschaftlern Glenn T. Seaborg, Albert Ghiorso, Ralph A. James und Leon O. Morgan 1944 durch den Beschuss von Plutonium mit Heliumkernen der Energie 32 MeV in der Reaktion  $^{239}\text{Pu}(\alpha, n)^{242}\text{Cm}$ . Der chemische Nachweis, dass es sich bei dem Produkt der Kernreaktion tatsächlich um Curium handelt, konnte allerdings erst 1945 mit Hilfe eines eigens dafür entwickelten Ionenaustauschverfahrens erbracht werden, weil das neue Element sehr ähnliche chemische Eigenschaften wie die als Trägersubstanz verwendeten Lanthanide aufwies [6]. In Analogie zu dem homologen Lanthanid Gadolinium, das nach dem finnischen Wissenschaftler Johan Gadolin benannt ist, wurde der Name des neuen Elements von dem französischen Forscherehepaar Marie und Pierre Curie abgeleitet. Da das Element nur durch aufwendige Kernreaktionen (Neutroneneinfang und  $\beta$ -Zerfall) aus  $^{239}\text{Pu}$  erzeugt werden kann bzw. nur in sehr geringen Mengen in Kernkraftwerken entsteht, existieren weltweit nur wenige Gramm separierten Curiums. Die abgetrennte Menge ist

Tabelle 3: Halbwertszeiten und Hauptzerfallsarten<sup>a</sup> der bisher bekannten Curium-Isotope [29, 30]

Isotop	Halbwertszeit	Zerfallsart	Wahrscheinlichkeit	Zielnuklid
$^{233}\text{Cm}$	unbekannt	$\alpha$	100 %	$^{229}\text{Pu}$
$^{234}\text{Cm}$	51 s	$\alpha$	47 %	$^{230}\text{Pu}$
$^{237}\text{Cm}$	unbekannt	$\beta^+$	unbekannt	$^{237}\text{Am}$
$^{238}\text{Cm}$	2,4 h	EC	90 %	$^{238}\text{Am}$
$^{239}\text{Cm}$	2,9 h	EC	100 %	$^{239}\text{Am}$
$^{240}\text{Cm}$	27 d	$\alpha$	99 %	$^{236}\text{Pu}$
$^{241}\text{Cm}$	32,8 d	EC	99 %	$^{241}\text{Am}$
$^{242}\text{Cm}$	162,8 d	$\alpha$	99 %	$^{238}\text{Pu}$
$^{243}\text{Cm}$	29,1 a	$\alpha$	99 %	$^{239}\text{Pu}$
$^{244}\text{Cm}$	18,1 a	$\alpha$	99 %	$^{240}\text{Pu}$
$^{245}\text{Cm}$	8500 a	$\alpha$	99 %	$^{241}\text{Pu}$
$^{246}\text{Cm}$	4760 a	$\alpha$	100 %	$^{242}\text{Pu}$
$^{247}\text{Cm}$	$1,6 \cdot 10^7$ a	$\alpha$	100 %	$^{243}\text{Pu}$
$^{248}\text{Cm}$	$3,5 \cdot 10^5$ a	$\alpha$	92 %	$^{244}\text{Pu}$
$^{249}\text{Cm}$	1,1 h	$\beta^-$	100 %	$^{249}\text{Bk}$
$^{250}\text{Cm}$	9700 a	SF	80 %	
$^{251}\text{Cm}$	16,8 min	$\beta^-$	100 %	$^{251}\text{Bk}$
$^{252}\text{Cm}$	< 1 d	$\beta^-$	100%	$^{252}\text{Bk}$

<sup>a</sup> ...  $\alpha$  = Emission von Heliumkernen,  $\beta^+$  = Emission von Positronen,  $\beta^-$  = Emission von Elektronen, EC = Elektroneneinfang (Electron Capture), SF = Spontanspaltung (Spontaneous Fission)

damit wesentlich kleiner als die erzeugte Menge und die Verfügbarkeit von Curium dementsprechend gering. Deshalb kommt es bisher auch weder als Kernbrennstoff noch in der nuklearen Waffenproduktion zum Einsatz.

Verwendung findet Curium heute insbesondere in Radionuklidbatterien (auch thermoelektrische Atombatterien genannt) und Röntgenspektrometern. Die Batterien kommen z. B. bei der Energieversorgung von Satelliten und Herzschrittmachern zum Einsatz und beruhen auf der extremen Wärmeentwicklung beim Zerfall der  $^{242}\text{Cm}$ - und  $^{244}\text{Cm}$ -Isotope auf Grund ihrer sehr hohen spezifischen Radioaktivität. Das Isotop  $^{244}\text{Cm}$  kommt darüber hinaus in speziellen  $\alpha$ -Partikel-Röntgenspektrometern als Strahlungsquelle zur Anwendung. Diese Messgeräte zur Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe werden in der Raumfahrt eingesetzt und befinden sich u. a. an Bord des Mars Pathfinder und des Rosetta Landers Philae [31]. Darüber hinaus wird Curium vordergründig zu Forschungszwecken hergestellt und bildet das Ausgangsmaterial für die Erzeugung der Transactinide ( $OZ \geq 104$ ). So werden durch Beschuss von  $^{248}\text{Cm}$  mit Sauerstoff- ( $^{18}\text{O}$ ) bzw. Magnesium-Kernen ( $^{26}\text{Mg}$ ) die Transactinide Seaborgium ( $^{265}\text{Sg}$ ) und Hassnium ( $^{269,270}\text{Hs}$ ) gewonnen [7].

Die Redoxpotentiale für  $\text{Cm}^{3+}/\text{Cm}^{2+}$  und  $\text{Cm}^{4+}/\text{Cm}^{3+}$  betragen  $-3,7$  und  $+3,1$  V [5]. Dies begründet, warum  $+3$  im Wässrigen die stabilste OS ist, während  $+2$  nicht auftritt und  $+4$  zwar bekannt ist, allerdings schnell wieder zu  $+3$  reduziert wird (Tabelle 2). Darüber hinaus ist ein weiterer Grund für die besondere Stabilität des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions die halb gefüllte f-Schale mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Rn}] 5f^7$ . In wässriger Lösung bildet  $\text{Cm}(\text{III})$  sowohl gut lösliche Verbindungen (Halogenide, Perchlorate, Sulfate, Carbonate und Nitrate) als auch sehr schwer lösliche (Hydroxide, Phosphate, Fluoride, Oxalate) [6].

### *Trivalente Lanthanide – Europium(III)*

Europium ist ein natürlich vorkommendes chemisches Element mit der OZ 63 und gehört zu den Seltenerdmetallen<sup>2</sup> sowie den schweren Lanthaniden. Wie alle Elemente der Lanthanidenreihe kommt Europium in der Erdkruste und spezifischen terrestrischen Gesteinen vor, darüber hinaus auch in der Atmosphäre der Sonne und in Mondgestein. Irdische Hauptquellen für Lanthanide sind Erze, die sich v. a. in China in relevanten Mengen finden (siehe Kapitel 1, Abbildung 2). Die drei kommerziell wichtigsten Minerale sind Bastnäsit und Monazit, welche vorrangig leichte Lanthanide enthalten, sowie Xenotim<sup>3</sup>, das insbesondere schwere Lanthanide enthält. Europium kommt in all diesen Erzen mit  $0,1 - 0,2$  % und in der Erdkruste mit  $1 - 2$  ppm (entspricht  $1 - 2$   $\mu\text{g}/\text{g}$ ) jedoch nur sehr gering vor [5, 32, 33]. Die meisten anderen Lanthanide treten wesentlich häufiger auf, lediglich Thulium und Lutetium sind noch seltener. Natürliches Europium ist eine Mischung aus den Isotopen  $^{151}\text{Eu}$  (48 %) und  $^{153}\text{Eu}$  (52 %). Radioaktive Isotope kommen in der Natur nicht vor, können aber künstlich hergestellt werden.

Erste Hinweise auf Europium entdeckten William Crookes 1886 und Paul E. L. de Boisbaudran 1890 an Hand von unbekanntem Spektrallinien in Samarskit, die sie allerdings keinem bis dato bekannten Element zuschreiben konnten. Die Entdeckung des Europiums wird daher Eugene A. DeMarçay für die 1901 erfolgte Abtrennung von Europiumdioxid aus Samariumerde zuerkannt. Der Name des Elements wurde erstmalig von einem Kontinent abgeleitet und in Anlehnung an die europäischen Fundorte und Forschungsbemühungen gewählt.

In den letzten Jahren gewann Europium immer mehr an Bedeutung, daher sind seine Anwendungen heute sehr vielfältig. Einen großen Bereich bildet die medizinische Diagnostik, bei der Europium-Komplexe zur Detektion wichtiger Stoffwechselmetabolite und Biomarker erforscht und z. T. schon verwendet werden. So können mit Hilfe spezieller Fluoreszenzassays u. a. Antikörper [34-36], organische Säuren und Glucose [37-39], Immunglobuline und Albumin [35, 40], verschiedene Wirkstoffe aus

---

<sup>2</sup> Als Seltenerdmetalle (richtiger: Metalle der Seltenen Erden) werden alle Elemente der 3. Nebengruppe (außer Actinium) plus die Lanthanide bezeichnet.

<sup>3</sup> Früher oft auch Ytterspath genannt.

Pharmaka [41], Biomarker für Krebs und Anthrax [35, 42-44] sowie die Nierenfunktion [45] bestimmt werden. Europium-Komplexe werden auch als alternative Kontrastmittel zu den verwendeten gadoliniumhaltigen Verbindungen für die Kernspintomographie [46, 47] sowie als künstliche Restriktionsenzyme zur Hydrolyse von Nukleinsäuren [48, 49] erforscht. Da das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion außerdem einen nahezu identischen Ionenradius aufweist wie das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion, kann es dieses in Komplexen und Biomolekülen ersetzen. Das wiederum ist die Grundlage vieler Lumineszenzspektroskopischer Methoden in der biochemischen Forschung, mit denen z. B. die Calcium-Bindungsstellen von Proteinen und Enzymen untersucht werden [28, 50-52]. Weitere, nicht medizinische Anwendungen findet Europium als Neutronenabsorber in nuklearen Forschungsreaktoren und Kernkraftwerken [53], als Dotierungselement in Leuchtfarbstoffen von Bildschirmen und Energiesparlampen [7, 54] sowie in schaltbaren, elektrolumineszenten Halbleiterbauteilen (sogenannten MOSLEDs oder OLEDs) [36, 52, 54-58]. Darüber hinaus basiert auch eines der Sicherheitsmerkmale von Euro-Banknoten auf Europium, das in der fälschungssicheren Tinte als Phosphor-Verbindung, die unter UV-Licht orange-rot luminesziert, enthalten ist [54].

Die Redoxpotentiale für  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{4+}/\text{Eu}^{3+}$  betragen -0,3 und +6,4<sup>4</sup> V [5]. Demzufolge ist die OS +4 für Europium weder in wässriger Lösung noch in Feststoffen bekannt, während die OS +2 beobachtet wird und bei diesem Element von allen Lanthaniden auch am stabilsten ist. Letzteres liegt insbesondere daran, dass  $\text{Eu(II)}$  mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^7$  eine zur Hälfte besetzte f-Schale erreicht. Dennoch ist auch für Europium +3 die bevorzugte und stabilste OS. Daher wird  $\text{Eu(II)}$  an Luft auch allmählich wieder zu  $\text{Eu(III)}$  mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^6$  oxidiert. In wässriger Lösung bildet  $\text{Eu(III)}$  vorrangig gut lösliche (Halogenide, Perchlorate, Sulfate, Nitrate und Carbonate), aber auch schwer lösliche Verbindungen (Fluoride, Hydroxide, Phosphate und Oxalate) [33].

#### *Actinid-Lanthanid-Analogchemie*

Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt wurde, weisen Actinide und Lanthanide in ihrer elementaren Form zwar unterschiedliche Elektronenkonfigurationen auf, die trivalenten Ionen beider Reihen haben dagegen mit  $[\text{Xe}] 4f^n$  bzw.  $[\text{Rn}] 5f^n$  analoge Elektronenkonfigurationen. Dies ermöglicht einerseits den direkten Vergleich bei dieser OS und führt andererseits dazu, dass sich die Eigenschaften und chemischen Reaktionen der  $\text{M}^{3+}$ -Ionen stark ähneln.

Wie alle anderen  $\text{An(III)}$  bzw.  $\text{Ln(III)}$  zählen auch  $\text{Cm(III)}$  und  $\text{Eu(III)}$  nach dem HSAB-Prinzip<sup>5</sup> (Hard and Soft Acids and Bases) von Pearson [59] zu den harten Säuren. Demzufolge reagieren sie bevorzugt mit harten Basen wie Fluorid oder Sauerstoff, weniger mit schwachen wie Stickstoff und Schwefel. Darüber hinaus bilden sich mit harten Basen vorrangig *inner-sphere*-Komplexe, in denen der Ligand direkt an das Metallion bindet, mit weichen Basen dagegen oftmals *outer-sphere*-Komplexe, in denen Metallion und Ligand durch mindestens ein Wassermolekül von einander getrennt sind (siehe Kapitel 2.3.1, [50]). Der harte Säurecharakter ist auch ursächlich dafür, dass die Komplexierung dreiwertiger Actinide und Lanthanide vorrangig ionischer Natur ist und somit durch elektrostatische und sterische Faktoren bestimmt wird. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen führt dies zu variablen Koordinationszahlen (KZ) von 3 bis 12, wobei der Großteil der Verbindungen 9-fach koordiniert ist, und unterschiedlichsten Koordinationsgeometrien. Inwiefern die Bindungen der Elemente beider Reihen auch einen kovalenten Anteil aufweisen, ist bisher nicht eindeutig geklärt und wird in der Literatur kontrovers diskutiert [4, 27]. Ursache sind auch hier die f-Elektronen, die bei den Actiniden auf Grund ihrer größeren radialen Ausdehnung und ihrer energetischen Ähnlichkeit zu den d- und s-Elektronen der Valenzschale merklich mit der atomaren Umgebung wechselwirken können [3, 4]. Bei den leichten

<sup>4</sup> Geschätzter Wert, da für alle Lanthanide nach Cer keine experimentellen Daten vorhanden sind.

<sup>5</sup> Pearson erweiterte das Modell der Lewis-Säuren und -Basen und teilte diese an Hand ihrer Ionenradien, Ladung und Polarisierbarkeit jeweils in hart und weich ein. Harte Säuren/Basen sind demzufolge klein, haben eine hohe Ladung und sind kaum polarisierbar, bei weichen ist es genau umgekehrt [59].

Actiniden können daher auch die f-Elektronen mit an einer Bindung beteiligt sein, weswegen insbesondere bei diesen Elementen kovalente Bindungsanteile postuliert sind [4, 27]. An(III) und Ln(III) sind jedoch vorrangig schwere Actinide und Lanthanide, deren f-Elektronen sich wie innere Elektronen verhalten. Folglich ist davon auszugehen, dass bei diesen Elementen keine nennenswerten kovalenten Anteile existieren, sondern dass die Bindungen ausschließlich ionischer Natur sind [27]. Daher treten auch keine signifikanten Unterschiede in der Bindungsstärke zwischen dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden, respektive Cm(III) und Eu(III) auf (siehe Kapitel 3.3, Tabelle 13 sowie Kapitel 5.1, Tabelle 34, Tabelle 35 und Tabelle 37).

Die sich mit steigender OZ verringernden Atom- und Ionenradien dreiwertiger f-Elemente (Actiniden- bzw. Lanthanidenkontraktion, Abbildung 5) führen einerseits dazu, dass die Radien der  $An^{3+}$ -Ionen denen der  $Ln^{3+}$ -Ionen vergleichbar sind, obwohl erstere eine Elektronenschale mehr besitzen (Tabelle 4). Andererseits weisen damit alle An(III) und Ln(III) auch sehr ähnliche Ionenradien wie Natrium und Calcium auf. Vergleicht man die Ionenradien von  $Cm^{3+}$  (0,97 Å) und  $Eu^{3+}$  (0,95 Å) mit denen von  $Na^+$  (1,02 Å) und  $Ca^{2+}$  (1,00 Å), so sind die Unterschiede kleiner als 0,05 Å und liegen damit innerhalb des Fehlerbereiches. Besonders die Ähnlichkeit zu Calcium ist dabei von entscheidender Bedeutung für das Verhalten beider Metalle im menschlichen Organismus (siehe Kapitel 2.2) und wird im Falle von Eu(III) für strukturelle *in-situ*-Untersuchungen in der Biochemie ausgenutzt ( $Eu^{3+}$  als lumineszenter „Sensor“ und biomimetisches Agens für  $Ca^{2+}$  in Biomolekülen). Die vergleichbaren Radien dreiwertiger Actinide und Lanthanide führen in Verbindung mit derselben OS letztendlich zu einem sehr ähnlichen chemischen Verhalten. So sind Cm(III) und Eu(III) in wässriger Lösung unter Inertatmosphäre bis pH 6 unkomplexiert stabil, erst bei basischeren pH-Werten tritt die Hydrolyse der Metallionen ein und diese bilden bis zu vier einfache, mononukleare<sup>6</sup> Hydroxide (Hydrolysekonstanten siehe Kapitel 6.5, Tabelle 39). Die stabilsten Oxide und Halogenide beider Elemente weisen auf Grund der genannten Gemeinsamkeiten analoge Stöchiometrien auf und sind isostrukturell [60, 61]. Auch die Komplexbildungskonstanten mit einfachen anorganischen und organischen Liganden sind folglich für beide Elemente vergleichbar und oftmals sogar innerhalb der Fehlergrenzen identisch (siehe Kapitel 5.1, Tabelle 34, Tabelle 35 und Tabelle 37).

Auf Grund der genannten zahlreichen Ähnlichkeiten zwischen den Elementen beider Reihen spricht man von der Actinid-Lanthanid- bzw. An(III)-Ln(III)-Analogchemie. Diese ist die Grundlage dafür, dass obwohl keine wägbaren Mengen der schweren, künstlichen Elemente von Berkelium bis Lawrencium vorhanden sind, trotzdem auch deren chemischen Eigenschaften durch die Verwendung eines analogen

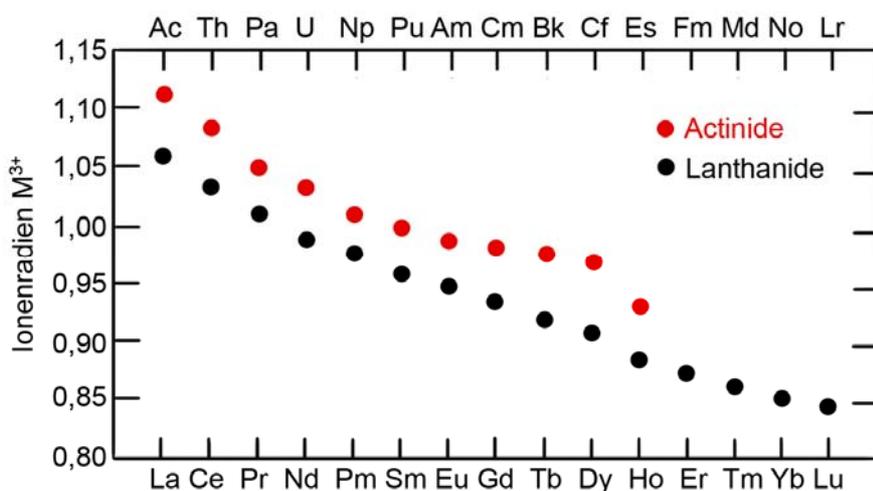


Abbildung 5: Actiniden- und Lanthaniden-Kontraktion am Beispiel der Ionenradien dreiwertiger Elemente nach [7]

<sup>6</sup> Dies unterscheidet sie insbesondere von sechswertigen Actiniden, die oft auch dinukleare Komplexe bilden.

Lanthanids untersucht werden können. Darüber hinaus ist die chemische Ähnlichkeit zwischen den dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden auch die Ursache für ihr analoges Verhalten in Biofluiden und im menschlichen Organismus [62]. Da sowohl *in-vitro*- als auch v. a. *in-vivo*-Untersuchungen trivalenter Actinide in Biosystemen auf Grund ihrer Strahlungseigenschaften stets inhärente Probleme mit sich bringen, eröffnet die An(III)-Ln(III)-Analogchemie hier die Möglichkeit durch Verwendung der Lanthanide auch das biochemische Verhalten der Radionuklide untersuchen bzw. zuverlässig vorhersagen zu können [28, 63]. So können auch unbekannte Komplexstabilitätskonstanten dreiwertiger Actinide aus den bereits bekannten der Lanthanide berechnet werden [64]. Andererseits bereitet gerade diese Analogie enorme Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung von verbrauchtem Kernbrennstoff, der sowohl An(III) als auch Ln(III) enthält. Das sogenannte „Partitioning“ zielt darauf ab, die hohe Langzeitradioaktivität nuklearen Abfalls durch extraktive Abtrennung der minoren Actinide drastisch zu verringern (siehe Kapitel 1, Abbildung 1). Auf Grund der sehr ähnlichen Ionenradien und des analogen komplexchemischen Verhaltens müssen die bisher im Labormaßstab entwickelten Verfahren jedoch noch weiter optimiert werden um eine zufriedenstellende Selektivität für großtechnische Anwendungen zu erreichen. Trotz erster Pilotanwendungen sind diese Verfahren daher noch Gegenstand intensiver Forschung [65-68].

Für die Untersuchungen zur Bindungsform von Cm(III) in menschlichem Urin wurde als Analogon Eu(III) gewählt. Dieses ist zwar nicht das direkte Homologe, weist aber wie das Actinid hervorragende Lumineszenzeigenschaften sowie eine vergleichbare Anregungswellenlänge auf und eignet sich daher sehr gut für die Experimente der vorliegenden Arbeit. Die spektroskopischen Eigenschaften von Cm(III) und Eu(III) werden in Kapitel 2.3 ausführlich gegenübergestellt. Darüber hinaus weisen beide Elemente sehr ähnliche Kenndaten und physikochemische Eigenschaften (Tabelle 4) sowie ein vergleichbares Verhalten im menschlichen Organismus (siehe Kapitel 2.2) auf. Folglich spiegelt Eu(III) die chemischen Eigenschaften von Cm(III) sehr gut wider und wird daher in vielen Untersuchungen als Analogon verwendet, obwohl die beiden Elemente im PSE nicht direkt übereinander stehen. Darüber hinaus gibt es in der Literatur zahlreiche Hinweise, dass Eu(III) sogar ein besseres Analogon für Cm(III) als das eigentliche Homologe Gd(III) ist [69-71]. Die An(III)-Ln(III)-Analogchemie bezieht sich demnach nicht zwangsläufig nur auf die Elemente beider Reihen mit exakt analoger Elektronenkonfiguration, sondern auf alle dreiwertigen Actinide und Lanthanide allgemein.

Tabelle 4: physikochemische Eigenschaften von Curium und Europium [7, 27, 72]

	Curium	Europium
Atomgewicht (M in g/mol)	247	152
Dichte ( $\rho$ in g/cm <sup>3</sup> )	13,51	5,25
Schmelzpunkt (T in °C)	1350	826
Siedepunkt (T in °C)	3110	1439
Atomradius (r in Å)	1,74	2,00
Ionenradius (r in Å)	0,97 <sup>a</sup> / 1,09 <sup>b</sup>	0,95 <sup>a</sup> / 1,07 <sup>b</sup>
Hydratationsradius (r in Å)	4,55	4,58
Hydratationsenthalpie (H in kJ/mol)	-3513	-3425
Elektronegativität	1,28	1,20
elementare Elektronenkonfiguration	[Rn] 5f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
ionische Elektronenkonfiguration	[Rn] 5f <sup>7</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
Farbe in wässriger Lösung	farblos	farblos
gebildete Oxide	Cm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CmO <sub>2</sub> )	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EuO)
gebildete Halogenide	CmX <sub>3</sub> (CmX <sub>4</sub> )	EuX <sub>3</sub> (EuX <sub>2</sub> )
gebildete Hydroxide	CmOH <sup>2+</sup> , Cm(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Cm(OH) <sub>3</sub> <sup>c</sup>	EuOH <sup>2+</sup> , Eu(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Eu(OH) <sub>3</sub> <sup>c</sup> , Eu(OH) <sub>4</sub> <sup>r</sup>

<sup>a</sup> ... keine Angabe der KZ [7]

<sup>b</sup> ... bei KZ = 8 [27]

<sup>c</sup> ... schwer löslich mit  $\log K_{sp} = 17,0 \pm 0,6$  für Cm(III) und  $\log K_{sp} = 17,6 \pm 0,8$  für Eu(III) bei I = 0 M [73]

## 2.2 Biochemisches Verhalten exogener Schwermetalle im Menschen

Betrachtet man Metalle in Biosystemen, so lassen sie sich an Hand verschiedener Eigenschaften klassifizieren. So wird zum Einen zwischen Leicht- und Schwermetallen unterschieden, allerdings ohne dass es eine allgemeingültige Definition für diese Gruppen gibt. In der vorliegenden Arbeit dient als Kriterium die Dichte ( $\rho$ ) und alle Metalle mit  $\rho > 5 \text{ g/cm}^3$  werden als Schwermetalle betrachtet. Eine zweite Einteilung hinsichtlich der biochemischen Eigenschaften unterscheidet zwischen essentiellen und toxischen Elementen. Entgegen der landläufigen Meinung, dass alle Schwermetalle giftig für den Menschen sind, gibt es dennoch jene, die in kleinen Mengen für den menschlichen Organismus lebensnotwendig sind. Zu diesen Spurenelementen gehören u. a. die Schwermetalle Chrom, Eisen, Cobalt und Kupfer. Typische Noxen, d. h. giftige Elemente, sind hingegen Blei, Quecksilber, Cadmium sowie Actinide und Lanthanide. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Einordnung eines bestimmten Elements in diese beiden Gruppen sowohl in Abhängigkeit vom Organismus als auch der Oxidationsstufe variieren kann. So ist Chrom in der OS +3 für den Menschen essentiell, in der OS +6 jedoch mutagen und toxisch. Eine weitere Unterscheidung erfolgt dahingehend, inwiefern ein Metall im betrachteten Biosystem natürlicherweise vorhanden ist oder von außen zugeführt wurde. Im Falle des menschlichen Körpers spricht man dabei von endogenen (körpereigenen) und exogenen (körperfremden) Metallen. Exogene Elemente haben keinerlei physiologische Bedeutung und wirken oftmals toxisch. Betrachtet man das Ökosystem Erde, werden die Schwermetalle nach ihrer Entstehung bzw. ihrem Vorkommen in natürliche und anthropogene Elemente unterschieden. Letztere Gruppe bezeichnet dabei sowohl Metalle, deren natürliches Vorkommen durch industrielle und zivilisatorische Eingriffe angereichert wird, als auch solche die natürlicherweise überhaupt nicht vorkommen und künstlich von Menschenhand geschaffen sind. Zur letzten Gruppe zählen insbesondere dreiwertige Actinide, während alle Lanthanide zur ersten gezählt werden können.

Der Eintrag anthropogener Schwermetalle erfolgt vorrangig über Bergbau und Nutzung natürlicher Lagerstätten (Blei, Uran, Lanthanide), Emissionen und Abwässer industrieller Betriebe, wie z. B. zur Kunststoffverarbeitung (Cadmium) oder Metallveredlung (Chrom, Cadmium), sowie durch Nutzung fossiler Brennstoffe und Nuklearenergie (Actinide). Sind sie einmal in die Umwelt gelangt, verteilen sich die Schwermetalle auf Grund ihrer physikochemischen Eigenschaften in den einzelnen Kompartimenten, werden transportiert oder abgelagert und gelangen in die Nahrungskette des Menschen. Dieser Kreislauf ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt und birgt besondere Risiken. Einerseits sind die Eintrags- und Verbreitungspfade für Schwermetalle sehr vielfältig, andererseits können diese Elemente nicht wie organische Schadstoffe metabolisiert werden und verbleiben demzufolge im Kreislauf.

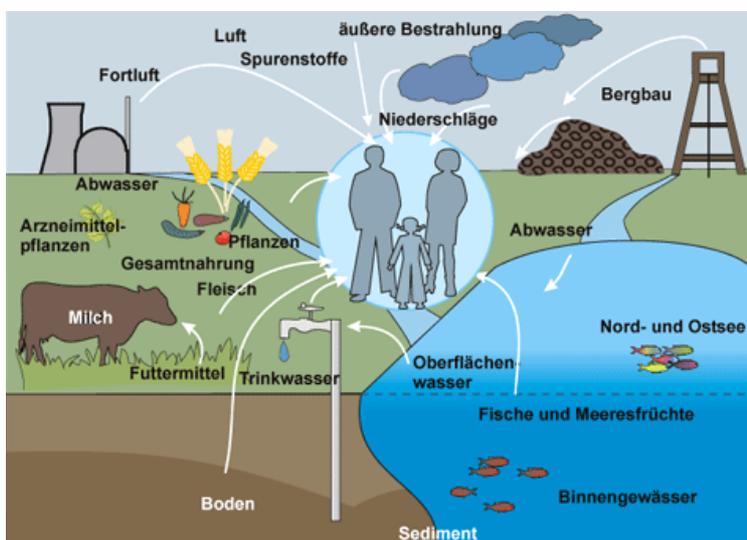


Abbildung 6: Kreislauf exogener und insbesondere radioaktiver Schwermetalle ([www.bmu.de/strahlenschutz](http://www.bmu.de/strahlenschutz))

Die Aufnahme exogener Schwermetallionen in den menschlichen Körper (Inkorporation) kann dabei prinzipiell auf drei verschiedenen Wegen vonstatten gehen: i) oral durch Ingestion mit der Nahrung oder Flüssigkeiten, ii) respiratorisch durch Inhalation mit der Luft, Stäuben oder Aerosolen sowie iii) perkutan durch Resorption über die Haut bzw. transkutan über Wunden und Verletzungen. Sind die Metallionen einmal in den Körper gelangt, verteilen sie sich im Organismus über das Blut-Kreislauf-System und reichern sich entsprechend ihren physikochemischen Eigenschaften in unterschiedlichen Organen sowie Geweben an oder werden ausgeschieden. Letzteres erfolgt vorrangig über die Nieren und den Harn sowie über die Galle und die Faeces. Nur ein geringer Teil der resorbierten Menge wird über den Schweiß oder in Form von flüchtigen Verbindungen über die Atemluft aus dem Körper getragen. Akkumulationsorte und Zielorgane der meisten exogenen Schwermetalle sind insbesondere das Skelett und die Leber sowie die Nieren und Muskeln. Darüber hinaus greifen einige Elemente wie Blei und Quecksilber auch das Nervensystem an. Einen Überblick über die Aufnahme, Verteilung und Ausscheidung von Schwermetallionen beim Menschen gibt Abbildung 7.

Das biochemische Verhalten der Schwermetalle im Körper ist von zahlreichen Einflussfaktoren abhängig. Uran in der OS +6 bildet vorrangig lösliche Verbindungen, es ist daher sehr mobil und bioverfügbar. Demgegenüber sind Uranverbindungen der OS +4 eher schwer löslich, immobil und weniger bioverfügbar. Metalle wie Chrom oder Aluminium, die als harte Säuren agieren, binden bevorzugt an sauerstoffhaltige Liganden wie Sulfat-, Carbonat-, Phosphat- oder Carboxyl-Gruppen. Wirken sie dagegen wie Blei oder Quecksilber als weiche Säuren, binden sie bevorzugt an stickstoff- und schwefelhaltige funktionelle Gruppen. Dies führt wiederum dazu, dass die Metallionen an unterschiedliche Proteine im Körper binden und somit auf verschiedenen Wegen transportiert werden bzw. sich an unterschiedlichen Orten ablagern. Während harte Säuren eher an Serumalbumin (**H**uman **S**erum **A**lbumin, HSA) sowie Transferrin (Tf) binden und im phosphatreichen Skelett akkumulieren, binden weiche Säuren v. a. an Metallothioneine und können ins Gehirn transportiert werden. Demzufolge sind die Zusammenhänge zwischen den physikochemischen Einflussparametern (Oxidationsstufe, Aggregatzustand, Ionenradius und Konzentration der Metalle; pH-Wert, Zusammensetzung und vorhandene Bindungspartner der Körperflüssigkeiten; Löslichkeit und Stärke der gebildeten Komplexe) und dem biochemischen Verhalten der Schwermetalle (Ausscheidung vs. Anreicherung, Ort der Akkumulation,

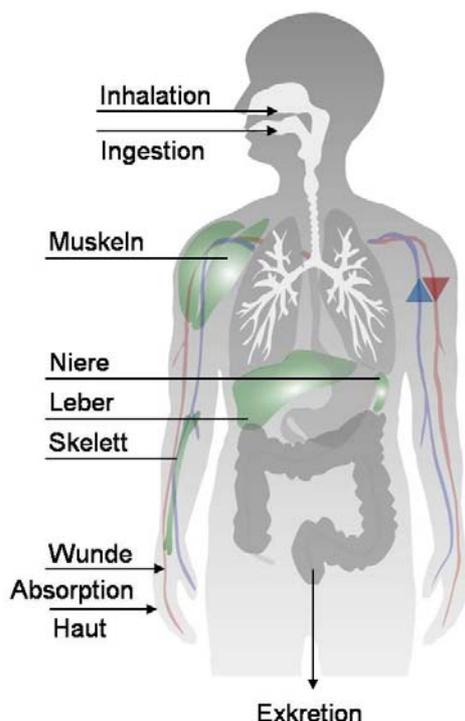


Abbildung 7: Inkorporationswege, Zielorgane und Ausscheidung exogener Schwermetalle im menschlichen Körper

Toxizität, Mobilität, chemische Bindungsform) sehr komplex. Dennoch sind von allen genannten Parametern, die Oxidationsstufe des Metalls, der pH-Wert des Biofluids und die Löslichkeit der vorliegenden chemischen Bindungsform (in dieser Reihenfolge) die wichtigsten Kriterien [74].

Im Gegensatz zu den meisten organischen Toxinen, können Schwermetalle nicht metabolisiert und abgebaut werden [75]. Der menschliche Organismus hat daher keine spezifischen Entgiftungsmechanismen für diese Noxen und seine einzige Möglichkeit, mit ihnen umzugehen, ist Immobilisation oder Exkretion [75]. Die Möglichkeit zur Ausscheidung der Metallionen wird dabei insbesondere durch die Löslichkeit der entsprechenden chemischen Bindungsform bestimmt und ist i. d. R. relativ gering. Eine gängige Behandlungsmethode bei Schwermetallvergiftungen ist daher die Chelat-Therapie, bei der mehrzählige, organische Komplexbildner wie z. B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Dimercaptopropan sulfonsäure (DMPS) appliziert werden. Diese Liganden binden die Schwermetalle, mobilisieren sie aus Depots wie dem Skelett und bilden stabile, lösliche Komplexe, die vom Körper ausgeschieden werden können. Für divalente Metalle sind diese Liganden die Mittel der Wahl und erzielen sehr gute Ergebnisse. Für f-Elemente und besonders An(III) ist ihre Wirksamkeit jedoch relativ gering und die Entwicklung effektiverer Chelate gegenwärtig noch Gegenstand der Forschung [28].

### 2.2.1 Biochemisches Verhalten trivalenter Actinide und Lanthanide

Alle dreiwertigen Actinide sind exogene, anthropogene Schwermetalle und weisen eine starke Radiotoxizität, im Falle langlebiger Isotope zusätzlich auch chemische Toxizität auf. Da die meisten dieser Elemente unter  $\alpha$ -Strahlung (Emission von Heliumkernen) zerfallen, sind sie für belebte Materie und Organismen besonders gefährlich. Zwar haben  $\alpha$ -Teilchen nur eine geringe Reichweite ( $< 100 \mu\text{m}$  in Knochen und Geweben), auf Grund ihrer elektrischen Ladung und hohen Masse können sie aber mit der umgebenden Materie wechselwirken und diese durch Ionisierung schädigen. Folglich hat  $\alpha$ -Strahlung die größte biologische Wirksamkeit und die Inkorporation eines derart zerfallenden Radionuklids birgt ein besonders hohes Risiko. Dreiwertige Lanthanide sind im Gegensatz dazu zwar nicht radioaktiv, weisen jedoch die chemische Toxizität eines Schwermetalls auf. Die  $\text{LD}_{50}$ -Werte<sup>7</sup> betragen  $1000 - 4000 \text{ Bq/g}$  für An(III) und  $5 - 50 \text{ mg/kg}$  für Ln(III) [76, 77]. Alle diese Elemente können daher sowohl akute als auch chronische Gesundheitsschäden hervorrufen.

Auf Grund der sehr hohen spezifischen Radioaktivität trivalenter Actinide reichen bereits kleinste, nicht wägbare Mengen aus, um einen biologischen Schadeffekt hervorzurufen [62]. Eine höchste Dosis, bei der noch keine Schädigung zu beobachten ist, gibt es für diese Schwermetalle daher nicht. Die Toxizität der Radionuklide basiert insbesondere auf der Schädigung des Knochenmarks und kann bei hohen Dosen schnell, bei niedrigeren auch erst nach Jahren zum Tode führen. Darüber hinaus bewirkt die  $\alpha$ -Strahlung auch ein Absterben des umliegenden Gewebes (Leber-, Nieren- und Lungennekrose) und kann diverse Krebsarten (Osteosarkom, Leukämie) induzieren [28, 62]. Weitere gesundheitliche Folgen können massive innere Blutungen, drastischer Gewichtsverlust, Atemnot und Leberinsuffizienz sein [62]. Die Schädigung der Lanthanide beruht dagegen insbesondere auf ihrer Ähnlichkeit zu Calcium. So können  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen Membranrezeptoren und spezifische  $\text{Ca}^{2+}$ -Kanäle von Nervenzellen blockieren, was zur Störung bis hin zur Unterdrückung der Signaltransduktion führt [78, 79]. Da Lanthanide außerdem die Blut-Hirn-Schranke passieren können, sind auch pathologische Veränderungen im Gehirn möglich [78-80]. Darüber hinaus stören sie die Blutgerinnung (Calcium ist einer der Gerinnungsfaktoren) und wirken demzufolge als Antikoagulanzen [53, 78]. Ebenfalls auf ihre biomimetischen Eigenschaften zurückzuführen, sind die Schädigung des Skeletts (Austausch von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen) und die Aktivitätsveränderung von Enzymen des Nukleinsäurestoffwechsels (Ersatz von  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen in z. B. RNA-Polymerase) [78, 79]. Auch die DNA selbst kann durch die Schwermetallionen angegriffen werden, da diese die

---

<sup>7</sup> Konzentration eines Toxins, bei der 50 % der Versuchstiere sterben. Die angegebenen Werte beziehen sich hier auf die intravenöse Applikation dreiwertiger Actinide und Lanthanide als einfache anorganische Salze [76].

hydrolytische Spaltung der Phosphat-Ester-Bindungen katalysieren [78]. Darüber hinaus können Lanthanide analog den trivalenten Actiniden auch die Nieren, die Lunge sowie die Leber schädigen und zu Nekrosen führen [53, 76, 79].

Da sowohl An(III) als auch Ln(III) keine physiologische Bedeutung für die biochemischen Vorgänge des Körpers haben, hat der menschliche Organismus folglich auch keine regulatorischen Mechanismen zur Erkennung und erleichterten quantitativen Ausscheidung dieser Elemente entwickelt [28]. Als Resultat werden signifikante Mengen inkorporierter dreiwertiger f-Elemente zurückgehalten und an primären oder sekundären Ablagerungsorten<sup>8</sup> akkumuliert [81]. Bei nicht radioaktiven Elementen führt diese Immobilisierung zwar einerseits zur Reduktion der chemischen Toxizität, andererseits stehen die Depots des Körpers immer im steten Stoffaustausch mit den sie umgebenden Flüssigkeiten und Geweben. Dies wiederum bewirkt, dass die akkumulierten Schwermetalle nach und nach wieder freigesetzt werden und den Organismus daher über eine lange Zeit belasten und schädigen können. Im Falle trivalenter Actinide verringert eine Immobilisierung die radiotoxischen Effekte zudem nicht, sondern führt stattdessen lokal zu einer drastischen Erhöhung.

Die Vielfältigkeit der Gesundheitsschäden und Symptome, die An(III) und Ln(III) verursachen können, beruht dabei auf dem biochemischen Verhalten der Metalle im und ihren Wechselwirkungen mit dem menschlichen Organismus, v. a. wenn sie in die Blutbahn gelangen. Insbesondere die Absorption, Distribution, Akkumulation und Exkretion der Schwermetalle sind hierbei von großem Interesse und Gegenstand zahlreicher Tierstudien an verschiedensten Arten<sup>9</sup> [80, 82-91]. Auch einige Fallstudien bzw. Kontaminationsfälle mit Personen sind bereits bekannt [92-103] und liefern Hinweise auf die oben genannten Faktoren beim Menschen sowie die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Tierstudien. Einen ausführlichen Überblick über durchgeführte Arbeiten bis 1973 gibt Durbin [62], neuere Studien wurden z. B. von Ménétrier et al. [77] zusammengefasst.

Die Absorption dreiwertiger f-Elemente aus dem Gastrointestinaltrakt nach oraler Inkorporation gilt als sehr gering [28, 62, 77, 93]. Bei Gabe von An(III) in Chloridform und als Einzeldosen sind Absorptionsraten von 0,01 – 0,2 % beschrieben [62]. Der Anteil absorbiertes Metallionen unterscheidet sich auch bei kontinuierlicher Exposition nicht signifikant von dem einer Einzelgabe [62]. Liegt das An(III) zudem anorganisch gebunden vor, ist die gastrointestinale Absorption auch unabhängig vom Liganden [104], bei Verabreichung als Citratform erhöht sie sich jedoch geringfügig [62]. Dennoch ist festzuhalten, dass diese Kontaminationsroute generell die geringste Gefahr für den Menschen birgt, da nur ein Bruchteil der f-Elemente wirklich in den Körper aufgenommen wird, während > 99,9 % wieder ausgeschieden werden. Auch die Resorption durch die intakte Haut ist mit etwa 0,05 – 0,15 % sehr klein [62]. Erfolgt die Inkorporation dagegen respiratorisch über die Lungen, kann die Absorption in die Blutbahn variieren und ist abhängig von der Größe und Löslichkeit inhalierter Partikel [94]. Für Halide und Nitrate (löslich) dreiwertiger Actinide sind Absorptionsraten von 33 – 70 % beschrieben, für Oxide (schwer löslich) von etwa 14 – 35 % [62, 77]. Am gefährlichsten ist jedoch die transkutane Inkorporation über Wunden oder Injektionen, da die Metallionen hier fast vollständig absorbiert werden bzw. gleich direkt in die Blutbahn gelangen.

Unabhängig vom Inkorporationsweg werden alle An(III) und Ln(III) über das Blutplasma<sup>10</sup> zu den Zielorganen und -geweben transportiert. Auf Grund ihrer Natur als harte Säuren werden sie dabei von

---

<sup>8</sup> Kompartimente, in denen sich die An(III) und Ln(III) unmittelbar nach der Inkorporation anreichern (z. B. Lunge), werden primäre Akkumulationsorte genannt. Die eigentlichen Zielorgane und Gewebe, in denen sie dann lange Zeit immobilisiert verbleiben, bezeichnet man als sekundäre Akkumulationsorte.

<sup>9</sup> Die Verteilung und Ausscheidung von Actiniden wurde bisher an Hamstern, Ratten, Mäusen, Hunden, Affen, Schweinen und Schafen untersucht [62].

<sup>10</sup> Blutplasma wird der zellfreie Teil des Blutes, der aus 90 – 95 % Wasser und gelösten Stoffen (Proteine, Elektrolyte, Stoffwechselprodukte, Gerinnungsfaktoren) besteht, genannt. Das Plasma macht etwa 55 % des Blutvolumens aus, die restlichen 45 % sind zelluläre Bestandteile (rote und weiße Blutkörperchen, Blutplättchen).

den Transportproteinen Tf und HSA sowie niedermolekularen Liganden komplexiert und in Lösung gehalten [28, 62, 78, 87, 105-108]. Wie bei Fe(III) werden dabei zwei  $M^{3+}$ -Ionen pro Tf-Molekül gebunden [105]. Experimentelle Studien zeigen, dass verschiedene Reaktionen mit dieser Komplexierung konkurrieren. So verdrängt einerseits ein Überschuss des eigentlichen Zielions Eisen die gebundenen f-Elemente wieder aus dem Tf [105], andererseits binden An(III) auch wesentlich schwächer als höherwertige Actinide [63, 105, 109]. Darüber hinaus können niedermolekulare Liganden wie Carbonat, Phosphat und Citrat mit Tf um die Bindung der Schwermetalle konkurrieren [85, 110]. *In-vivo*-Studien belegen, dass daher nur etwa 20 – 30 % der An(III) und Ln(III) im Blutplasma an Tf gebunden sind [28, 105, 106, 109]. Wichtiger für den Transport dieser Elemente ist offenbar die Komplexierung mit HSA, das bis zu vier Bindungsstellen pro Molekül aufweist [28]. Die Komplexstabilitätskonstanten verschiedener Actinide und Lanthanide mit Tf und HSA sind in Kapitel 5.1, Tabelle 35 und Tabelle 36 aufgelistet. Da die Bindung der Schwermetallionen an Proteine ihr Eindringen in die Zellen eines Organismus erschwert und schädliche Reaktionen mit Zellbestandteilen oder essentiellen Enzymen minimiert [62, 76, 105, 109], kann dies als ein unspezifischer Abwehrmechanismus des Körpers betrachtet werden.

Hinsichtlich des genauen Verteilungsmusters gibt es zwar kleinere Unterschiede zwischen den einzelnen dreiwertigen f-Elementen, doch die Gesamtheit der Studien belegt, dass die Zielorgane dieser Metallionen insbesondere das Skelett und die Leber sind (Tabelle 5). Der restliche Anteil (< 10 %) lagert sich in Nieren, Muskeln oder Keimdrüsen ab. Die Akkumulation im Skelett wird dabei sowohl durch das Verhalten als harte Säure (Phosphatbindung) als auch den Ionenradius ( $Ca^{2+}$ -Mimetik) gefördert und birgt im Falle der Radionuklide zusätzlich die Gefahr der Knochenkrebsentstehung [28]. Das Verhältnis der Anreicherung in beiden Zielorganen variiert dabei jeweils innerhalb einer Reihe (Tabelle 5 und Abbildung 8). So akkumulieren die leichten Actinide und Lanthanide vorrangig in der Leber, während sich die jeweils schweren Elemente eher im Skelett anreichern [28, 62, 74, 111]. Der Unterschied innerhalb einer Reihe kann dabei bis zu 50 % betragen. Gleichzeitig nimmt für schwere Actinide und Lanthanide auch die renale Ausscheidung zu [62]. Mit steigender Ordnungszahl und sinkendem Ionenradius steigt folglich die Schwermetallbelastung der Knochen, während die der Leber sinkt und die Elimination der Metallionen gefördert wird. Kinetische Untersuchungen belegen, dass die Akkumulation dreiwertiger Actinide und Lanthanide sehr schnell vonstatten geht und sich bereits wenige Minuten nach der Applikation etwa 20 bis 50 % der resorbierten Menge in den beiden Zielorganen anreichern, sodass nach 1 h nur noch knapp 10 % im Blutplasma zirkulieren [62, 112]. Die Retention beträgt dagegen mehrere Monate bis Jahre und übersteigt i. d. R. die Lebensdauer der Versuchstiere. Dementsprechend sind die biologischen Halbwertszeiten trivalenten f-Elemente in beiden Organen sehr lang: 50 a im Skelett und 20 a in der Leber [28].

Die Elimination dreiwertiger Actinide und Lanthanide aus dem menschlichen Körper erfolgt insbesondere zu Beginn vorrangig über die Nieren und Harnwege [28, 62, 84]. Auf Grund der schnellen Akkumulation und Retention beträgt sie in den ersten 24 h jedoch maximal 10 % der resorbierten Menge

Tabelle 5: Verteilung dreiwertiger Actinide und Lanthanide in Organen und Geweben [62, 74, 111, 113]<sup>a</sup>

	<b>Ce(III)</b>	<b>Sm(III)</b>	<b>Eu(III)</b>	<b>Gd(III)</b>	<b>Lu(III)</b>
Skelett (in %)	28	33	36	42	68
Leber (in %)	51	35	25	12	3
Urin (in %)	6	13	17	27	16
Faces (in %)	8	13	11	10	7
	<b>Ac(III)</b>	<b>Am(III)</b>	<b>Cm(III)</b>	<b>Bk(III)</b>	<b>Es(III)</b>
Skelett (in %)	27	33	29	60	77
Leber (in %)	57	36	40	23	20
Urin (in %)	11 <sup>b</sup>	7	7	10	14
Faces (in %)	11 <sup>b</sup>	9	7	3	8

<sup>a</sup> ... 4 d nach intramuskulärer Applikation in Ratten

<sup>b</sup> ... Urin + Faeces zusammen

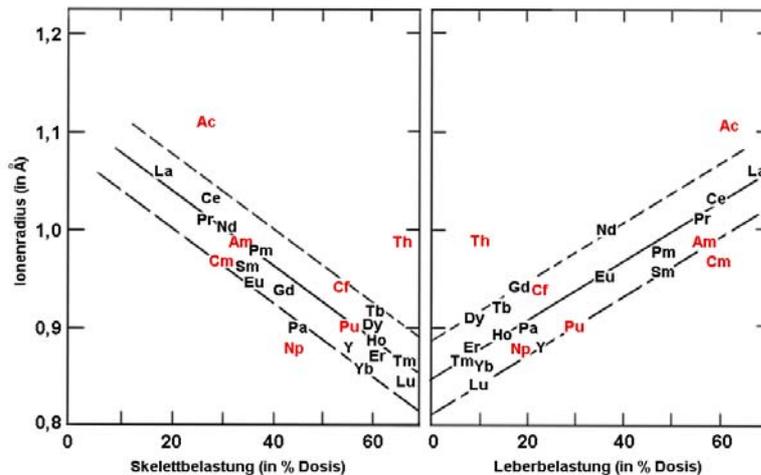


Abbildung 8: Akkumulation dreiwertiger Actinide und Lanthanide im Skelett und in der Leber in Abhängigkeit vom Ionenradius nach [113]

und sinkt innerhalb einer Woche auf etwa 0,1 %/d ab (Abbildung 9). Demgegenüber steigt die Ausscheidung über die Faeces in den ersten Tagen nach der Inkorporation an und nimmt danach weniger rasant ab, sodass dieser Eliminationsweg mit zunehmender Zeit stärker dominiert [62]. Die tatsächliche Ausscheidungsmenge hängt auch von der applizierten Form des Schwermetalls ab. So sind die Uringehalte trivalenter f-Elemente bei Gabe als Chlorid und Nitrat wesentlich höher (< 1 %) als bei Gabe in Citratlösung oder als Albuminkomplex (> 10 %) [53, 62, 63, 76, 112]. Die Bindung an organische Liganden hält die Metallionen daher besser in Lösung bzw. kann stärker mit Komplexbildungsreaktionen im Organismus konkurrieren als die Bindung an anorganische und fördert folglich die Ausscheidung.

Dieser Fakt bildet auch die Grundlage bei der Forschung nach Verbindungen, die die Exkretion dreiwertiger Actinide und Lanthanide signifikant erhöhen und ihre Akkumulation in den Zielorganen vermindern. So wurde bereits in den ersten Studien festgestellt, dass kurz nach der Inkorporation von Pu(III) oder Ln(III) intravenös appliziertes Zirkoniumcitrat die Anreicherung der f-Elemente im Skelett reduzierte [62]. Auch die prompte Verabreichung von EDTA verminderte effektiv die Akkumulation [62]. Trotz dieser vielversprechenden Experimente zeigten weitere Studien und die Anwendung des Mittels bei Kontaminationsfällen jedoch signifikante Nebenwirkungen dieser Therapie. So führt EDTA

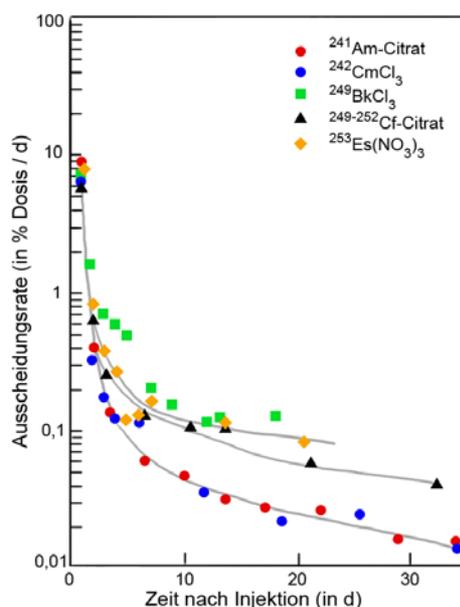


Abbildung 9: Ausscheidung trivalenter Actinide über den Urin bei Ratten nach [62]

in den anfangs verwendeten, hohen Dosen zu einer degenerativen Erkrankung der Nieren. In der Folge entwickelte man mit Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) einen wesentlich stärkeren Komplexbildner, der heute seit über 40 a das Mittel der Wahl für eine Chelat-Therapie bei der Inkorporation trivalenter f-Elemente ist [62, 77]. Der resultierende Komplex ist vorrangig nierengängig und erhöht sowie beschleunigt die Ausscheidung der Metallionen [76]. Dennoch ist auch dieses Agens nur von eingeschränkter Wirksamkeit und weist einige Nachteile auf. So muss der Chelatbildner sofort innerhalb der ersten Minuten verabreicht werden, um der schnellen Akkumulation dreiwertiger Actinide und Lanthanide überhaupt effektiv entgegenwirken zu können [28, 62, 77, 98]. Eine verspätete DTPA-Gabe kann daher nur noch den kleinen prozentualen Anteil der Metallionen, der noch im Blutplasma zirkuliert bzw. der über den Stoffaustausch mit dem umgebenden Gewebe allmählich wieder aus den Zielorganen freigesetzt wird, binden. Darüber hinaus muss DTPA intravenös, über lange Zeiträume kontinuierlich immer wieder (wöchentlich über mehrere Jahre) und in niedrigen Dosen appliziert werden, was für den Patienten sehr strapaziös ist, einen hohen technischen sowie medizinischen Aufwand darstellt und zudem geschultes Fachpersonal benötigt [28, 62]. Letztendlich kann trotz alledem weder eine quantitative Ausscheidung erreicht noch die Akkumulation der f-Elemente vollständig verhindert werden

Während die makroskopischen Vorgänge der Verteilung, Anreicherung und Ausscheidung trivalenter Actinide und Lanthanide somit sehr gut untersucht sind, ist das Wissen hinsichtlich ihrer chemischen Bindungs-, Transport- und Depositionsformen noch sehr lückenhaft. Am besten untersucht sind dabei die Vorgänge im Transportmedium Blut, in dem wie bereits erwähnt die Bindung an verschiedene Proteine und niedermolekulare Liganden sowohl *in vivo* als auch *in vitro* untersucht wurde [28, 62, 78, 87, 105-107]. Auch eine Arbeit zur Bindungsform im Speicherorgan Skelett ist publiziert [114]. Diese liefert Hinweise darauf, dass die Schwermetalle über Glycoproteine auf der Knochenoberfläche gebunden werden [114]. In den meisten anderen Kompartimenten stehen solche Untersuchungen jedoch noch aus. Auch die chemische Bindungsform, in der sie letztendlich aus dem Körper ausgeschieden werden, ist für An(III) und Ln(III) bisher nicht gesichert. Die einzigen Arbeiten hierzu stammen von Stradling et al. [115] und Popplewell et al. [107], die Pu(III), Am(III) und Cm(III) im Urin von Menschen und Ratten mittels Ultrafiltration und Gel-Permeationschromatographie untersuchten und eine Bindung an natürlich vorkommendes Citrat vermuteten.

### 2.2.2 Grundlagen der humanen Stoffausscheidung

An der Stoffausscheidung, d. h. der Beseitigung von schädlichen Stoffwechselendprodukten, überschüssigen Elektrolyten oder inkorporierten Fremdstoffen (Xenobiotika), eines Organismus sind je nach Spezies mehrere Organe beteiligt. Beim Menschen<sup>11</sup> sind dies u. a. die Lungen, die Haut und der Darm, die zentrale Rolle spielen allerdings die Nieren. Sie sind die wichtigsten Ausscheidungsorgane<sup>12</sup> des Menschen und erfüllen folgende Aufgaben: i) Ausscheidung von Stoffwechselendprodukten (Harnstoff, Harnsäure, Ammonium, Kreatinin, Phosphat, Sulfat, Protonen), Xenobiotika (Gifte, Pharmaka, Drogen) und Wasser, ii) Konservierung noch benötigter Proteine, Substrate (Kohlenhydrate, Aminosäuren, Fettsäuren) und Wasser durch Verhinderung der Filtration bzw. Rückresorption, iii) Regulation des Wasser- und Elektrolyt-Haushaltes durch variable und an den Körperzustand angepasste Ausscheidung von Salzen (Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Chlorid, Hydrogencarbonat, Phosphat) und Wasser, iv) Regulation des Säure-Base-Haushaltes durch Anpassung der Ausscheidung von Protonen, Ammonium und Pufferbasen (Chlorid, Hydrogencarbonat, Phosphat, Sulfat) an den Körperzustand sowie v) endokrine Rolle als Zielorgan für viele Hormone der Exkretionsregulation (z. B. Vasopressin,

---

<sup>11</sup> Ausscheidungsorgane anderer Lebewesen sind z. B. die Kiemen bei Fischen und die Salzdrüsen bei Seevögeln [13].

<sup>12</sup> Eng damit verbunden sind die Funktionen der Leber, die viele Stoffwechselprodukte oder Xenobiotika in eine wasserlösliche Form überführt und damit deren Ausscheidung erst ermöglicht. Im klassischen Sinne gehört sie damit aber nicht zu den eigentlichen Ausscheidungsorganen des Menschen.

Aldosteron, Parathormon) sowie die Bildung (u. a. Erythropoietin<sup>13</sup> und Calcitriol<sup>14</sup>) und Metabolisierung (z. B. Testosteron, Cortikosteroide) von Hormonen. Aus der Fülle und Bedeutung dieser Funktionen lässt sich erkennen, dass es sich bei den Nieren um lebenswichtige Organe handelt, ohne die ein Überleben des Menschen nicht möglich ist. Entsprechend schwerwiegende Folgen haben auch Erkrankungen bzw. Schädigungen der Nieren, auf die am Ende des Kapitels noch näher eingegangen wird.

Der Organaufbau der Nieren ist ihrem vielfältigen Aufgabenspektrum entsprechend sehr komplex und in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Schneidet man das Organ auf, lassen sich makroskopisch drei verschiedene Zonen erkennen: die Nierenrinde sowie das äußere und das innere Mark. Das Mark besitzt dabei eine pyramidale Form, deren Basis nach außen zur Rinde und deren Spitze nach innen zum Nierenbecken zeigt. Die Spitzen der einzelnen Markpyramiden werden Papillen genannt und reichen frei in Hohlräume, die sogenannten Nierenkelche. Die Gesamtheit aller Nierenkelche bildet wiederum das Nierenbecken, aus dem dann der Harnleiter entspringt. Der Feinbau der Nieren zeichnet sich durch ein hoch differenziertes und komplexes System aus Röhren und Schleifen sowie eine spezifisch angepasste Versorgung mit Blutgefäßen aus (Abbildung 11). Die Funktionseinheit der Nieren bildet dabei ein Nephron, das wiederum aus einem Glomerulus mit umgebender Bowman-Kapsel (Nierenkörperchen), dem röhrenartigen Tubulus-System (Nierenkanälchen) mit der Henle-Schleife und dem ableitenden Sammelrohr besteht. Jede menschliche Niere besitzt etwa  $(1 - 1,5) \cdot 10^6$  Nephrons [14], die sich wie aus Abbildung 11 ersichtlich von der Rinde bis ins innere Mark erstrecken können. Die Blutversorgung der Nieren, die sich durch eine besonders hohe Durchblutungsrate (1800 l/d) auszeichnen [14], wird dabei von einem dichten Netz aus afferenten (zuführenden) Arterien und efferenten (wegführenden) Venen gewährleistet (Abbildung 11).

Entsprechend der Aufgabenvielfalt der Niere hat jede strukturelle Untereinheit eines Nephrons auch ganz spezifische Funktionen. In den Glomeruli (orange)<sup>15</sup> findet durch Ultrafiltration des durchströmenden Blutes die Bildung des Primärharns statt. Beim Menschen passieren die Nierenglomeruli etwa 1 l Blut pro Minute, von denen etwa 100 ml/min filtriert werden. Demzufolge bilden die Nieren ca. 180 l Primärharn pro Tag. Eine selektiv permeable Membran gewährleistet dabei, dass lediglich Wasser und

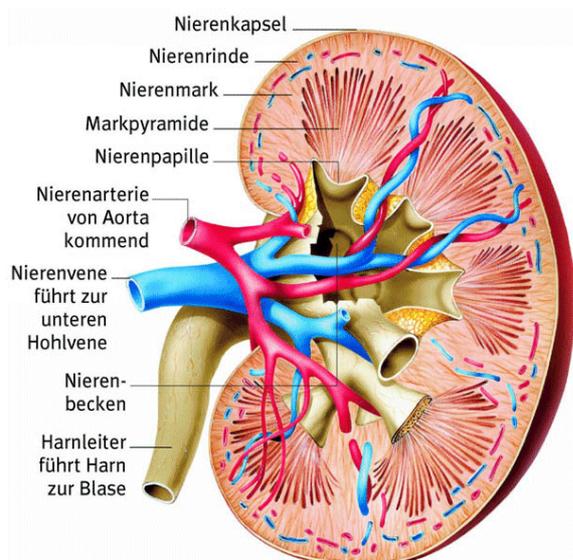


Abbildung 10: Makroskopischer Aufbau einer Niere (<http://www.jameda.de/gesundheitslexikon/niere>)

<sup>13</sup> Glykoprotein-Hormon, das für die Bildung von roten Blutkörperchen von Bedeutung ist und im Leistungssport daher auch als Dopingmittel verwendet wird (Epo).

<sup>14</sup> 1,25(OH)<sub>2</sub>-Cholecalciferol bzw. 1,25(OH)<sub>2</sub>-Vitamin D<sub>3</sub> ist ein steroidähnliches Hormon, das eine wichtige Rolle bei der Regulation des Calcium-Haushalts spielt.

<sup>15</sup> Zum besseren Verständnis wird die Farbcodierung der einzelnen Untereinheiten aus Abbildung 11 verwendet.

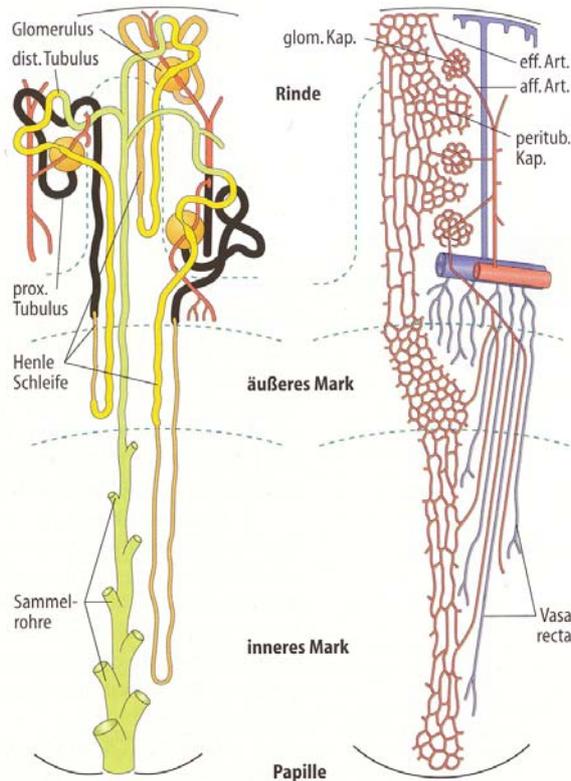


Abbildung 11: Strukturelle Organisation einer Niere unterteilt in Funktionseinheiten (links) und Anordnung der Blutgefäße (rechts) [14]

leicht lösliche Substanzen mit einem Molekulargewicht von  $M \leq 5$  kDa ungehindert filtriert werden, wogegen lipophile und größere Moleküle effektiv zurückgehalten werden. Demzufolge ist der Primärharn hochkonzentriert an Elektrolyten, Harnstoff und Zucker, enthält jedoch so gut wie keine Proteine. Da sowohl das Volumen des Primärharns viel zu hoch ist als auch Substanzen, die der Körper noch benötigt, ebenfalls filtriert werden, erfolgt im Tubulus-System eine Rückresorption bestimmter Stoffe sowie die Feinregulierung der Exkretion in Anpassung an den Bedarf und Zustand des Körpers.

So werden im proximalen Tubulus (schwarz) etwa  $\frac{2}{3}$  der filtrierten Elektrolyte, Zucker und Aminosäuren fast vollständig wieder resorbiert, ebenso Wasser, Chlorid und die Hälfte des Harnstoffs. Organische Substanzen wie Harnsäure und Oxalsäure werden sowohl resorbiert als auch sezerniert. Darüber hinaus werden Xenobiotika und Medikamente zusätzlich zur Ultrafiltration im Glomerulus auch durch Sekretion im proximalen Tubulus ausgeschieden. In Folge der massiven Wasserresorption verringert sich die Osmolarität<sup>16</sup> des Filtrats stark und der osmotische Druck in den Blutgefäßen ist daher größer als in der sich anschließenden Henle-Schleife. Dies führt im dünnen Teil (orange) zu einer weiteren Rückresorption von Wasser und Aufkonzentrierung des Filtrats. Der dicke Teil (gelb) ist dagegen impermeabel für Wasser und transportiert vorrangig Natrium aus dem Filtrat zurück in das Nierenmark sowie Harnstoff in das Filtrat, was zu einer weiteren Erniedrigung der Osmolarität führt. Im distalen Tubulus (gelb/grün) werden ebenfalls Natrium, Chlorid und Wasser aus dem Filtrat resorbiert, während Kalium geringfügig sezerniert wird. Die abschließende Feineinstellung findet im Sammelrohr (grün) statt. Über die variable Resorption von Natrium, Chlorid und Wasser sowie die Ausscheidung von Kalium wird so die Menge und Zusammensetzung der Elektrolytsalze im Urin sowie sein Volumen reguliert. Darüber hinaus findet über die Ausscheidung von Protonen, Ammonium, Hydrogencarbonat, Dihydrogenphosphat und Sulfat hier auch die Regulation des Säure-Base-Haushalts statt. Daher sind die meisten Prozesse im Sammelrohr im Gegensatz zu denen in anderen Untereinheiten hormonell geregelt.

<sup>16</sup> Die Osmolarität bezeichnet die Konzentration gelöster Stoffe im Urin (in osmol/kg).

Auf Grund der zahlreichen Rückresorptionsprozesse verringert sich das tägliche Volumen des Filtrats von 180 l Primärharn auf etwa 1,5 l Urin. Dies entspricht einer Ausscheidung von < 1 % des ursprünglich filtrierte Wasser. Demzufolge steigt die Osmolarität von 290 mosmol/kg im Primärharn auf 1200 mosmol/kg im Urin drastisch an. Von den Elektrolyten werden in Bezug auf die Menge im Primärharn letztendlich nur < 1 % Natrium, Chlorid und Calcium, < 5 % Magnesium und etwa 10 % Kalium ausgeschieden. Auch Zucker und Aminosäuren werden fast vollständig wieder resorbiert.

*Zusammensetzung und Eigenschaften menschlichen Urins*

Urin ist das Hauptausscheidungsmedium des Menschen, das für die Elimination wasserlöslicher Stoffwechselprodukte, Elektrolyte und Xenobiotika sorgt. Eine gesunde Person scheidet in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsaufnahme pro Tag etwa 1 – 2 l aus, Frauen dabei meist etwas weniger (1,25 l) als Männer (1,5 l). Da die Nieren die Ausscheidung wie bereits dargestellt an die Bedürfnisse und Belastungen des Körpers individuell anpassen und regulieren, weist Urin im Gegensatz zum Blut folglich keine konstante(n) Zusammensetzung und Eigenschaften auf, sondern diese variieren in relativ großen Bereichen.

Zu den physikalischen Eigenschaften des Urins zählen Farbe, Geruch, Trübung und seine relative Dichte<sup>17</sup> bzw. Osmolarität. Diese sind stark von dem ausgeschiedenen Volumen sowie der chemischen Zusammensetzung abhängig und können bereits erste Indikatoren für die Gesundheit der Nieren oder den Belastungszustand des Körpers sein. Die Farbe einer Urinprobe kann an Hand der Farbtabelle von Armstrong (Abbildung 12, [116, 117]) bestimmt werden und lässt Rückschlüsse auf den Hydratisierungszustand des Körpers zu. Bei ausreichender Flüssigkeitszufuhr ist der Urin hellgelb bis bernsteinfarben (Felder 2 – 4). Bei einer zu hohen Wasserbelastung ist er farblos (Feld 1), bei Flüssigkeitsmangel dagegen dunkler sowie farbintensiver (Felder 5 – 6) und bei einer ausgeprägten Dehydratation nimmt er eine bräunliche Farbe (Felder 7 – 8) an. Andere Färbungen können Indizien auf schwerwiegende Erkrankungen oder Medikamente sein. So kann bei Nierensteinen oder Tumoren Blut im Urin ausgeschieden werden und diesen rötlich bis schwarz färben. Eine braune bis grünlich-schwarze Färbung wird z. B. bei Leberzirrhose oder Hepatitis beobachtet, Antidepressiva und Läusemittel können dagegen grüne bis blaue Färbungen bewirken. Doch auch natürliche Stoffe und Nahrungsmittel wie rote Beete oder Rhabarber können die Urinfarbe verändern.

Frischer Urin ist klar und relativ geruchlos, nach längerem Stehen stellt sich aber auf Grund von Ammoniakbildung der typische Uringeruch ein und schwer lösliche Bestandteile wie Harnsäure setzen sich allmählich ab. Wie die Farbe werden auch Geruch und Trübung durch Erkrankungen, Medikamente

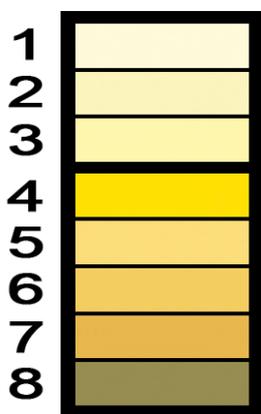


Abbildung 12: Tafel zur Bestimmung der Urinfarbe [116, 117]

<sup>17</sup> Im Gegensatz zur Osmolarität gibt die relative Dichte an, wie viel schwerer oder leichter Urin als das gleiche Volumen Wasser ist, und wird daher auch als das spezifische Gewicht bezeichnet.

und Nahrungsmittel beeinflusst. So ist bei Diabetes ein süßlicher, bei Bakterieninfektion dagegen ein beißender Geruch feststellbar. Auch Spargel und Knoblauch verändern bekanntermaßen den Geruch des Urins. Eine Trübung kann durch die Ausscheidung von Proteinen oder Blutzellen verursacht werden und auf Infektionen oder Nierenschäden hinweisen. Die Dichte bzw. Osmolarität des Urins beträgt 1,015 – 1,025 g/l respektive 800 – 1400 osmol/kg, da die Nieren versuchen, so viele Teilchen wie möglich mit so wenig Wasser wie möglich auszuschleiden. Eine Erniedrigung der beiden Parameter kann durch Diabetes oder einfach übermäßige Flüssigkeitszufuhr begründet sein, eine Erhöhung entsteht z. B. bei Durchfall, Fieber oder Flüssigkeitsmangel.

Wichtige chemische Urinparameter sind der pH-Wert, die anorganische Zusammensetzung, organische Substanzen sowie das eventuelle Auftreten pathologischer Verbindungen. Der pH-Wert liegt natürlicherweise im Bereich pH 4 – 8 und weist im Normalfall einen leicht sauren Wert um pH 6 auf. Der große Schwankungsbereich erklärt sich durch die Nierenfunktion der Aufrechterhaltung des Säure-Base-Haushalts und ist abhängig von der Nahrungsaufnahme. Bei rein pflanzlicher Ernährung weist der Urin einen neutralen bis vereinzelt leicht alkalischen Wert um pH 7,2 auf, wogegen tierische und sehr eiweißreiche Nahrungsmittel zu sauren Werten um pH 4,8 führen. Wie alle anderen physikochemischen Parameter kann auch die Zusammensetzung des Urins sehr stark variieren. Dennoch gibt es für den Urin gesunder Menschen ein allgemeines Grundmuster, das in Abbildung 13 dargestellt ist.

Wie sich bereits aus dem Namen<sup>18</sup> erkennen lässt, besteht Urin wie auch Blutplasma zum Großteil aus Wasser. Die gelösten Bestandteile machen dagegen maximal 10 % aus und lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen: anorganische An- und Kationen (Elektrolyte) sowie organische Substanzen. Von allen Urininhaltsstoffen bildet dabei Harnstoff die mit Abstand größte Fraktion, was aus seiner zentralen Rolle als wasserlösliches Endprodukt des Stickstoffmetabolismus im menschlichen Körper resultiert (siehe Kapitel 3.2). Die nächsthäufigeren Substanzen sind die Elektrolyte Natrium und Chlorid sowie etwas weniger häufig Kalium, Phosphat und Sulfat. Wesentlich niedrigere Konzentrationen weisen die Elektrolyte Magnesium, Calcium, Carbonat sowie Ammonium auf. Von den normalen organischen Urininhaltsstoffen, bilden organische Säuren nach Harnstoff die größte Gruppe, gefolgt von Aminosäuren und Kreatinin, einem weiteren stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukt, das als Marker für die Nierenfunktion (Nieren-Clearance) medizinisch von großer Bedeutung ist. Zucker und Proteine kommen beim gesunden Menschen dagegen (wenn überhaupt dann) nur in Spuren vor. Damit unterscheidet sich Urin in seiner Zusammensetzung sehr deutlich sowohl vom Blutplasma als auch vom Primärharn (Abbildung 14 und Tabelle 6).

Von der Vielzahl organischer Säuren kommen im menschlichen Urin v.a. Citronensäure als zentrales Zwischen- und Endprodukt des Energiestoffwechsels (siehe Kapitel 3.3) sowie Milch-, Harn- und Oxalsäure in signifikanten Mengen vor. Von den Aminosäuren sind alle proteinogenen Aminosäuren im

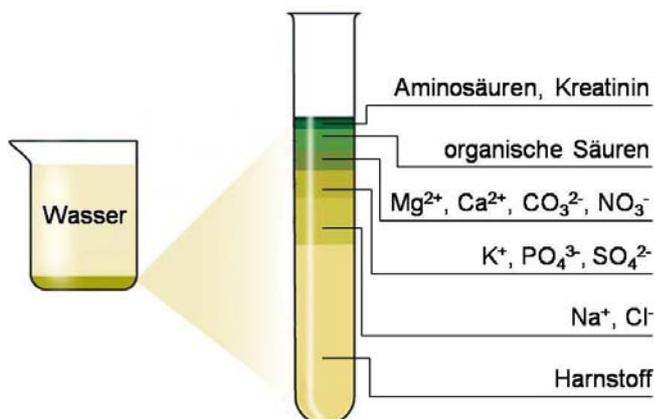


Abbildung 13: schematische Darstellung der Urinzusammensetzung nach [118]

<sup>18</sup> Der Name Urin leitet sich vom lateinischen „urina“ bzw. altgriechischen „ούρον“, was beides Wasser bedeutet, ab.

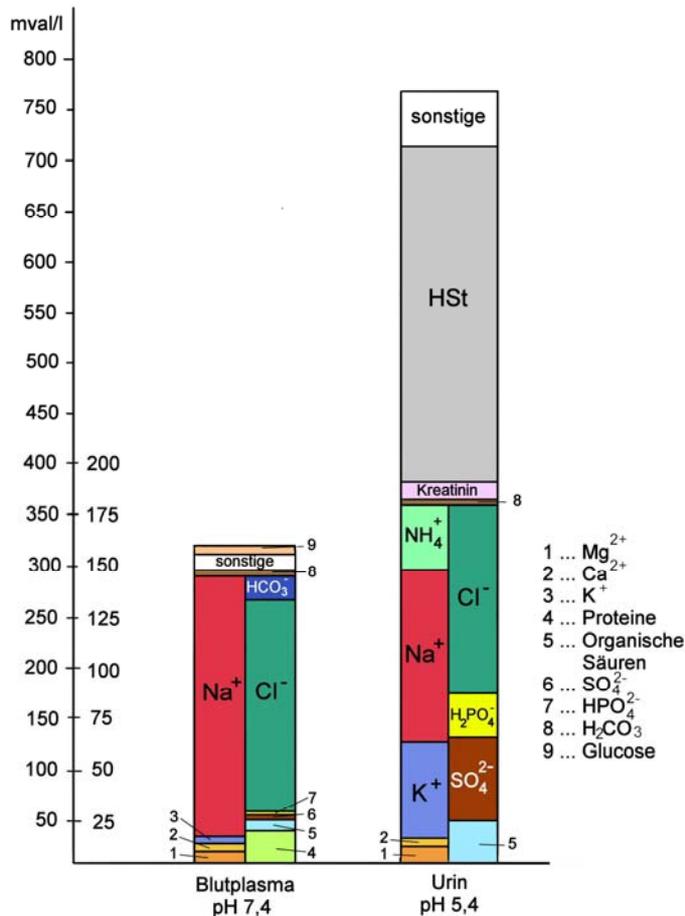


Abbildung 14: Vergleich der Zusammensetzung von Urin und Blutplasma nach [16]

Urin nachweisbar (siehe Kapitel 3.4), es werden aber auch postranslational modifizierte (Methylhistidin, Hydroxyprolin) und nicht proteinogene Aminosäuren (Ornithin, Taurin) ausgeschieden. Eine Zusammenfassung üblicher Konzentrationen der wichtigsten organischen Urininhaltsstoffe findet sich in Tabelle 7. Über die erwähnten Verbindungen hinaus lassen sich im Spurenkonzentrationsbereich noch viele weitere Substanzen finden. Insgesamt sind im Urin damit eine Vielzahl potentieller Liganden (anorganische Ionen sowie carboxylgruppenhaltige organische Stoffe) zur Bindung dreiwertiger Actinide und Lanthanide vorhanden.

Tabelle 6: Vergleich der Zusammensetzung verschiedener Körperflüssigkeiten (alle Angaben in mM)

Substanz	Blutplasma [14]	Primärharn [14]	Urin [14-21, 119-130]
Na <sup>+</sup>	142	144	77 - 234
K <sup>+</sup>	4	4	33 - 87
Ca <sup>2+</sup>	2,5	1,25	3 - 10
Mg <sup>2+</sup>	1,5	0,75	3 - 18
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0	0	9 - 60
Cl <sup>-</sup>	103	114	84 - 253
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	27	30	0 - 25
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2	nicht angegeben	19 - 54
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	nicht angegeben	20 - 87
HSt	4,5	4,5	100 - 500
Glucose	4	4	0 - 1,2
Kreatinin	0,08	0,08	4 - 16
Protein (in mg/l)	80000	10	18 - 51

Tabelle 7: Konzentrationen (in mM) der wichtigsten organischen Urininhaltsstoffe [120, 122, 129-142]

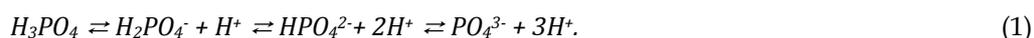
organische Säure	Urin	Aminosäure <sup>a</sup>	Urin
Harnsäure	1,1 – 5,4	Alanin	0,1 – 0,5
Citronensäure	0,5 – 4,0	Asparagin	0,1 – 0,5
Milchsäure	0,5 – 4,0	Glycin	1,0 – 2,0
Kreatin	0,06 – 0,4	Histidin	0,3 – 1,4
Oxalsäure	0,06 – 0,1	Serin	0,2 – 0,6

<sup>a</sup> ... ausgewählte Aminosäuren, die am häufigsten im menschlichen Urin vorkommen

Tritt eine signifikante Veränderung der Urinzusammensetzung auf, ist dies ein Indiz für innere Erkrankungen, insbesondere der Nieren. Pathologische Bestandteile oder Elektrolytgehalte können dabei spezifische Marker für bestimmte Krankheiten sein. So deutet ein messbarer Proteingehalt im Urin auf eine Nierenerkrankung, Fieber oder Schwermetallvergiftung hin. Je höher dabei der Eiweißgehalt im Urin ist, desto stärker ist die Schädigung der Organe. Erhöhte Glucosegehalte und die Ausscheidung anderer Zucker treten z. B. bei Diabetes durch einen erhöhten Blutzuckerspiegel und eine verminderte Rückresorptionskapazität der Niere auf. Eine verstärkte Ausscheidung von Ketonkörpern kann ebenfalls durch Diabetes, jedoch auch durch Hungerzustände oder chronisches Erbrechen verursacht werden. Darüber hinaus kann es durch eine zu hohe Konzentration bestimmter Stoffe wie Oxal- und Harnsäure, Cystein, Magnesium, Phosphat und/oder Calcium sowohl im Harnleiter und der Blase als auch bereits in den Nieren zu einer Auskristallisation und Steinbildung kommen. Das Vorhandensein von Nitrit im Urin deutet wiederum auf einen bakteriellen Harnwegsinfekt hin. Doch nicht nur Erkrankungen der Nieren und des Harnsystems bewirken veränderte Urinparameter, auch pathologische Zustände der Galle und der Leber (u. a. Gallensteine, Entzündungen oder Leberzirrhosen) sind durch erhöhte Gehalte an Urobilinogen und Bilirubin im Urin erkennbar.

### 2.3 Speziationsbestimmung von Metallen

Unter Speziation versteht man die chemische Bindungsform eines Elements in seinen Verbindungen. Diese kann von vielerlei Faktoren beeinflusst werden und ihrerseits vielfältige Auswirkungen für das bio-, geo- und chemische Verhalten haben. Daher stehen i. d. R. auch mehrere chemische Bindungsformen eines Elements miteinander im Gleichgewicht. Ein einfaches Modell ist das Dissoziationsgleichgewicht einer Säure, z. B. Phosphorsäure:



Das Element Phosphor weist in der Verbindung Phosphorsäure vier verschiedene Bindungsformen auf, folglich stehen vier Spezies miteinander im Gleichgewicht. Ein weiteres Beispiel ist die Oxidationsstufe eines Elements. So kann z. B. Uran wie bereits erwähnt in den OS +3 bis +6 vorkommen (siehe Kapitel 2.1, Tabelle 2), folglich existieren in dieser Hinsicht vier verschiedene Uranspezies.

Faktoren, die die Speziation eines Elements beeinflussen können, sind i) physikalische Parameter wie pH-Wert, Konzentration, Druck, Temperatur und Ionenstärke, ii) chemische Parameter wie Komplex- und Sorptionspartner oder Kolloidbildner sowie iii) physikochemische Parameter wie Redoxpotential, Oxidationsstufe und Löslichkeit. Zu den Faktoren, die ihrerseits von der Speziation eines Elements beeinflusst werden bzw. von ihr abhängig sind, zählen i) physikochemische Eigenschaften wie Ladung, Aggregatzustand, Oxidationsstufe und Löslichkeit, ii) chemische Eigenschaften wie Reaktivität, Komplexbildung, Sorption und Kolloidbildung sowie iii) biochemische Eigenschaften wie Toxizität, Bioverfügbarkeit und Mobilisierung/Immobilisierung. Eine eindeutige Trennung zwischen Einflussfaktoren und Auswirkungen der Speziation eines Elements ist allerdings nicht möglich, da einige Parameter wie z. B. die Oxidationsstufe beides sein können. Beispiele für diese komplexen Zusammenhänge wurden bereits in Kapitel 2.1 bezogen auf die Speziation von An(III) und Ln(III) sowie in Kapitel 2.2 für Chrom, Quecksilber und Uran genannt.

Tabelle 8: Auswahl von Möglichkeiten zur Bestimmung/Detektion der Speziation eines Elements [143]

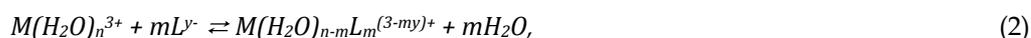
Methoden	Untersuchung der/des ...	Ermittlung der ...
UV/vis und Lumineszenzspektroskopie	Übergänge zwischen elektronischen Zuständen	Komplexbildungskonstante (teilweise Struktur)
Schwingungsspektroskopie	Übergänge zwischen Schwingungszuständen einzelner Atomgruppen	Struktur einzelner Atomgruppen, Änderung durch Komplexbildung
Potentiometrie	Änderung der elektromotorischen Kraft	Komplexbildungskonstante, Summenformel
NMR-Spektroskopie	Umgebung einzelner Atome	Strukturformel
EXAFS-Spektroskopie	Absorption von Röntgenstrahlung	Art, Anzahl und Entfernung von Nachbaratomen
Massenspektrometrie	Verhältnisses von Masse zu Ladung	Summenformel (teilweise Struktur)

Die Auftragung der chemischen Bindungsform eines Elements in Abhängigkeit von einem Einflussfaktor (meist pH-Wert oder Konzentration) nennt man Speziationsdiagramm. Die Speziationsdiagramme von in Wasser gelöstem Cm(III) und Eu(III) sind in Kapitel 3.1, Abbildung 26 in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Sie zeigen, dass es sich bei beiden Elementen um einfache Systeme handelt, da unter Inertgasatmosphäre wie bereits erwähnt nur vier bis fünf Spezies (unkomplexiertes Metall + drei bzw. vier einfache Hydroxide) vorliegen.

Zur Speziationsbestimmung von Elementen kommen eine Vielzahl von Methoden zur Anwendung, wobei meist erst die Kombination mehrerer Verfahren sichere Aussagen ermöglicht. Eine Auswahl zur Detektion unterschiedlicher Elementspezies ist in Tabelle 8 zusammengefasst. Neben Strukturuntersuchungen ist auch die Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante zweier Spezies von grundlegendem Interesse. So lässt sich bei Kenntnis der relevanten physikochemischen Parameter und der Gleichgewichtskonstanten aller benötigten Reaktionen die Speziation eines Elements in einem bestimmten System oder in Abhängigkeit eines bestimmten Parameters berechnen bzw. vorhersagen.

### 2.3.1 Thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten und Komplextypen

In wässriger Lösung liegen dreiwertige Actinide und Lanthanide selten als freie Metallionen (M) sondern vielmehr als Aqua-Ionen, d. h. umgeben von einer Hydrathülle, vor. Die Bildung eines Komplexes (ML) mit einem Liganden (L) ist demnach eine Gleichgewichtsreaktion nach dem Schema der Ligandenaustauschreaktion



auf die das Massenwirkungsgesetz (MWG) angewendet werden kann. Dabei wird für die Komplexstabilitätskonstante ( $K^*$ ) das Gleichgewicht entsprechend der Komplexbildung und für die Komplexdissoziationskonstante entsprechend des Komplexzerfalls aufgestellt. Für Gl. (2) lautet das MWG:

$$K^* = \frac{[M(H_2O)_{n-m}L_m^{(3-my)+}] \cdot [H_2O]^m}{[M(H_2O)_n^{3+}] \cdot [L^y]^m}. \quad (3)$$

Da sich die Wasserkonzentration in der Lösung dadurch kaum verändert, wird die Hydrathülle der Metallionen der Einfachheit halber vernachlässigt, ebenso die Ladung der beteiligten Ionen. Das MWG vereinfacht sich somit zu:

$$K^* = \frac{[ML_m]}{[M] \cdot [L]^m} \quad \text{bzw.} \quad \log K^* = \log[ML_m] - \log[M] - m \log[L]. \quad (4)$$

Wird mehr als ein Ligand gebunden, unterscheidet man zwischen der Stufenbildungskonstante ( $K^*$ ), die die einzelnen, aufeinander aufbauenden Reaktionen beschreibt, und der Bruttobildungskonstante ( $\beta^*$ ), die die Gesamtreaktion beschreibt. Beide Konstanten lassen sich über

$$\beta^* = K^*_1 \cdot K^*_2 \cdot K^*_n \quad \text{bzw.} \quad \log \beta^* = \log K^*_1 + \log K^*_2 + \log K^*_n \quad (5)$$

ineinander umrechnen. Der Wert der Stufenbildungskonstante nimmt dabei auf Grund der sterischen Hinderung und gegenseitigen Abstoßung der Elektronenhüllen der Liganden i. d. R. mit jedem weiteren, gebundenen Molekül ab (siehe Kapitel 5.1, Tabelle 35).

Grundsätzlich lassen sich Komplexstabilitätskonstanten mit allen experimentellen Methoden, bei denen man eine bzw. mehrere der reagierenden Spezies quantitativ bestimmen kann, direkt ermitteln. Da die Gesamtkonzentrationen von Metall und Ligand in der Regel bekannt sind, genügt es also entweder die Konzentration freier Metallionen ( $fM$ ) oder freier Liganden ( $fL$ ) zu bestimmen. Die Gleichgewichtskonstante aus Gl. (4) lässt sich dann über

$$[M]_{ges} = [fM] + [ML] = [fM] \cdot (1 + K^*[L]) \quad \text{bzw.} \quad (6)$$

$$[L]_{ges} = [fL] + [ML] = [fL] \cdot (1 + K^*[M]) \quad (7)$$

berechnen. Im Falle der Lumineszenzspektroskopie kann die Konzentration freier Metallionen und Ligandmoleküle aus der Emissionsintensität ( $I$ ) wie folgt berechnet werden:

$$[fM] = [M]_{ges} \cdot I/I_0, \quad (8)$$

$$[ML] = [M]_{ges} - [fM] \quad \text{und} \quad (9)$$

$$[fL] = [L]_{ges} - [ML]. \quad (10)$$

Wird die Lumineszenz des Metalls wie bei U(VI) durch die Komplexbildung mit dem Liganden statisch gelöscht, weil der sich bildende Komplex nicht fluoresziert, entspricht  $I_0$  der Lumineszenzintensität des unkomplexierten Metallions und  $I$  der der Mischung aus freiem Metallion und Komplex. Nimmt die Emission dagegen wie bei Eu(III) durch die Komplexbildung zu, so entspricht  $I_0$  der Lumineszenzintensität des gebildeten Komplexes. Über die so ermittelten Konzentrationen der einzelnen Spezies lässt sich dann die für den jeweiligen pH-Wert gültige Komplexstabilitätskonstante nach Gl. (4) berechnen.

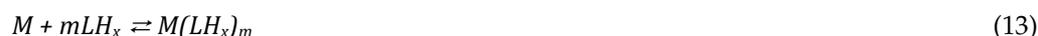
Bei Liganden mit verschiedenen Protonierungsstufen müssen allerdings sowohl der pH-Wert als auch der  $pK_s$ -Wert der protonierten Ligandspezies (LH) berücksichtigt werden. Letztgenannter entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der Säurestärke. Er gilt daher für die Bildung der protonierten Spezies nach der Reaktionsgleichung



und berechnet sich über das MWG zu

$$-K_s = \frac{[LH_x]}{[L] \cdot [H]^x} \quad \text{bzw.} \quad pK_s = \log[LH_x] - \log[L] - x \log[H] = \log[LH_x] - \log[L] + xpH \quad (12)$$

Die pH-unabhängige Gleichgewichtskonstante ( $K$ ) der Komplexreaktion mit einer protonierten Ligandspezies nach der Reaktionsgleichung



wird daher über folgendes MWG berechnet:

$$K = \frac{[M(LH_x)_m]}{[M] \cdot [LH_x]^m} \quad \text{bzw.} \quad \log K = \log[M(LH_x)_m] - \log[M] - m \log[LH_x]. \quad (14)$$

Wird die Gesamtreaktion mit dem vollständig deprotonierten Liganden als Edukt nach der Gleichung



betrachtet, gilt entsprechend das MWG

$$\beta = \frac{[M(LH_x)_m]}{[M] \cdot [L]^m \cdot [H]^{xm}} \quad \text{bzw.} \quad \log \beta = \log[M(LH_x)_m] - \log[M] - m \log[L] + xmpH \quad (16)$$

mit

$$\log \beta = \log K + mpK_s. \quad (17)$$

In der vorliegenden Arbeit werden dabei immer die pH-unabhängigen Komplexbildungskonstanten  $\log K$  (für die direkte Reaktion mit der vorliegenden Protonierungsstufe des Liganden) und  $\log \beta$  (für die Gesamtreaktion aus vollständig deprotonierten Ionen) berechnet.

Faktoren, die die Komplexbildung beeinflussen, können sowohl physikalischer als auch chemischer Natur sein. So haben Temperatur, Ionenstärke und Metall- sowie Ligandkonzentration einen großen Einfluss auf die Komplexbildung, weshalb möglichst nur einer dieser Parameter innerhalb einer Messreihe variiert und die anderen konstant gehalten werden sollte(n). Die Stärke einer Komplexbildung wird auch durch die Art (hart/weich) und Ladung des Metallions sowie die Art der Donoratome (hart/weich) und die Anzahl der Bindungsstellen des Liganden (ein-/mehrzähnig) bestimmt. Nach dem HSAB-Konzept von Pearson sind „hart-hart“- oder „weich-weich“-Komplexe besonders stabile Verbindungen, weshalb An(III) und Ln(III) starke Komplexe mit Liganden, die Sauerstoff oder Halogenide als Donoratome beinhalten, bilden. Je nachdem, in welcher Hydrathülle des Metallions sich der Ligand anlagert, werden zwei verschiedene Komplexotypen unterschieden.

Die Hydratation eines Kations kann mit dem Modell von Burgess beschrieben werden [72, 144]. Hiernach ordnen sich die Wassermoleküle in vier verschiedenen Zonen um das Metallion an (Abbildung 15). Zone A stellt die erste Hydrathülle dar, in der die Wassermoleküle elektrostatisch stark mit dem Kation wechselwirken. Die erweiterte Hydrathülle B enthält Wassermoleküle, die nicht mehr direkt mit dem Metallion interagieren, jedoch noch stark genug von dessen Ladungsfeld beeinflusst werden, während die äußerste Zone D die typische Lösungsmittelstruktur mit Wasserstoffbrückenbindungen repräsentiert. Ein unstrukturierter Übergangsbereich wird durch Zone C dargestellt.

Sowohl Cm(III) als auch Eu(III) liegen daher in wässriger Lösung nicht als freie  $M^{3+}$ -Ionen vor, sondern bilden Aqua-Komplexe nach der Gleichung



wobei die Anzahl der Wassermoleküle ( $n H_2O$ ) in der ersten Hydrathülle (Zone A) der Koordinationszahl der  $M^{3+}$ -Ionen entspricht. Bei beiden Elementen ordnen sich etwa neun Wassermoleküle gleichmäßig um das Metallion an, wodurch sich eine sphärische Symmetrie der Aqua-Ionen ergibt [72, 145, 146]. Die Komplexbildungsreaktion mit einem Liganden verläuft dann nach dem Eigen-Tamm-Mechanismus [27, 147, 148]:



Im ersten Schritt lagert sich der Ligand außerhalb der Zone A an das Metallion an und es besteht keine direkte Wechselwirkung zwischen beiden Ionen. Dieser Komplexotyp wird *outer-sphere*-Komplex genannt und die Koordination des Liganden erfolgt sekundär. Erst im zweiten Schritt erfolgt die Verdrängung von Wassermolekülen aus der ersten Hydrathülle, was eine direkte Wechselwirkung zwischen Metallion und Ligand ermöglicht. Dieser Komplexotyp wird *inner-sphere*-Komplex genannt und weist eine primäre Koordination des Liganden auf. Eine schematische Darstellung beider Typen ist in Abbildung 16 dargestellt.

Die Bildung eines *outer-sphere*-Komplexes ist dabei energetisch günstiger, da die erste Hydrathülle nicht oder nur minimal gestört wird, während bei *inner-sphere*-Komplexen Energie zu deren Dehydratation aufgewendet werden muss. Daher ist eine *outer-sphere*-Komplexbildung meist mit exothermer, eine

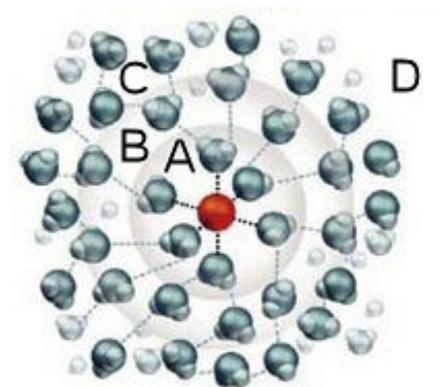


Abbildung 15: Modell der Hydratation eines Metallions ([http://dardel.info/IX/IX\\_Intro.html](http://dardel.info/IX/IX_Intro.html))

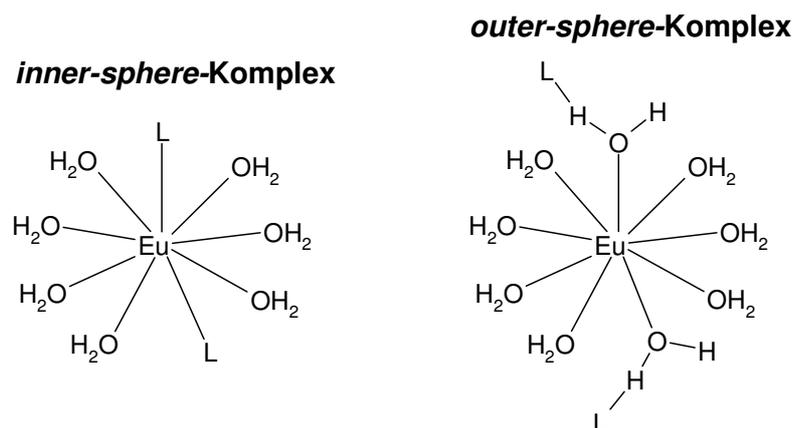


Abbildung 16: schematische Darstellung der beiden Komplextypen

*inner-sphere*-Komplexierung oft mit endothermer Reaktionsenthalpie verbunden [27, 147]. Im Gegensatz dazu ist die Bildung eines *inner-sphere*-Komplexes jedoch entropisch gesehen von Vorteil, da sich die Teilchenanzahl in der Lösung nicht verändert bzw. vergrößert, während sie in *outer-sphere*-Komplexen abnimmt. Daher verhält sich die Entropie entgegengesetzt zur Enthalpie und ist negativ für *outer-sphere*- und positiv für *inner-sphere*-Komplexierungen [27, 147]. Von der Art des Liganden hängt dabei ab, ob die Reaktion bis zum zweiten Schritt voranschreitet oder nur der erste stattfindet. So wurde ein Zusammenhang zwischen  $pK_s$ -Wert und dem gebildeten Komplexotyp gefunden [147]. Schwache Liganden wie Perchlorat, Chlorid, Bromid, Iodid und Thiocyanat bilden demnach vorrangig *outer-sphere*-Komplexe, starke wie Fluorid, Sulfat, Nitrat, Carbonat und Phosphat eher *inner-sphere*-Komplexe. Auch im Falle organischer Liganden werden mit schwachen Säuren wie Trichloracetat vorrangig *outer-sphere*-Komplexe gebildet, mit starken wie Acetat dagegen ausschließlich *inner-sphere*-Komplexe [147, 149]. Darüber hinaus steigt mit zunehmender Ligandkonzentration der Anteil *inner-sphere*-Komplexe und auch die Anzahl gebundener Liganden hat einen Einfluss auf die Art des gebildeten Komplexes [147]. So werden bei entsprechend hohem Überschuss selbst mit dem schwachen Liganden Chlorid *inner-sphere*-Komplexe gebildet [150] und  $\text{Ln}(\text{SCN})_2^+$  weist vorrangig *inner-sphere*-Charakter auf, während  $\text{LnSCN}^{2+}$  eher *outer-sphere*-Charakter hat [147].

Im Allgemeinen ist es jedoch schwierig zwischen beiden Komplextypen zu unterscheiden, da einerseits in Abhängigkeit von den gewählten Parametern beide Komplextypen nebeneinander vorliegen können und andererseits die meisten Methoden nur indirekte Hinweise auf die Komplexstruktur liefern. Die berechneten Komplexstabilitätskonstanten sind daher eine Mischung aus beiden Prozessen<sup>19</sup> [147]:

$$K_{ges} = K_{is} + K_{os} \quad \text{bzw.} \quad \beta_{ges} = \beta_{is} + \beta_{os} \quad (20)$$

Im Falle der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Lumineszenzspektroskopie ist die Unterscheidung zwischen beiden Komplextypen jedoch sehr gut möglich. Da aus Gründen, die im Folgenden noch genannt werden, immer die Stabilitätskonstanten der *inner-sphere*-Komplexierung ( $K_{is}$  bzw.  $\beta_{is}$ ) bestimmt wurden, werden die Indizes daher weggelassen.

### 2.3.2 Speziationsbestimmung mittels Lumineszenzspektroskopie

Bei der Spektroskopie werden die Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung<sup>20</sup> und Materie untersucht. Die Energie ( $E$ ) der Strahlung ist dabei abhängig von ihrer Wellenlänge ( $\lambda$ ) bzw. Frequenz ( $\nu$ ) und wird nach folgender Formel beschrieben:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda, \quad (21)$$

<sup>19</sup> Die Indizes stehen dabei für *inner-sphere*- (is) und *outer-sphere*-Komplexierung (os).

<sup>20</sup> Darüber hinaus gibt es auch spektroskopische Methoden, die die Wechselwirkung mit nicht elektromagnetischer Strahlung (z. B. Schall, Ionen oder Elektronen) untersuchen.

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist. Folglich trägt jede Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie Energie in letztgenannte ein. Dies bewirkt, dass die Elektronen eines Atoms oder Moleküls zwischen verschiedenen energetischen Zuständen, die laut Quantentheorie diskret sind, wechseln können.

Die resultierenden elektronischen Übergänge sind in Abbildung 17 an Hand eines vereinfachten Jablonski-Diagramms dargestellt. Wird ein Elektron durch die Absorption von Lichtquanten (blau) angeregt, nimmt es Energie auf und wird aus dem Grundniveau  $S_0$  in ein höheres Energieniveau  $S_x$  angehoben. Um von dort in den Grundzustand zurückzugelangen, hat das Elektron verschiedene Möglichkeiten, die absorbierte Energie wieder abzugeben (Relaxation). Einerseits kann es sie als Wärme an die Umgebung abgeben, energetisch nahe liegende Schwingungsniveaus anregen (Schwingungsrelaxation<sup>21</sup>), durch Kollision auf andere Moleküle übertragen oder zur Umwandlung in den Triplettzustand (Intersystem Crossing) nutzen. All diesen Prozessen (schwarz) ist gemeinsam, dass sie ohne Emission von Licht, also strahlungslos verlaufen. Andererseits kann die Energie auch unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung abgegeben werden. Hierbei unterscheidet man zwischen Fluoreszenz (rot), die aus dem angeregten Singulettzustand emittiert wird und mit  $10^{-12} - 10^{-7}$  s sehr kurz ist, sowie Phosphoreszenz (grün), die aus dem angeregten Triplettzustand emittiert wird und mit  $10^{-3} - 10$  s länger ist [24]. Welcher dieser zahlreichen Prozesse bei der Relaxation des Elektrons in den Grundzustand auftritt, hängt dabei entscheidend vom energetischen Abstand, d. h. der Energielücke, des angeregten und des Grundzustands des Elektrons ab [151]. Liegen beide Niveaus eng beieinander, erfolgt oft eine effiziente, strahlungslose Relaxation. Ist die Energielücke zwischen beiden Niveaus jedoch groß und kann keine Ankopplung an nahe gelegene Schwingungszustände erfolgen, so ist eine ausschließlich strahlungslose Relaxation nicht mehr möglich und die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt immer auch unter der Aussendung von Licht.

Da in den meisten Fällen eines strahlungsemitternden Übergangs praktisch nicht feststellbar ist, aus welchem angeregten Zustand die Emission erfolgt, und die beiden Prozesse nicht allein nach der Emissionsdauer unterschieden werden können, ist häufig umstritten, ob es sich nun um Fluoreszenz oder Phosphoreszenz handelt. Daher wird in der vorliegenden Arbeit der Oberbegriff der Lumineszenz verwendet, auch wenn die Emission von Cm(III) und Eu(III) in der Literatur vorwiegend als Fluoreszenz bezeichnet wird.

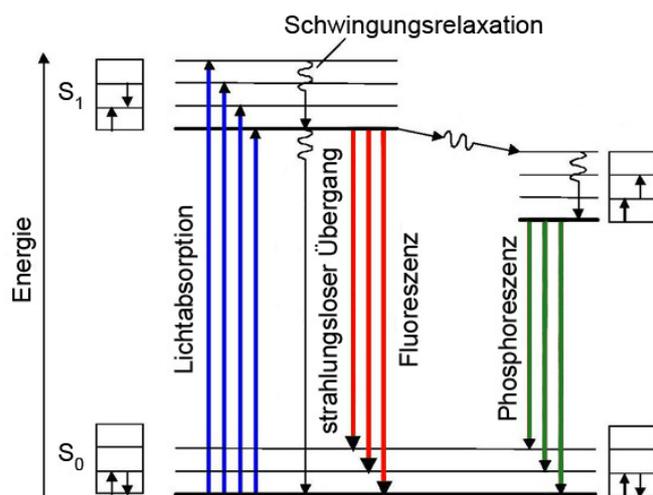


Abbildung 17: vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der elektronischen Übergänge bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie (dicke, waagerechte Linien kennzeichnen elektronische Energieniveaus, dünne Schwingungs- oder Unterniveaus) nach [152]

<sup>21</sup> Zusätzlich können auch Rotations- oder Translationsniveaus angeregt werden. Alle drei Möglichkeiten werden als innere Umwandlung (Internal Conversion) zusammengefasst.

## Lumineszenzspektroskopie von Curium(III) und Europium(III)

Dreiwertige Actinide und Lanthanide weisen auf Grund ihrer Elektronenkonfiguration besondere spektroskopische Eigenschaften auf. Ihre f-Elektronen sind gut von der Umgebung abgeschirmt (siehe Kapitel 2.1), sodass deren elektronische Übergänge vom Ligandenfeld oder dem Lösungsmittel nur wenig beeinflusst werden. Folglich weisen diese Elemente im Gegensatz zu den Übergangsmetallen Spektren mit schmalen Banden auf [50, 52, 57, 153]. Die Absorptionsspektren von Cm(III) und Eu(III) sind in Abbildung 18 dargestellt und jedes Maximum entspricht dabei der Energie, die benötigt wird, um ein Elektron in ein energetisch höheres Niveau anzuheben. Folglich lassen sich einerseits aus dem Absorptionsspektrum eines Elements die elektronischen Energieniveaus, die die Elektronenkonfiguration widerspiegeln, berechnen. Andererseits lässt sich im Umkehrschluss auch aus der Elektronenkonfiguration das Lumineszenzspektrum eines Elements vorhersagen. Grundlegende Arbeiten hierzu stammen u. a. von Judd [154], Ofelt [155] und Carnall et al. [156-161]. Letztere publizierten in zahlreichen Artikeln die berechneten Energieniveaus aller trivalenten Actinide und Lanthanide (Beispiel in Abbildung 19).

Die Grundzustände ergeben sich dabei aus der jeweiligen Elektronenkonfiguration der  $M^{3+}$ -Ionen und werden in Form von Termsymbolen mit  $^{2S+1}L_J$  angegeben. Das Termsymbol von Actiniden und Lanthaniden lässt sich über das Russell-Saunders-Kopplungsschema<sup>22</sup> berechnen und setzt sich aus dem Gesamtbahndrehimpuls ( $L$ ), dem Gesamtspin ( $S$ ) und dem Gesamtdrehimpuls ( $J$ ) zusammen. Die einzelnen Größen werden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$L = \sum l_i \quad (22)$$

$$S = \sum s_i \quad (23)$$

$$J = |L - S| \quad \text{bei weniger als halbbesetzter Schale bzw.} \quad (24)$$

$$J = L + S \quad \text{bei mehr als halbbesetzter Schale.} \quad (25)$$

Für  $\text{Cm}^{3+}$  mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Rn}] 5f^7$  betragen die einzelnen Größen  $L = 0$ ,  $S = 7/2$  und  $J = 7/2$ . Für  $\text{Eu}^{3+}$  mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^6$  gilt analog  $L = 3$ ,  $S = 3$  und  $J = 0$ . Das Termsymbol des jeweiligen Grundzustandes ergibt sich somit zu  $^8S_{7/2}$  für  $\text{Cm}^{3+}$  und  $^7F_0$  für  $\text{Eu}^{3+}$ .

Vergleicht man die Energieniveaudiagramme von Cm(III) und Eu(III), fällt auf, dass der Grundzustand des Actinids entartet, der des Lanthanids jedoch aufgespalten ist (Abbildung 19). Diese Aufspaltung wird durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen verursacht und wird als Multiplizität  $2S + 1$  bezeichnet [35]. Jedes elektronische Energieniveau tritt daher als sogenanntes Multiplett auf. Im Falle von Cm(III) beträgt die Aufspaltung jedoch nur wenige Wellenzahlen [162], sodass der Grundzustand bei Raum-

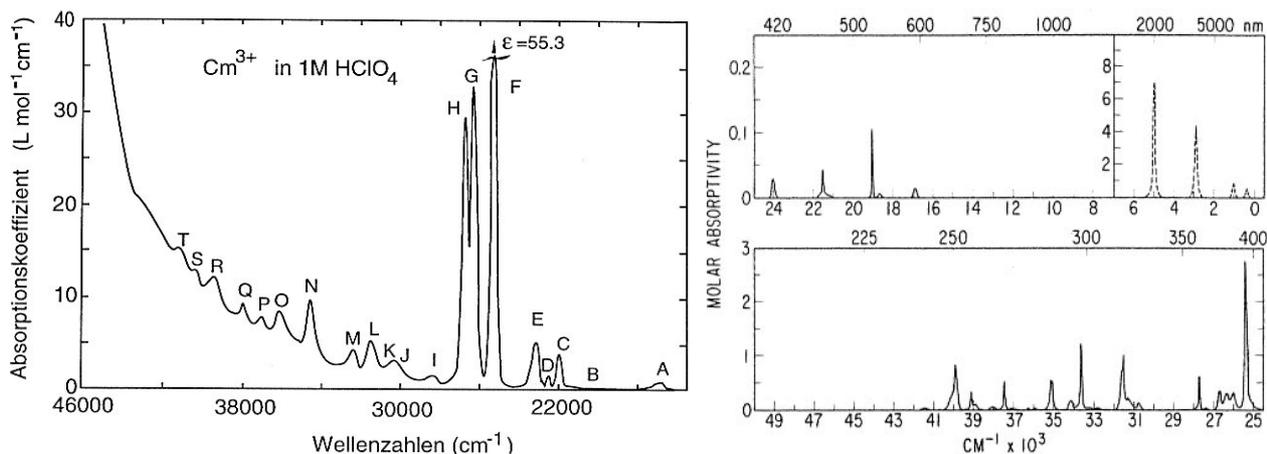


Abbildung 18: Absorptionsspektrum von  $\text{Cm}^{3+}$  (links, [161]) und  $\text{Eu}^{3+}$  (rechts, [156]) jeweils in 1 M  $\text{HClO}_4$

<sup>22</sup> Die Russell-Saunders-Kopplung berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Bahndrehimpulses und dem elektronischen Moment des Spins (Spin-Bahn-Wechselwirkungen). Bei der Berechnung der Termsymbole sind die Hundschen Regeln zu beachten (siehe Gl. (24) und (25)).

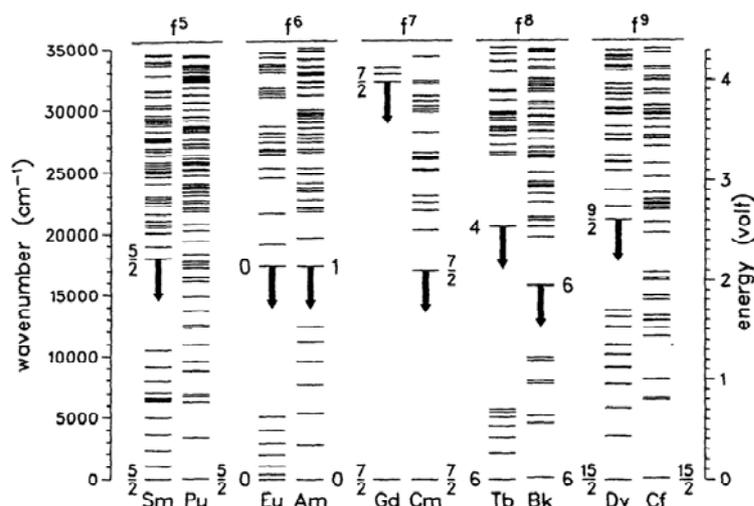


Abbildung 19: Vergleich der Energieniveaus dreiwertiger Actinide und Lanthanide mit analoger f-Elektronenkonfiguration [163]

temperatur praktisch entartet ist. Bei Eu(III) erstreckt sich die Aufspaltung dagegen über mehrere Größenordnungen und analog der Multiplizität  $2S + 1 = 7$  ist der Grundzustand hier ein Multiplett aus sieben Unterniveaus ( ${}^7F_0$  bis  ${}^7F_6$ ). Der angeregte Zustand ist bei beiden Elementen in mehrere Unterniveaus aufgespalten. Durch Wechselwirkungen mit der chemischen Umgebung wird die sphärische Symmetrie der  $M^{3+}$ -Ionen je nach Stärke des Ligandenfeldes mehr oder weniger stark gestört. Dies führt zu einer weiteren Aufspaltung der einzelnen Unterniveaus in sogenannte Stark-Niveaus (Abbildung 20, [35]). Ein Unterniveau kann dabei in maximal  $(2J + 1)$  Stark-Niveaus aufgespalten werden. Die tatsächliche Anzahl ist aber von der resultierenden Symmetrie der Metallionen im Ligandenfeld abhängig. So tritt die maximale Aufspaltung nur in Komplexen mit sehr niedriger Symmetrie auf [35].

Diese Aufspaltung hat auch Auswirkungen auf die Lumineszenzeigenschaften von Cm(III) und Eu(III). Wird ein Elektron in den angeregten Zustand angehoben, kann es sich innerhalb der einzelnen Unterniveaus strahlungslos abregen, bis es das niedrigste erreicht. Von dort ist die Energielücke zum Grundzustand dann so groß, dass eine weitere Relaxation nur unter zusätzlicher Emission von Licht erfolgen kann [151]. Da der Grundzustand bei Eu(III) aber aufgespalten ist, erfolgt die Relaxation des

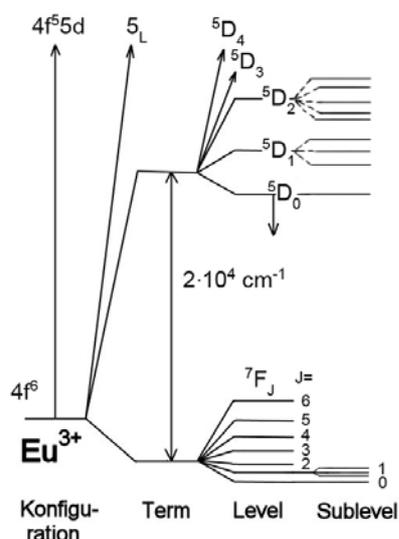


Abbildung 20: partielles Energiediagramm für das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion zur Verdeutlichung der interelektronischen Abstoßung (Term, Energieniveau), Spin-Bahn-Kopplung (Level, Unterniveau) und des Ligandenfeldeffekts (Sublevel, Stark-Niveau) nach [35]

Elektrons in Abhängigkeit von der Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Übergangs in jedes der sieben Unterniveaus. Dies bewirkt einerseits das Auftreten mehrerer Emissionsbanden, andererseits auch eine Verringerung der Lumineszenzintensität (Aufteilung auf alle Unterniveaus) gegenüber Cm(III). Das Spektrum des Actinids weist im Gegensatz dazu nur eine einzelne Emissionsbande und eine höhere Lumineszenzintensität auf. Abbildung 21 stellt diesen Zusammenhang für die in der vorliegenden Arbeit verwendete Anregung mit Laserlicht der Wellenlänge 395 nm noch einmal anschaulich dar.

Betrachtet man die Absorptionsspektren, so liegen die Maxima immer bei niedrigerer Wellenlänge als die der Lumineszenzspektren (vergleiche Abbildung 18 und Abbildung 21). Da die Anregung mit 395 nm in einen höheren angeregten Zustand ( ${}^6J_{11/2}$  bei  $\text{Cm}^{3+}$  bzw.  ${}^5L_6$  bei  $\text{Eu}^{3+}$ ) erfolgt, kommt es folglich zuerst zur strahlungslosen Relaxation der Elektronen bis in das niedrigste angeregte Energieniveau ( ${}^6D_{7/2}$  bei  $\text{Cm}^{3+}$  bzw.  ${}^5D_0$  bei  $\text{Eu}^{3+}$ ). Diese Prozesse sind ursächlich für den „Energieverlust“ und bewirken, dass das emittierte Licht nach Gl. (21) immer eine höhere Wellenlänge aufweist als das absorbierte. Dieses Phänomen wird auch als Stokes-Shift bezeichnet und tritt demzufolge immer dann auf, wenn die Anhebung des Elektrons nicht direkt in den niedrigsten angeregten Zustand erfolgt.

Da es sich bei den meisten Übergängen innerhalb der f-Schale vornehmlich um elektrische Dipolübergänge (ED) handelt [164, 165], gelten folgende Auswahlregeln: i)  $\Delta J = 0, \pm 1$  mit  $0 \leftrightarrow 0$ , ii)  $\Delta l = \pm 1$ , iii)  $\Delta L = 0, \pm 1$  mit  $0 \leftrightarrow 0$  und iv)  $\Delta S = 0$  [12, 35, 158]. Formell gesehen, sind damit auf Grund von ii) alle f-f-Übergänge paritäts- bzw. symmetrieverboten (Laporte-Regel). Wechselwirkungen mit dem Feld des Liganden oder des Lösungsmittels, die zur Mischung mit höher liegenden Energieniveaus entgegengesetzter Parität führen und damit das Verbot aufweichen, bewirken jedoch, dass diese Übergänge dennoch beobachtbar sind [12, 35, 52, 158, 164]. Folglich werden ED vom Ligandenfeld beeinflusst, was in detektierbaren Veränderungen dieser Lumineszenzbanden resultiert. Dennoch sind die Übergangswahrscheinlichkeiten sehr gering, was zu sehr kleinen Extinktionskoeffizienten und Absorptionsspektren geringer Intensität führt [156, 164, 166]. Nur ein kleiner Anteil der f-f-Übergänge sind magnetische Dipolübergänge (MD), die paritätserlaubt sind und für die folgende Auswahlregeln gelten: i)  $\Delta J = 0$  mit  $0 \leftrightarrow 0$ , ii)  $\Delta l = 0$ , iii)  $\Delta L = 0$  mit  $0 \leftrightarrow 0$  und iv)  $\Delta S = 0$  [12, 35, 156, 165]. Im Gegensatz zu den ED werden die MD nicht oder nur sehr wenig von der chemischen Umgebung beeinflusst und die resultierenden Banden weisen kaum Veränderungen durch Liganden auf. Sie eignen sich daher sehr gut zur Normierung eines Spektrums [35].

Bei Cm(III) handelt es sich bei dem einzig möglich f-f-Übergang aus dem  ${}^6D_{7/2}$ -Niveau um einen ED, der folglich vom Ligandenfeld beeinflusst wird. Im Falle von Eu(III) sind von den sieben möglichen Lumineszenzübergängen aus dem  ${}^5D_0$ -Niveau sechs ED und nur einer ein MD (Tabelle 9). Im in dieser Arbeit untersuchten Wellenlängenbereich 570 - 640 nm treten nur die ED  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  und  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

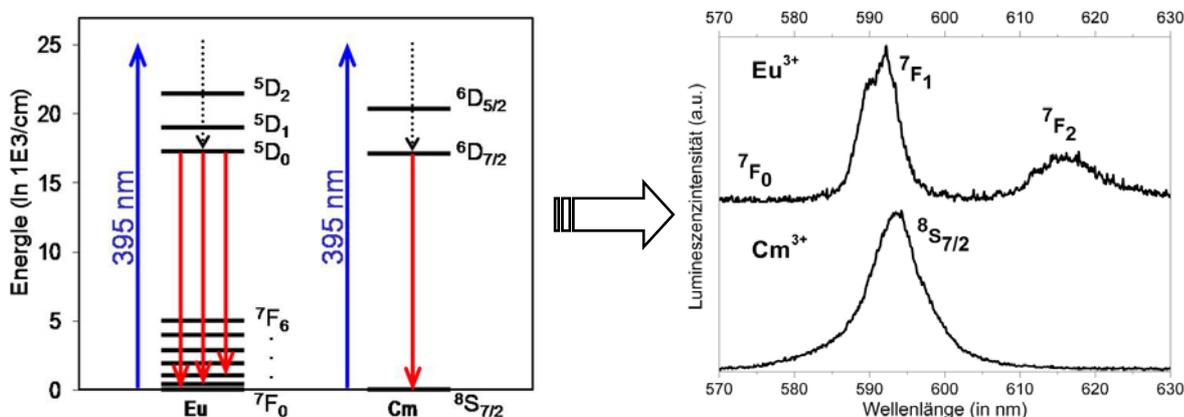


Abbildung 21: Energieniveaudiagramme von  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  (nach [160, 161]); blau = Absorption, schwarz = strahlungslose Relaxation, rot = Lumineszenz) sowie beispielhaft die resultierenden Lumineszenzspektren der  $\text{M}^{3+}$ -Aqua-Ionen im Bereich 570 - 640 nm bei Anregung mit 395 nm

Tabelle 9: Eigenschaften der lumineszierenden  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -Übergänge von Eu(III) in wässriger Lösung (nach [5, 26])

Grundzustand	Dipolcharakter	$\lambda$ (in nm)	Intensität <sup>a</sup>	
${}^7F_0$	ED	577 - 581	vw	entartet und Laporte-verboten $\rightarrow$ in symmetrischen Systemen abwesend, tritt aber bei Symmetrieverzerrung durch Beimischung von anderen Konfigurationen auf
${}^7F_1$	MD	585 - 600	s	paritätserlaubt und größtenteils unabhängig von der chemischen Umgebung
${}^7F_2$	ED	610 - 625	w - vs	<i>hypersensitiv</i> für Änderungen der chemischen Umgebung (in hoch symmetrischen Systemen abwesend)
${}^7F_3$	ED	640 - 655	vw	Laporte-verboten (durch Beimischung anderer Konfigurationen MD-Charakter)
${}^7F_4$	ED	680 - 710	m - s	sensitiv für die chemische Umgebung
${}^7F_5$	ED	740 - 770	vw	Laporte-verboten, selten beobachtet
${}^7F_6$	ED	810 - 840	vw	selten gemessen

<sup>a</sup> ... vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark

sowie der MD  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  auf. Der Übergang in den Grundzustand  ${}^7F_0$  ist dabei im  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ion nicht zu beobachten (Abbildung 21), da hier das Laporte-Verbot in besonderem Maße zutrifft (ED mit Übergang  $J = 0 \leftrightarrow 0$ ). Dieses kann nur durch starke Ligandenfeldeffekte und eine Verzerrung der Symmetrie aufgehoben werden. Demnach ist diese Emissionsbande ein guter Indikator für die Symmetrie einer Eu(III)-Verbindung. Da das  ${}^7F_0$ -Niveau durch das Ligandenfeld auch nicht weiter aufgespalten werden kann, gibt diese Bande außerdem Auskunft über die Anzahl unterschiedlicher Eu(III)-Spezies in einer Lösung [156, 165, 167]. Der zweite ED in den  ${}^7F_2$ -Grundzustand wird in der Literatur häufig als *hypersensitiver* Übergang bezeichnet [12, 35, 153, 156, 165, 167], da er auf Veränderungen der chemischen Umgebung des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions besonders stark reagiert und die entsprechende Emissionsbande im Spektrum die deutlichsten Veränderungen aufweist. *Hypersensitive* Übergänge sind auch bei Pr(III) und Nd(III) bekannt und folgen den Auswahlregeln eines elektrischen Quadrupols ( $\Delta J = \leq \pm 2$  sowie  $\Delta L = \leq \pm 2$ ), allerdings sind die Ursachen für ihre besondere Empfindlichkeit bislang noch umstritten [35, 156, 167].

Auf Grund aller genannten Faktoren kann die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit einem Liganden zu folgenden Veränderungen im Lumineszenzspektrum der Metallionen führen: i) Verschiebung der Emissionswellenlänge(n) auf Grund von Anhebung oder Absenkung des niedrigsten Angeregten Zustandes durch das Ligandenfeld, ii) Aufspaltung des Grundzustand-Multipletts auf Grund erniedrigter Symmetrie durch das Ligandenfeld (nur bei Eu(III), da das Grundniveau von Cm(III) praktisch entartet ist), iii) Veränderung der Lumineszenzintensität auf Grund erhöhter Übergangswahrscheinlichkeiten. Bei Eu(III) können darüber hinaus auch das Auftreten des  ${}^7F_0$ -Übergangs<sup>23</sup> und die signifikante Intensitätszunahme speziell der Emissionsbande des  ${}^7F_2$ -Übergangs durch das Ligandenfeld ausgelöste Effekte sein. Da der  ${}^7F_1$ -Übergang wie bereits erwähnt theoretisch davon unbeeinflusst ist, wird zusätzlich auch das Intensitätsverhältnis dieser beiden Übergänge ( $I_1 : I_2$ , berechnet über die Flächeninhalte der entsprechenden Lumineszenzbanden, siehe Kapitel 6.5) betrachtet.

#### Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Eine besondere Form der Lumineszenzspektroskopie ist die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie, mit der es möglich ist, auch Prozesse mit einer Emissionsdauer von Mikro- bis Nanose-

<sup>23</sup> Da der lumineszenzemittierende Zustand immer das  ${}^5D_0$ -Niveau des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions ist, wird in dieser Arbeit nur der Grundzustand des jeweiligen Übergangs angegeben.

kunden, mit speziellen Energiequellen sogar von Piko- bis Femtosekunden verfolgen zu können. Die Anregung der Elektronen erfolgt bei dieser Methode mit einem Laser<sup>24</sup>, der entweder Licht einer bestimmten Wellenlänge emittiert oder frei durchstimmbaar ist. Vorteile gegenüber klassischen Lichtquellen sind dabei die Monochromasie des Lichts, die Parallelität der Strahlung, die für die schmale Bandbreite des Laserlichtes sorgt, sowie die große Kohärenzlänge.

Der größte Vorteil der TRLFS ist aber die Möglichkeit, die Abnahme der Lumineszenz mit hoher zeitlicher Auflösung detektieren zu können. Analog einem radiochemischen Zerfall nimmt die Emissionsintensität ( $I$ ) nach folgender Gleichung mit der Zeit ( $t$ ) ab:

$$I(t) = \sum_i I_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (26)$$

Die Zeit, nach der die Intensität auf  $I_0/e$  abgeklungen ist, wird Lumineszenzlebensdauer ( $\tau$ ) genannt. Da Fluoreszenzemission wie bereits erwähnt sehr kurzlebig ist ( $10^{-12}$  –  $10^{-7}$  s), kann das Abklingen aus technischen Gründen noch nicht in einem Messschritt verfolgt werden. Daher wird die Probe immer wieder neu angeregt und das Emissionssignal in größer werdenden Zeitabständen detektiert (zunehmende Verzögerung der Messung). Abbildung 22 verdeutlicht das Messprinzip noch einmal anschaulich.

Der Lumineszenzprozess wird jedoch wie bereits erwähnt immer auch von strahlungslosen Relaxationsprozessen begleitet, was zu sogenannten Quench-Effekten, d. h. zur Löschung oder Verminderung der Emission führt. Hauptursache dieses Quenchens ist die Kopplung der angeregten Zustände des solvatisierten Metallions an Schwingungsniveaus des Lösungsmittels. Abbildung 23 verdeutlicht diesen Effekt am Beispiel von Eu(III) in  $H_2O$  und  $D_2O$ . Experimentelle Studien zeigten, dass normales Wasser einen wesentlich größeren Quench-Effekt aufweist als deuteriertes. Ursächlich hierfür ist die hohe Schwingungsenergie der OH-Oszillatoren von Wassermolekülen ( $\nu_{OH} = 3405 \text{ cm}^{-1}$ ), die dadurch in der Lage sind, bereits mit der dritten Oberschwingung elektronische Energie aus dem niedrigsten angeregten Zustand von Eu(III) zu übernehmen [52, 156, 168]. Dies führt zur effektiven strahlungslosen Relaxation und einer Verkürzung der Lumineszenzlebensdauer. Wird dagegen deuteriertes Wasser als Lösungsmittel verwendet, erfolgt die Energieabgabe an die OD-Oszillatoren, welche aber eine wesentlich geringere Schwingungsenergie ( $\nu_{OD} = 2520 \text{ cm}^{-1}$ ) aufweisen [52, 156]. Daher sind für eine Übertragung der Energie aus dem niedrigsten angeregten Zustand höhere Oberschwingungen notwendig als bei normalem Wasser und die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Relaxation nimmt ab [52, 149, 156]. Folglich ist die Lumineszenzlebensdauer in  $D_2O$  wesentlich länger als in  $H_2O$ . Darüber hinaus führt eine *inner-sphere*-Komplexierung der Metallionen demzufolge ebenfalls zu einer Verlängerung der Emissionslebensdauer, da durch den Liganden Wassermoleküle aus der ersten Hydratationssphäre verdrängt werden und damit

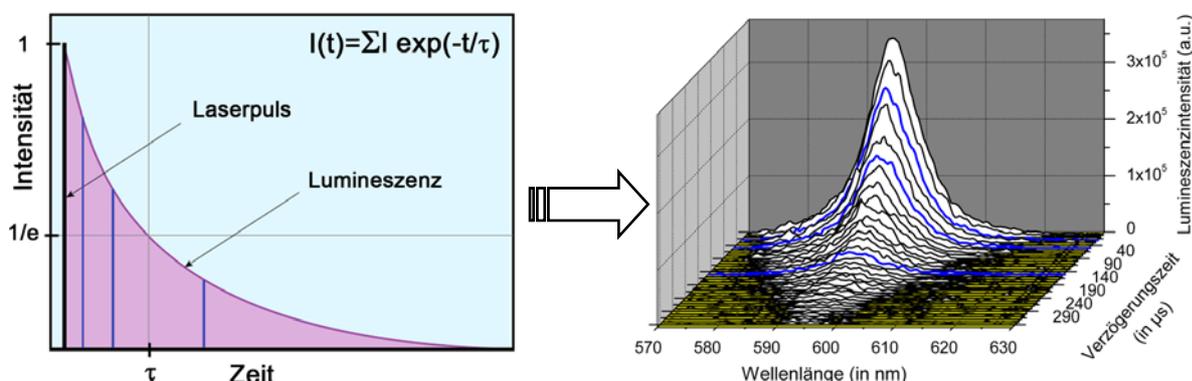


Abbildung 22: Prinzip einer zeitaufgelösten Lumineszenzmessung ([www.iss.com/resources/tech1/index.html](http://www.iss.com/resources/tech1/index.html)) und beispielhaft ein resultierendes Spektrum

<sup>24</sup> Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation; je nach Art der Signalform unterscheidet man zwischen Dauerstrichlasern (continuous wave laser) und gepulsten Lasern sowie nach der Art des aktiven Mediums z. B. zwischen Festkörper-, Gas- und Farbstofflasern

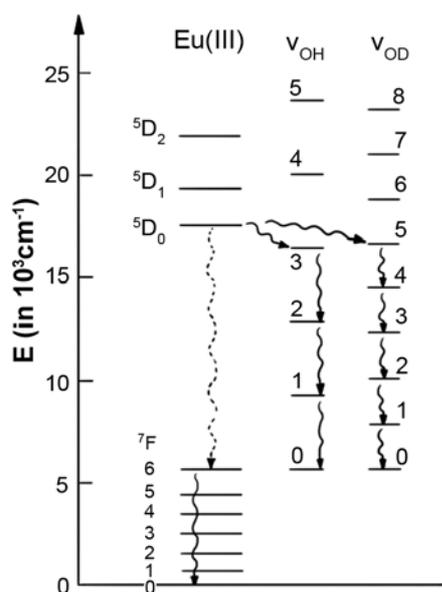


Abbildung 23: Prinzip des Quencheffektes (strahlungslose Relaxation) bei Eu(III) in H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O nach [51]

weniger OH-Oszillatoren zur strahlungslosen Relaxation zur Verfügung stehen. Die Lumineszenzlebensdauer ist damit ein weiterer, wichtiger spektroskopischer Parameter, der sich in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung der M<sup>3+</sup>-Ionen verändern kann.

Auf Grund des beschriebenen Zusammenhangs ist es bei dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden daher möglich, aus der Lumineszenzlebensdauer die Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des M<sup>3+</sup>-Ions zu berechnen. Durch Messungen solvatisierter An(III)- und Ln(III)-Komplexe in D<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O wurde die lineare Abhängigkeit der Lumineszenzlebensdauer von der Anzahl der Wassermoleküle nach folgender Gleichung [169, 170]

$$1/\tau = 1/\tau_{D2O} + 1/\tau_{H2O} \cdot n \quad (27)$$

entdeckt. Auf dieser Grundlage wurden verschiedene empirische Gleichungen für unterschiedliche An(III) und Ln(III) postuliert [167, 169-174]. In der vorliegenden Arbeit wurden zur Berechnung der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) und Eu(III) die Gleichungen von Kimura et al. [171, 173, 174] verwendet. Diese lauten:

$$n H_2O \pm 0,5 = 0,65/\tau - 0,88 \quad \text{für Cm(III) und} \quad (28)$$

$$n H_2O \pm 0,5 = 1,07/\tau - 0,62 \quad \text{für Eu(III),} \quad (29)$$

wobei die Lumineszenzlebensdauer in ms eingesetzt werden muss.

Der prinzipielle Aufbau eines TRLFS-Systems beinhaltet neben dem Laser (Aufbau siehe Anhang I) als Anregungsquelle ein sogenanntes OPO<sup>25</sup>-System, einen Delay Generator, einen Spektrographen und eine ICCD<sup>26</sup>-Kamera (Abbildung 24). Im OPO-System (Aufbau siehe Anhang II) sind mehrere Spiegel und optische Kristalle enthalten, die den Laserstrahl modulieren, die richtige Wellenlänge einstellen und ihn auf die Probe lenken. Der Delay Generator steuert die zeitliche Verzögerung der Messung relativ zur Anregung und ermöglicht damit die Aufnahme zeitaufgelöster Lumineszenzspektren. Der Spektrograph zerlegt das emittierte Licht der Probe, das zur Vermeidung von Störungen durch das Laserlicht 90 ° versetzt zur Anregung aufgenommen wird, in seine spektralen Bestandteile und die Kamera detektiert diese dann. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete TRLFS-System (Abbildung 25, Details siehe Kapitel 6.2) wurde dabei speziell für die lumineszenzspektroskopische Untersuchung von Cm(III) und Eu(III) eingerichtet.

<sup>25</sup> Optisch Parametrischer Oszillator (optisch nicht-linearer Kristall in einem optischen Resonator)

<sup>26</sup> Intensified Charge-Coupled Device (lichtempfindlicher Sensor zur Signalerhöhung)

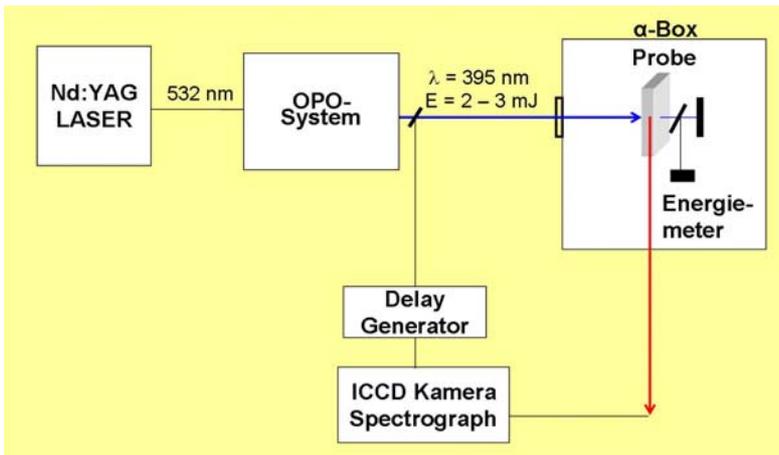


Abbildung 24: schematischer Aufbau des verwendeten TRLFS-Systems



Abbildung 25: Fotos des Cm(III)/Eu(III)-TRLFS-Systems am Institut für Radiochemie des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf (oben: apparative Anordnung; Mitte: Strahlengang (links) und Messplatz in der  $\alpha$ -Box (rechts); unten: Küvette mit lumineszierender Cm(III)-Lösung (nicht farbgetreu))

### 3 Komplexbildung von Curium(III) und Europium(III) mit organischen Modellliganden

Um die Speziation dreiwertiger Actinide und Lanthanide in Biofluiden spektroskopisch bestimmen zu können, müssen zuvor ihre chemischen Reaktionen mit einzelnen Liganden sowie die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften und Parameter der Modellverbindungen bekannt sein oder noch untersucht werden. Bezüglich urinrelevanter Liganden finden sich sowohl für Cm(III) als auch Eu(III) zahlreiche Veröffentlichungen zur Komplexbildung mit anorganischen Anionen [150, 175-189]. Demgegenüber ist die Komplexbildung mit organischen Urinliganden bisher wenig oder nur unter biologisch kaum relevanten Bedingungen untersucht. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit das Komplexbildungsverhalten von Cm(III) und Eu(III) mit ausgewählten, urinrelevanten organischen Modellliganden bestimmt. Im Folgenden werden diese Untersuchungen eingehend behandelt und mit bereits bekannten Literaturdaten verglichen. Die Diskussion der vorgestellten Ergebnisse erfolgt dann in Kapitel 5. Zum besseren Verständnis der TRLFS-Daten wird einleitend auf das Verhalten und die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften beider Schwermetallionen in Wasser eingegangen.

#### 3.1 Lumineszenzspektroskopische Eigenschaften von Curium(III) und Europium(III) in Wasser

Die gelöste Speziation von Cm(III) und Eu(III) in Wasser ist in Abbildung 26 dargestellt. Sowohl unter Inertbedingungen als auch an Luft liegen beide Elemente bis pH 6 vollständig als  $M^{3+}$ -Aqua-Ionen vor. Bei höheren pH-Werten werden unter Inertbedingungen bis zu vier M(III)-Hydroxide gebildet. An Luft wird die Hydrolyse der Schwermetallionen durch ihre Komplexbildung mit gelöstem Kohlendioxid zurückgedrängt und es treten verschiedene Carbonat-Spezies auf. Darüber hinaus können beide Elemente sowohl unter Inertbedingungen als auch an Luft schwer lösliche Feststoffe (amorphes  $M(OH)_3$ ,  $M_2(CO)_3$  und/oder  $MOHCO_3$ ) bilden.

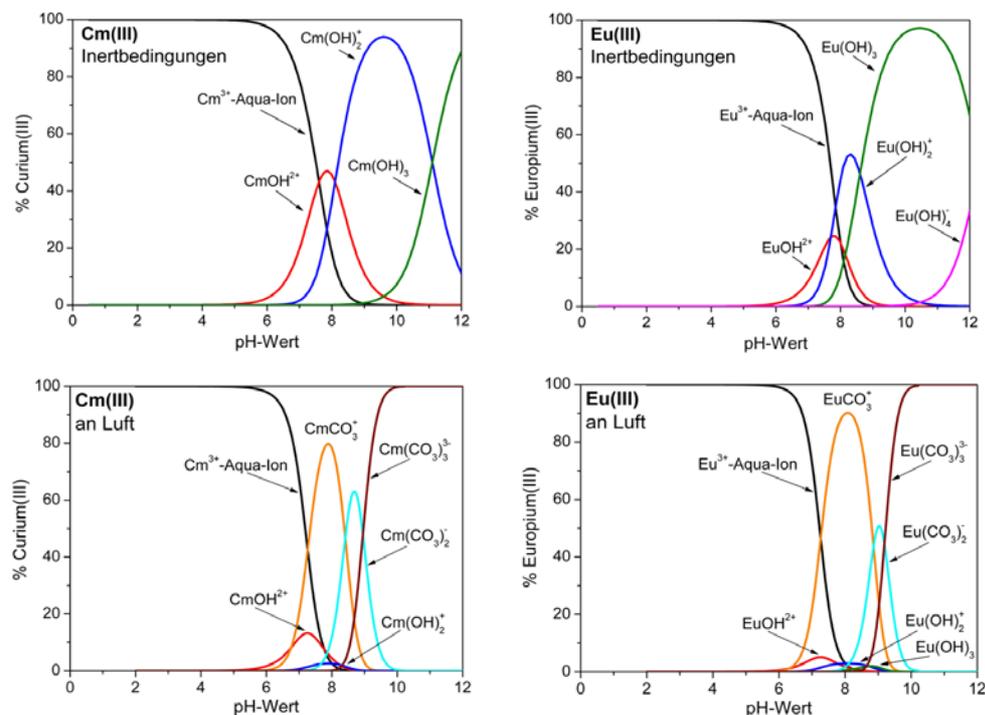


Abbildung 26: Speziationsdiagramm von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) (links) und  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) (rechts) in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen (oben) und an Luft (unten); Berechnung mittels EQ3 [190] mit den Konstanten aus Kapitel 6.5, Tabelle 39 und Kapitel 5.1, Tabelle 37

Das Lumineszenzspektrum des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions ist auf Grund des praktisch entarteten Grundzustands (siehe Kapitel 2.3.2) durch eine einzelne Emissionsbande bei 593 – 594 nm mit einer Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum Height; FWHM) von 6 – 8 nm charakterisiert und die Lumineszenzlebensdauer beträgt  $68 \pm 3 \mu\text{s}$  [162, 164, 191-194]. Die pH-Abhängigkeit der Cm(III)-Emission wurde u. a. von Wimmer et al. [195], Fanghänel et al. [196] und Rabung et al. [197] untersucht. Alle drei Studien zeigen, dass die Hydrolyse des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions einerseits zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsbande, andererseits auf Grund der geringen Löslichkeit der Hydroxide zu einer drastischen Abnahme der Lumineszenzintensität führt. So liegt das Lumineszenzmaximum von  $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$  bei 598,8 nm, das von  $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$  bei 603,5 nm und das von  $\text{Cm}(\text{OH})_3$  bei 607,5 nm [195, 197]. Die Emissionslebensdauer verlängert sich im Vergleich zu der des Aqua-Ions auf  $72 \mu\text{s}$  für  $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ ,  $80 \mu\text{s}$  für  $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$  und  $> 110 \mu\text{s}$  für  $\text{Cm}(\text{OH})_3$  [195, 197].

Eigene TRLFS-Messungen von Cm(III) in Wasser unter Inertbedingungen sind in Abbildung 27 und Abbildung 28 dargestellt. Das statische Emissionsspektrum des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions weist ein Maximum bei 593,3 nm mit einer Halbwertsbreite von 7,7 nm auf. Die aus dem zeitaufgelösten Lumineszenzspektrum resultierende Abklingkurve lässt sich mit einer monoexponentiellen Gleichung beschreiben und die daraus berechnete Lebensdauer beträgt  $67,5 \pm 1,3 \mu\text{s}$ . Dies entspricht einer Anzahl von  $8,8 \pm 0,5$  Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions. Damit stimmen alle in dieser Arbeit bestimmten lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften sehr gut mit Literaturdaten [162, 164, 191-194] überein.

Bei Erhöhung des pH-Wertes bleibt das Lumineszenzmaximum bis pH 5,5 unverändert, aber bei pH 8,1 treten eine signifikante Verschiebung zu 601,3 nm und eine Verbreiterung der Emissionsbande auf. Darüber hinaus verlängert sich die Lebensdauer bei diesem pH-Wert auf  $120 \mu\text{s}$ . Laut Speziationsrechnung liegen bei pH 8,1 sowohl  $\text{CmOH}^{2+}$  als auch  $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$  vor (Abbildung 26). Daher handelt es sich bei dem gemessenen Emissionsspektrum höchstwahrscheinlich um ein Mischspektrum dieser beiden Spezies. Bei pH 12,5 ist dagegen keine Lumineszenz mehr messbar, was auf die Ausfällung des dominierenden, schwer löslichen  $\text{Cm}(\text{OH})_3$  zurückzuführen ist. Die eigenen experimentellen Ergebnisse zur Hydrolyse von Cm(III) sind daher in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [195-197].

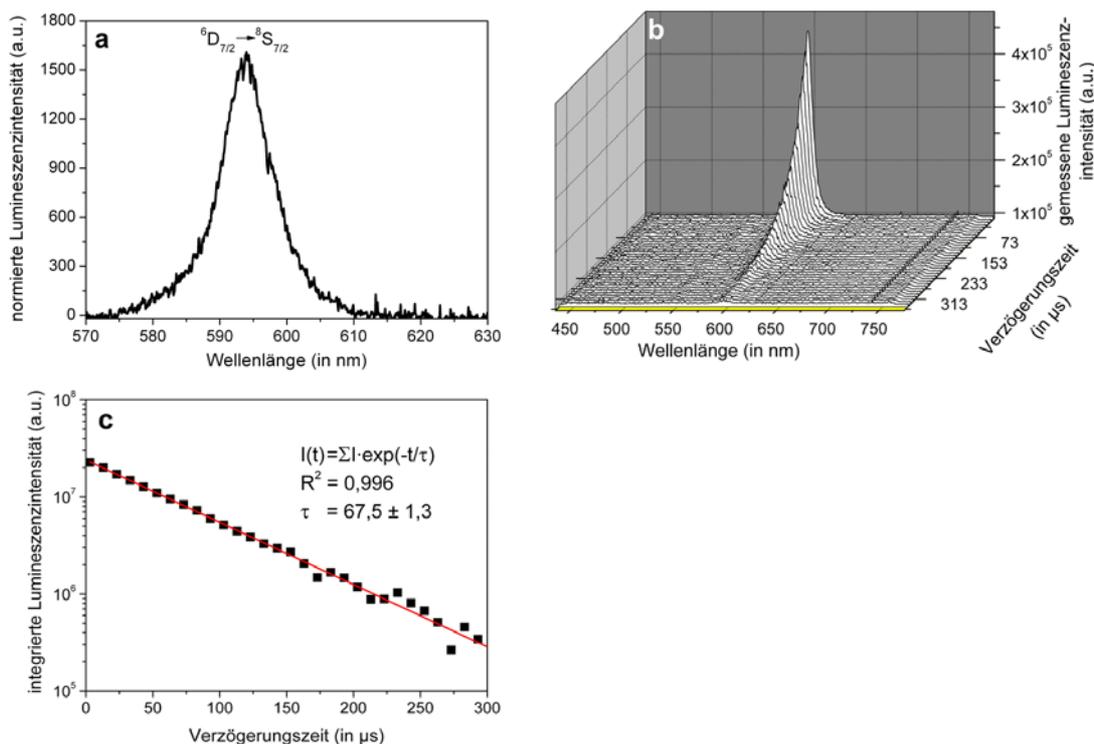


Abbildung 27: statisches (a) und zeitaufgelöstes (b) Lumineszenzspektrum sowie Abklingkurve (c) von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) in Wasser bei pH 2,4,  $I = 0,1$  M und  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$

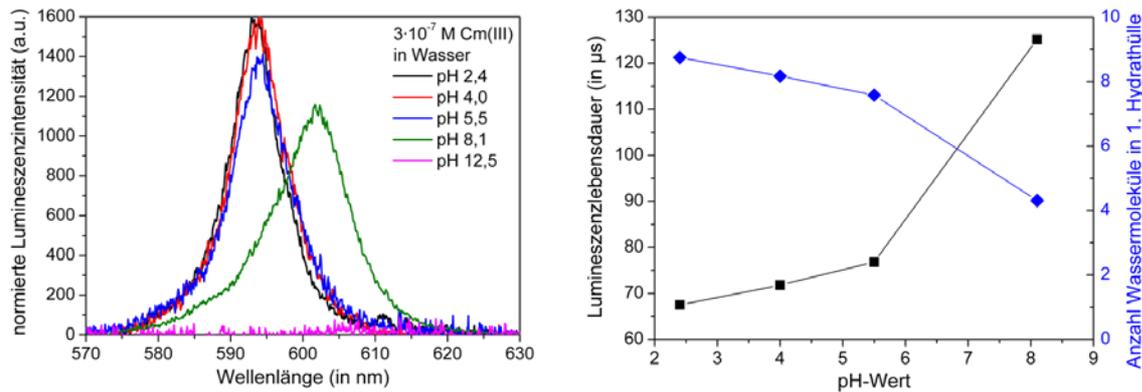


Abbildung 28: statische Lumineszenzspektren und Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Das Lumineszenzspektrum des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions weist auf Grund des aufgespaltenen Grundzustands mehr als ein Emissionsmaximum auf (siehe Kapitel 2.3.2). Im Wellenlängenbereich der statischen Emissionsspektren (570 – 640 nm) sind von den sieben möglichen  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-6}$ -Übergängen lediglich die in die Grundzustände  ${}^7\text{F}_0$ ,  ${}^7\text{F}_1$  und  ${}^7\text{F}_2$  beobachtbar. Der erste Übergang ist dabei im Aqua-Ion verboten, die anderen beiden Übergänge resultieren in Lumineszenzmaxima bei 592 – 593 und 617 – 618 nm [149, 156, 164, 198-200]. Die Emissionslebensdauer des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Komplexes beträgt  $110 \pm 10$  µs [149, 156, 164, 198-200]. Die pH-Abhängigkeit der Eu(III)-Lumineszenz wurde von Plancque et al. [200] und Andolina et al. [201] untersucht. Beide Studien zeigen, dass die Hydrolyse des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions i) zum Auftreten des verbotenen  ${}^7\text{F}_0$ -Übergangs, ii) zu einer Zunahme der Lumineszenzintensität des *hypersensitiven*  ${}^7\text{F}_2$ -Übergangs und iii) zu einer Aufspaltung der Lumineszenz in die  ${}^7\text{F}_1$ - und  ${}^7\text{F}_2$ -Grundzustände führt [200, 201]. Hinsichtlich der Lumineszenzlebensdauer treten jedoch Unstimmigkeiten auf. Plancque et al. [200] ermittelten mit 40 - 50 µs für alle Eu(III)-Hydroxide kürzere Lebensdauern als für das Aqua-Ion, während Andolina et al. [201] bei pH 6,5 eine Verlängerung auf etwa 120 µs feststellten.

Eigene TRLFS-Messungen von Eu(III) in Wasser unter Inertbedingungen sind in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt. Das statische Emissionsspektrum des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions weist die beiden Lumineszenzbanden der  ${}^7\text{F}_1$ - und  ${}^7\text{F}_2$ -Übergänge mit Maxima bei 591,7 und 616,4 nm auf. Das Intensitätsverhältnis ( $I_1 : I_2$ ) der beiden Übergänge (integrierte Peakflächen) beträgt etwa 1 : 0,5. Im zeitaufgelösten Lumineszenzspektrum sind außer den Emissionen in die  ${}^7\text{F}_{0,2}$ -Grundzustände auch die Übergänge in den  ${}^7\text{F}_3$ -Grundzustand (ganz schwach bei etwa 650 nm) und den  ${}^7\text{F}_4$ -Grundzustand (bei rund 700 nm) zu erkennen. Die aus dem zeitaufgelösten Lumineszenzspektrum resultierende Abklingkurve lässt sich mit einer monoexponentiellen Gleichung beschreiben und die Lumineszenzlebensdauer beträgt  $110,3 \pm 5,1$  µs. Dies entspricht einer Anzahl von  $8,9 \pm 0,5$  Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions. Damit stimmen alle in dieser Arbeit bestimmten lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften sehr gut mit Literaturdaten [5, 12, 149, 156, 164, 198-200] überein.

Wird der pH-Wert erhöht, weist das statische Emissionsspektrum von Eu(III) bis pH 7 keine signifikanten Änderungen auf. Beginnend bei pH 8 und noch deutlicher bei pH 9 steigt jedoch die Lumineszenzintensität im Bereich des *hypersensitiven*  ${}^7\text{F}_2$ -Übergangs deutlich an und das Intensitätsverhältnis kehrt sich um, sodass es bei pH 9 etwa 1 : 1,9 beträgt. Darüber hinaus tritt bei 578,7 nm ein neues, aus dem  ${}^7\text{F}_0$ -Übergang resultierendes Lumineszenzmaximum auf, was auf die Deformation der sphärischen Hydrathülle des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions durch die Komplexbildung mit Hydroxidionen hindeutet. Außerdem weisen die Emissionsbanden der  ${}^7\text{F}_1$ - und  ${}^7\text{F}_2$ -Übergänge eine Feinstruktur auf. Die Lumineszenzlebensdauer bleibt bis einschließlich pH 6 unverändert, was mit den identischen statischen Emissionsspektren korreliert. Beginnend bei pH 7 wird die Lebensdauer jedoch länger. Dies ist einerseits in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Rizkalla und Choppin [72], in denen der Beginn der Hydroxid-

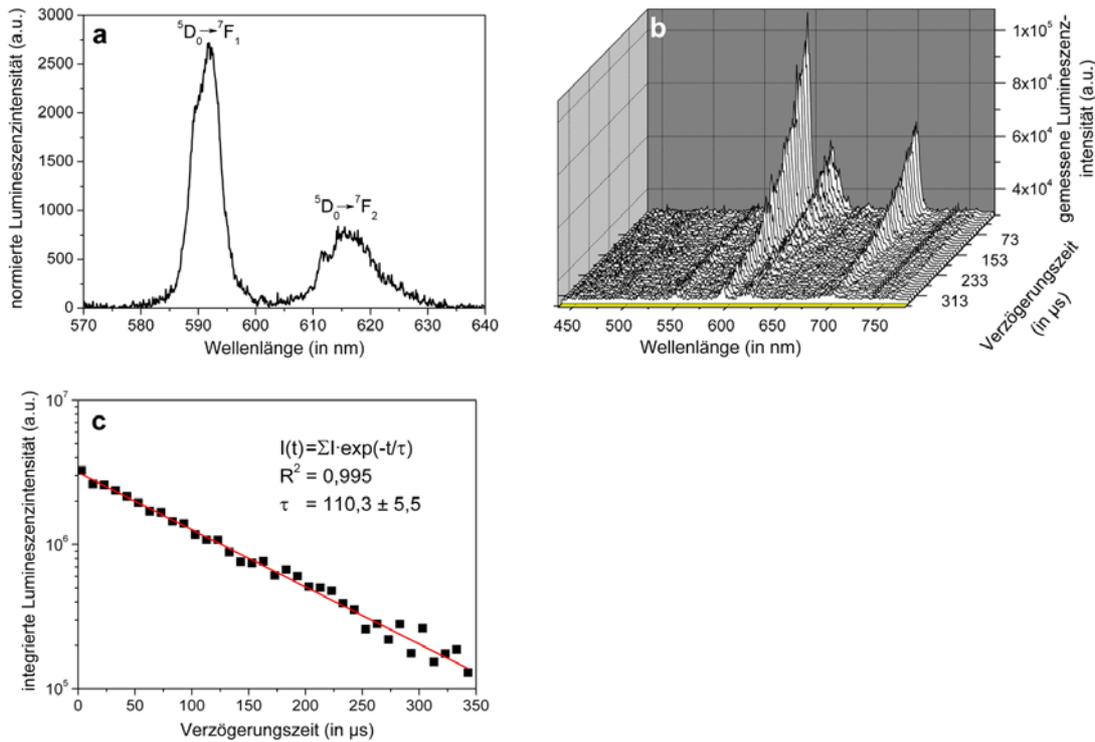


Abbildung 29: statisches (a) und zeitaufgelöstes (b) Lumineszenzspektrum sowie Abklingkurve (c) von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) in Wasser bei pH 1,6,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C

bildung zu etwa pH 6,6 ermittelt wurde. Andererseits stimmen die Daten dieser Arbeit hinsichtlich der Lumineszenzlebensdauer folglich nicht mit denen von Plancque et al. [200], sondern vielmehr mit denen von Andolina et al. [201] überein.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die (zeitaufgelöste) Fluoreszenzspektroskopie eine sehr spezifische und geeignete Methode für die Untersuchung der Speziation von Cm(III) und Eu(III) ist. Aus den verschiedenen lumineszenzspektroskopischen Parametern ( $\lambda$ ,  $\tau$ , FWHM,  $I_1 : I_2$ ) lassen sich Aussagen über die chemische Umgebung der Metallionen und stattfindende Reaktionen ableiten. Bei Speziation-untersuchungen ist allerdings immer zu beachten, dass die jeweils untersuchte Komplexbildungsreaktion immer in Konkurrenz zur Hydratation und Hydrolyse der  $M^{3+}$ -Ionen bzw. an Luft auch zur Carbonat-Bindung steht und diese in die Auswertung mit einzubeziehen sind.

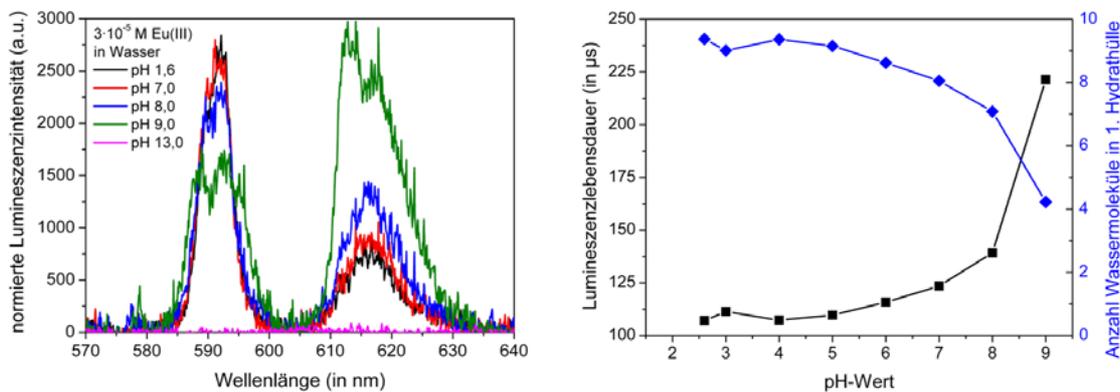


Abbildung 30: statische Lumineszenzspektren und Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

### 3.2 Harnstoff – Hauptbestandteil des menschlichen Urins

Kohlensäurediamid gilt als erste organische Verbindung, die im Labor aus rein anorganischen Edukten synthetisiert wurde (Friedrich Wöhler 1828), und bildet in vielen Lebewesen das Endprodukt des Stickstoffmetabolismus. Es wird in allen Säugetieren über den Harnstoffzyklus (siehe Anhang III) beim Aminosäureabbau in der Leber gebildet. Die einzelnen Atome des Moleküls (Abbildung 31) stammen von Kohlenstoffdioxid, Wasser, Asparaginsäure sowie Ammoniak. Somit stellt Harnstoff (HSt) die Ausscheidungsform des in Proteinen enthaltenen Stickstoffs dar und seine Synthese ist ein wichtiger Mechanismus des Körpers zur Vermeidung des zellgiftigen Ammoniaks. Wie lebenswichtig dieser Stoffwechselweg für den menschlichen Organismus ist, wird an Hand von Krankheiten, bei denen der Harnstoffzyklus gestört ist und die meist zum Tode des Patienten führen [202], deutlich. Demzufolge besteht die Hauptaufgabe des Harnstoffs in der Stickstoffelimination und Entgiftung des menschlichen Körpers, was ihn wiederum zu einer Substanz, die ausgeschieden werden muss, macht. Auf Grund seiner guten Wasserlöslichkeit (ca. 1 kg/l) erfolgt dies über die Nieren und man spricht von einer harnpflichtigen Verbindung. Im menschlichen Urin ist Harnstoff daher nach Wasser der Hauptbestandteil (siehe Kapitel 2.2.2) und typische Konzentrationen liegen bei 0,1 – 0,5 M [14, 16-18, 119, 120, 129].

Im Hinblick auf Komplexierungsreaktionen scheint Harnstoff kein besonders relevanter Ligand zu sein, da das Molekül bei  $\text{pH} > 1$  als Säurediamid vorliegt und daher ungeladen ist. Literaturrecherchen über bisherige Studien zur Wechselwirkung mit Cm(III) oder Eu(III) fielen dementsprechend auch negativ aus. Da es sich jedoch um die Matrixsubstanz menschlichen Urins handelt und Komplexbildungskonstanten mit anderen dreiwertigen Metallionen wie Cr(III) oder Fe(III) publiziert sind [203, 204], wurden im Rahmen dieser Arbeit dennoch mögliche Reaktionen des Actinids und des Lanthanids mit Harnstoff geprüft. Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen wurden mittels TRLFS durchgeführt und auf der *Seventh International Conference on Nuclear and Radiochemistry* vorgestellt sowie in *Inorganica Chimica Acta* veröffentlicht [205, 206].

#### Komplexierung von Curium(III) mit Harnstoff

Um die Hydrolyse des Aqua-Ions auszuschließen, wurde die Komplexierung von Cm(III) mit HSt bei pH 4 durchgeführt und die Ligandkonzentration variiert. Die statischen Emissionsspektren sowie die Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer sind in Abbildung 32 und Abbildung 33 dargestellt. Bis einschließlich 0,25 M HSt sind alle normierten statischen Spektren identisch und weisen ein Emissionsmaximum bei 593,7 nm mit einer Halbwertsbreite von 8,0 nm auf. Auch die Lebensdauer ist mit 68 – 72  $\mu\text{s}$  in diesem Konzentrationsbereich konstant und entspricht neun Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions. Alle Parameter gleichen somit denen des Aqua-Ions.

Beginnend bei 0,5 M HSt entwickelt sich ein neues Emissionsmaximum bei 598,4 nm und die gemessene Lumineszenzintensität nimmt ab. Dies spricht für die Komplexierung des Metallions und die Bildung einer *Cm(III)-HSt-Spezies 1*. Bei der höchsten, verwendeten Konzentration von 3,5 M HSt sind sowohl das Lumineszenzmaximum des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions als auch das der *Cm(III)-HSt-Spezies 1* noch im Spektrum vorhanden. Dies verdeutlicht, dass die Reaktion noch nicht abgeschlossen ist und demzufolge ein Mischspektrum aus der Lumineszenz beider Spezies vorliegt (siehe Abbildung 35a). Dies lässt sich auch an Hand der Lumineszenzlebensdauer verfolgen, die ab 0,5 M HSt stetig länger wird. Da sie jedoch

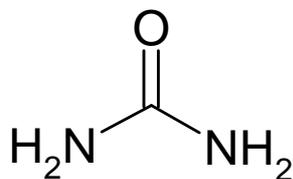


Abbildung 31: Strukturformel des Harnstoff-Liganden

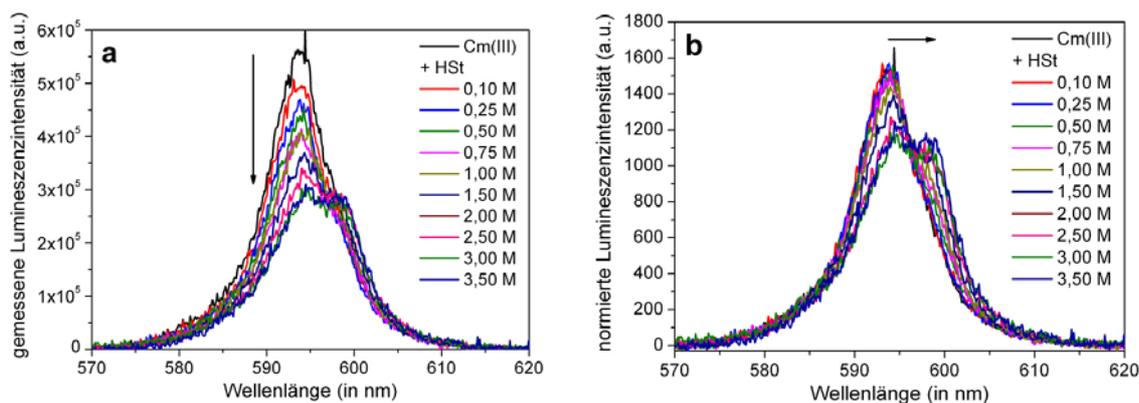


Abbildung 32: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + HSt in Wasser bei pH 4,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der HSt-Konzentration

keinen konstanten Wert erreicht, kann in dieser Arbeit keine exakte Lebensdauer für die *Cm(III)-HSt-Spezies 1* angegeben werden. Allerdings beträgt sie bei der höchsten Konzentration von 3,5 M HSt etwa 81  $\mu$ s. Das entspricht ungefähr sieben verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle und damit einer Verdrängung von zwei Molekülen durch den Liganden. In Anbetracht des extrem hohen Ligandüberschusses, der für die Komplexbildung benötigt wird, lässt sich schlussfolgern, dass es sich um eine sehr schwache, konzentrationsgeführte Reaktion handelt und daher nur ein HSt-Molekül an das Metallion bindet. Dass dennoch zwei Wassermoleküle aus der ersten Hydrathülle verdrängt werden, kann dabei einerseits an der Art des Liganden, der sterisch anspruchsvoller ist als ein Wassermolekül, liegen. Andererseits ist es auch möglich, dass zur Hydratation eines solch großen Ligandüberschusses auch Wassermoleküle aus der ersten Koordinationssphäre des Metallions benötigt werden. Die Komplexbildung von mehr als einem HSt-Molekül erscheint dagegen sehr unwahrscheinlich und wird ausgeschlossen.

Bei einer konstanten Konzentration von 1,5 M HSt wurde anschließend die pH-Stabilität der *Cm(III)-HSt-Spezies 1* untersucht. Die statischen Emissionsspektren sowie die Entwicklung der Lebensdauer sind in Abbildung 33 und Abbildung 34 dargestellt. Bis einschließlich pH 5 weisen die statischen Lumineszenzspektren keine signifikanten Veränderungen auf. Auch die Lebensdauer ist mit  $73,6 \pm 5,2$   $\mu$ s in diesem pH-Bereich konstant und entspricht dem Wert aus der Konzentrationsreihe (76,2  $\mu$ s bei 1,5 M HSt). Bei höheren pH-Werten treten jedoch folgende signifikante Änderungen auf: i) Verschiebung des Lumineszenzmaximums zu höherer Wellenlänge, ii) Verbreiterung der Emissionsbande bis pH 7, dann wieder Schmälerung sowie iii) deutliche Abnahme der gemessenen Lumineszenzintensität und damit zunehmend starkes Verrauschen der Spektren. Dies deutet auf einen Einfluss der Hydroxid-Ionen und

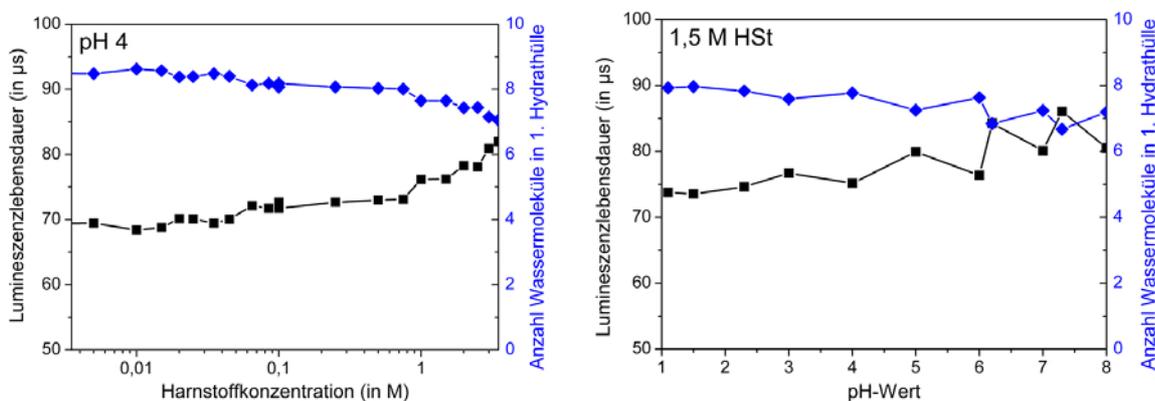


Abbildung 33: Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + HSt in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration (links) bei pH 4 und dem pH-Wert bei 1,5 M HSt (rechts)

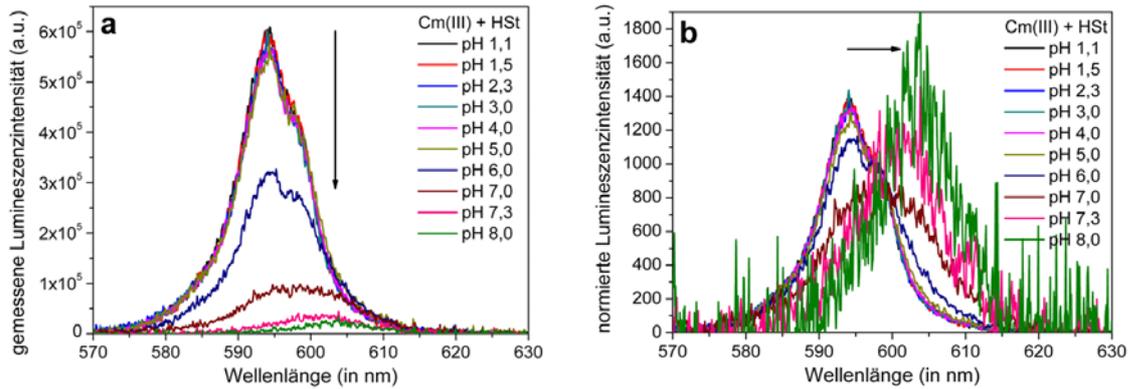


Abbildung 34: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + 1,5 M HSt in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

die Bildung einer zweiten Cm(III)-Spezies (einhergehend mit deren Ausfällung) bzw. Quencheffekte hin. Bei dieser neuen Spezies kann es sich zum Einen um eine ternäre Cm(III)-HSt-Spezies 2 mit einem HSt- und einem Hydroxo-Liganden, zum Anderen um ein einfaches Cm(III)-Hydroxid handeln. Während bei pH 6 – 7 die Emissionswellenlängen des Aqua-Ions, der Cm(III)-HSt-Spezies 1 und der zweiten Cm(III)-Spezies gleichzeitig nebeneinander bestimmt werden können (siehe Abbildung 35b), wird bei basischeren pH-Werten nur noch letztere gemessen. Das Emissionsmaximum dieser Spezies liegt bei 604,0 nm und weist eine Halbwertsbreite von 9,7 nm auf. Die Lumineszenzlebensdauer bei  $\text{pH} > 6$  beträgt  $82,7 \pm 5,2$   $\mu\text{s}$ . Alle spektroskopischen Parameter ähneln damit denen von  $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$  [195] und sprechen eher für die Hydrolyse der Cm(III)-HSt-Spezies 1 statt für die Bildung einer ternären Cm(III)-HSt-Spezies 2.

Zur Berechnung der Komplexbildungskonstanten wurden die normierten statischen Spektren aller Messungen verwendet. Aus bereits erwähnten Gründen wurde eine Stöchiometrie von 1 : 1 angenommen. Da der Ligand zudem auf Grund seines  $\text{pK}_s$ -Wertes (0,1) über den gesamten untersuchten pH-Bereich deprotoniert vorliegt, wird die binäre Spezies als  $\text{CmHSt}^{3+}$ - bzw. 110-Komplex bezeichnet. Darüber hinaus wurde auch die Bildung der ternären Cm(III)-HSt-Spezies 2 ( $\text{CmHStOH}^{2+}$ - bzw. 11-1-Komplex) noch einmal überprüft. Die Komplexstabilitätskonstanten gelten daher für die folgenden Reaktionsgleichungen:



Die so berechneten Werte betragen  $\log K_{110} = \log \beta_{110} = -0,71 \pm 0,02$  sowie  $\log \beta_{11-1} = -7,69 \pm 0,22$ . Die zweite Konstante ist folglich identisch mit der Bildungskonstante von  $\text{CmOH}^{2+}$  [195], was erneut auf die Hydrolyse des  $\text{CmHSt}^{3+}$ -Komplexes bei höheren pH-Werten hindeutet und gegen die Bildung einer ternären Spezies spricht. Der negative Wert von  $\log \beta_{110}$  verdeutlicht, dass das Reaktionsgleichgewicht

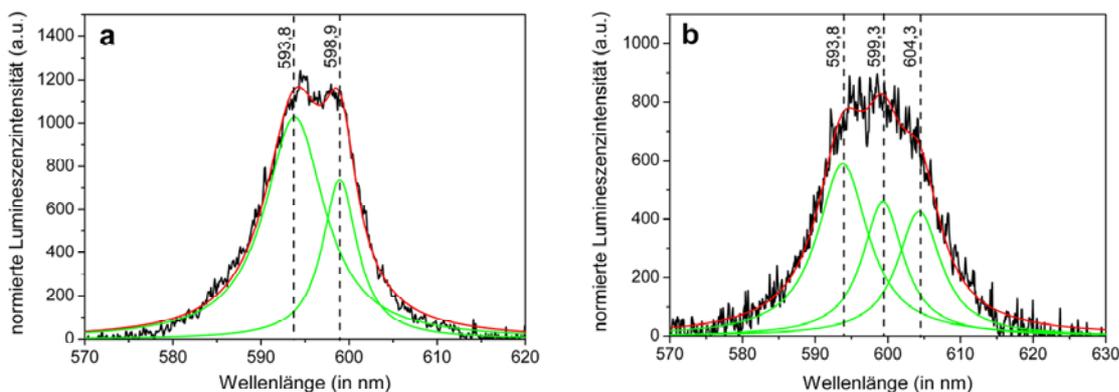


Abbildung 35: Entfaltung der gemessenen Lumineszenzspektren von a)  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + 3,5 M HSt bei pH 4 und b)  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + 1,5 M HSt bei pH 7 (– Messung, – gefittetes Spektrum, – gefittete Einzelpeaks)

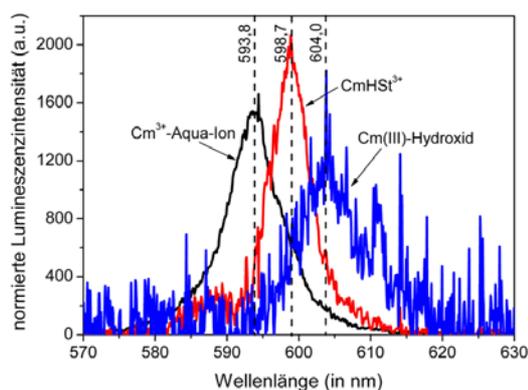


Abbildung 36: mittels Specfit und HypSpec entfaltete Lumineszenzspektren der einzelnen Spezies im Cm(III)-HSt-System bei  $I = 0,1 \text{ M}$  und  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Inertbedingungen

stark auf Seiten der Edukte liegt und bestätigt die auf Grund des extrem hohen Ligandüberschusses vermutete Bildung eines sehr schwachen Komplexes. Die mittels Faktorenanalyse und Entfaltung der gemessenen Spektren ermittelten Lumineszenzspektren der einzelnen Cm(III)-Spezies sind in Abbildung 36 dargestellt. Die Emissionsmaxima betragen  $598,7 \text{ nm}$  für den  $\text{CmHSt}^{3+}$ -Komplex sowie  $604,0 \text{ nm}$  für das Cm(III)-Hydroxid und stimmen damit sehr gut mit den aus den gemessenen Spektren ermittelten Werten überein. Im Falle der  $\text{CmHSt}^{3+}$ -Spezies ist es auf Grund dessen, dass die sehr schwache Komplexbildung im untersuchten Konzentrationsbereich noch nicht abgeschlossen war, jedoch nicht möglich, die Lumineszenzbeiträge des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions vollständig herauszurechnen. Das ermittelte Einzelspektrum des  $\text{CmHSt}^{3+}$ -Komplexes weist daher noch eine zweite schwache Bande bei niedrigerer Wellenlänge auf, die darauf zurückzuführen ist.

Die mit Hilfe der ermittelten Komplexbildungskonstante berechnete Speziation von Cm(III) in wässriger Harnstofflösung unter Inertbedingungen ist in Abbildung 37 dargestellt. Verglichen mit der Cm(III)-Speziation in Wasser unter Inertbedingungen (siehe Kapitel 3.1, Abbildung 26) wird die Hydrolyse des Metallions durch die Komplexbildung mit HSt nicht beeinflusst.

Somit konnte gezeigt werden, dass im System Cm(III) + HSt zwei verschiedene Spezies existieren. Im Bereich  $\text{pH } 1 - 5$  bildet sich bei ausreichend hoher Ligandkonzentration der  $\text{CmHSt}^{3+}$ -Komplex, dessen Lumineszenzspektrum im Vergleich zu dem des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions durch eine bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge um etwa  $5 \text{ nm}$  und eine Verlängerung der Lebensdauer um etwa  $10 - 20 \mu\text{s}$  gekennzeichnet ist. Die bei basischen pH-Werten ursprünglich angenommene Bildung einer ternären Cm(III)-Komplexspezies mit sowohl HSt- als auch Hydroxo-Liganden [205, 206] kann nach der neuen Datenlage nicht bestätigt werden und ist unwahrscheinlich. Plausibler ist eine einfache Hydrolyse des

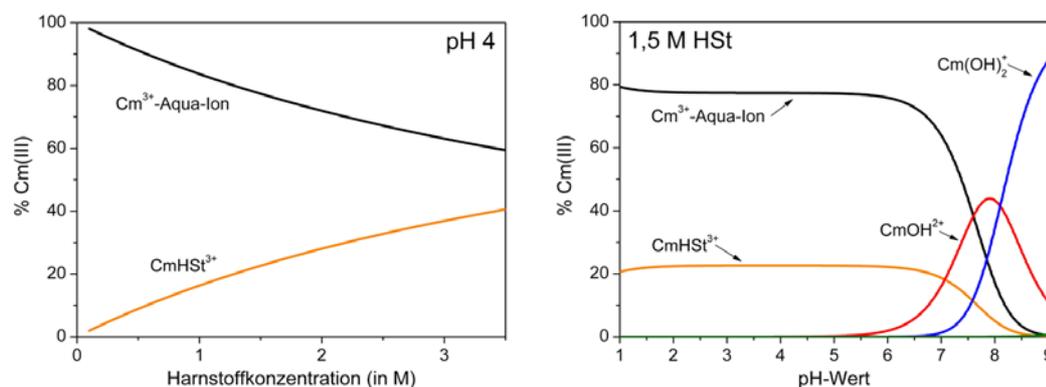


Abbildung 37: Speziationsdiagramm von  $3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  Cm(III) in wässriger HSt-Lösung bei  $I = 0,1 \text{ M}$  und  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration bei  $\text{pH } 4$  (links) und dem pH-Wert bei  $1,5 \text{ M}$  HSt (rechts)

CmHSt<sup>3+</sup>-Komplexes bzw. des dominierenden Cm<sup>3+</sup>-Aqua-Ions. Das Spektrum der resultierenden Cm(III)-Hydroxidspezies weist im Vergleich zu dem des Aqua-Ions eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um etwa 10 nm sowie eine Verlängerung der Lebensdauer um etwa 10  $\mu$ s auf. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [195-197].

#### Komplexierung von Europium(III) mit Harnstoff

Zu Beginn wurde eine pH-abhängige Messreihe bei urinrelevanter Ligandkonzentration von 0,1 M HSt aufgenommen, allerdings wiesen die Lumineszenzspektren im Bereich pH 2 – 7 keine signifikanten Unterschiede zu dem des Eu<sup>3+</sup>-Aqua-Ions auf. Auch die Lebensdauer entsprach mit 109 – 113  $\mu$ s der des Aqua-Komplexes. Bei höheren pH-Werten stiegen die Lumineszenzintensität des <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergangs und die Lebensdauer leicht an, was auf die in Kapitel 3.1 beschriebene Hydroxidbildung zurückzuführen ist.

In einer zweiten Messreihe mit variierender HSt-Konzentration wurde untersucht, ob eine Komplexierung des Metallions bei höherem Ligandüberschuss stattfindet. Um die Hydrolyse des Eu<sup>3+</sup>-Aqua-Ions zu verhindern und eine Vergleichbarkeit mit den Cm(III)-Experimenten zu gewährleisten, wurde pH 4 konstant gehalten. Die statischen Lumineszenzspektren sind in Abbildung 38 dargestellt und weisen beginnend bei 0,5 M HSt signifikante Veränderungen auf. Zwar bleibt die Emissionsbande des <sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Übergangs mit einem Maximum bei 591,8 nm unverändert zum Aqua-Komplex, allerdings kommt es im Bereich des *hypersensitiven* <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergangs zu einer deutlichen Intensitätszunahme. Darüber hinaus wird diese Lumineszenzbande durch die Komplexierung aufgespalten und weist demnach zwei Maxima bei 612,1 und 616,2 nm auf. Zusätzlich kehrt sich auf Grund der Intensitätszunahme des <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergangs das Verhältnis um und weist für  $\geq 2,5$  M HSt einen konstanten Wert von 1 : 1,5 auf. Die Lumineszenzlebensdauer verlängert sich mit steigender HSt-Konzentration, bis sie einen konstanten Wert von  $145,0 \pm 9,5$   $\mu$ s erreicht (siehe Abbildung 39). All das spricht für eine Komplexierung des Metallions und die Bildung einer *Eu(III)-HSt-Spezies 1*. Da sowohl die Emissionsspektren als auch die Lebensdauer bei 2,5 – 5 M HSt identisch sind, lässt sich schlussfolgern, dass die Komplexierung bei erstgenannter Ligandkonzentration abgeschlossen ist. Die ermittelte Lebensdauer der *Eu(III)-HSt-Spezies 1* entspricht einer Anzahl von sieben Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des Eu<sup>3+</sup>-Ions und demzufolge werden zwei Wassermoleküle durch HSt verdrängt. In Anbetracht des sehr hohen Ligandenüberschusses, der für die Komplexierung benötigt wird, lässt sich wie beim Actinid schlussfolgern, dass es sich um eine sehr schwache, konzentrationsgeführte Reaktion handelt und daher nur ein HSt-Molekül an das Metallion bindet. Durch die sterische Größe des Liganden und/oder den sehr hohen HSt-Überschuss werden dabei jedoch wie bei Cm(III) zwei Wassermoleküle aus der ersten Hydrathülle des Eu<sup>3+</sup>-Aqua-Ions verdrängt. Das Fehlen des <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergangs deutet überdies darauf hin, dass das HSt-Molekül die sphärische Symmetrie des Eu<sup>3+</sup>-Ions nicht oder kaum stört.

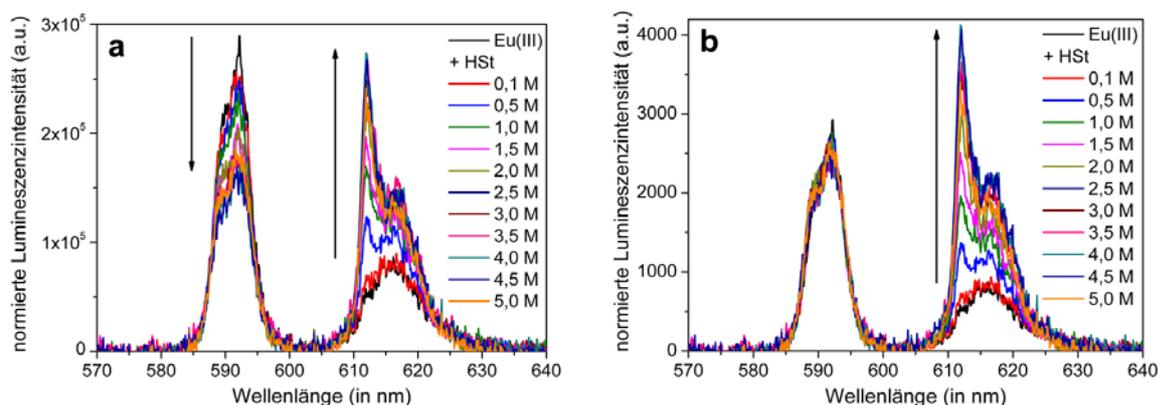


Abbildung 38: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + HSt in Wasser bei pH 4, I = 0,1 M und T = 24 °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der HSt-Konzentration

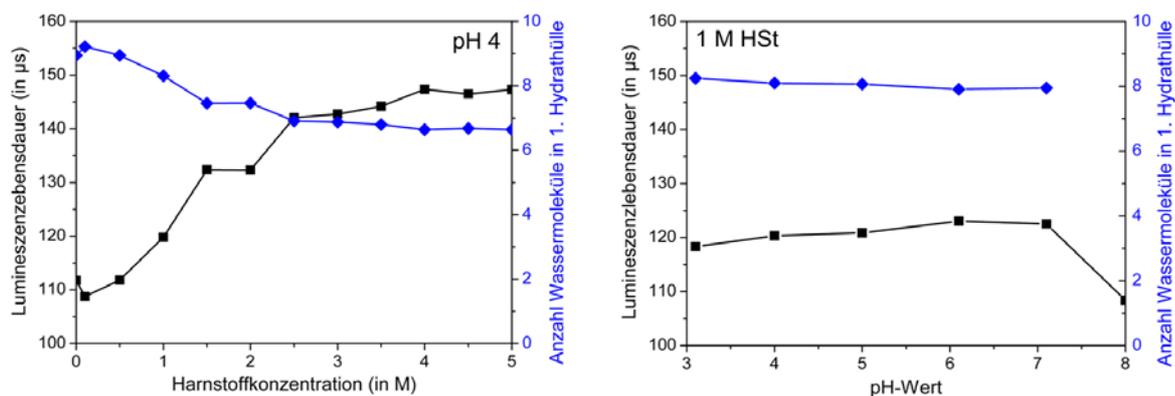


Abbildung 39: Entwicklung der Lebensdauer von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + HSt in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration bei pH 4 (links) und dem pH-Wert bei 1,0 M HSt (rechts)

Die pH-Stabilität der *Eu(III)-HSt-Spezies 1* wurde bei einer Konzentration von 1 M HSt im urinrelevanten Bereich pH 3 – 8 untersucht. Die statischen Emissionsspektren sind in Abbildung 40 dargestellt und bis einschließlich pH 6 identisch, was für die Stabilität der *Eu(III)-HSt-Spezies 1* in diesem Bereich spricht. Beginnend bei pH 7 und noch stärker bei pH 8 treten jedoch signifikante Veränderungen auf. Dies sind zum Einen das deutliche Auftreten des  ${}^7F_0$ -Übergangs bei 578,3 nm und zum Anderen die Intensitätserhöhung im Bereich des *hypersensitiven*  ${}^7F_2$ -Übergangs. Beides spricht für die zusätzliche Bindung eines Hydroxo-Liganden, der die sphärische Symmetrie des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions deformiert, und die Formation einer ternären *Eu(III)-HSt-Spezies 2*. Die Lumineszenzlebensdauer ist mit  $121,0 \pm 2,7$   $\mu\text{s}$  bis einschließlich pH 7 konstant und entspricht damit dem Wert aus der Konzentrationsreihe (119,8  $\mu\text{s}$  bei 1 M HSt). Dies ist in Übereinstimmung mit den unveränderten statischen Emissionsspektren. Bei pH 8 verkürzt sich die Lebensdauer allerdings wieder auf etwa 108  $\mu\text{s}$ . Dies ist auf die zusätzliche Bindung des Hydroxid-Ions zurückzuführen und in der Literatur auch bei anderen ternären Hydroxo-Komplexen beschrieben [207, 208]. Eine einfache Hydrolyse des  $\text{EuHSt}^{3+}$ -Komplexes wie im Falle des Cm(III) kann durch einen Vergleich mit den in Abschnitt 3.1 vorgestellten lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der Eu(III)-Hydroxide ausgeschlossen werden.

Zur Berechnung der Komplexbildungskonstanten wurden alle statischen Emissionsspektren verwendet und aus oben genannten Gründen analoge Zusammensetzungen wie für die Cm(III)-Komplexspezies angenommen. Die *Eu(III)-HSt-Spezies 1* wird daher als  $\text{EuHSt}^{3+}$ - bzw. 110-Komplex, die *Eu(III)-HSt-Spezies 2* als  $\text{EuHStOH}^{2+}$ - bzw. 11-1-Komplex bezeichnet. Die Stabilitätskonstanten der beiden Komplexspezies gelten analog dem Actinid für die Gl. (30) und (31) und betragen  $\log K_{110} = \log \beta_{110} = -0,51 \pm 0,09$  sowie  $\log \beta_{11-1} = -7,62 \pm 0,25$ . Diese sehr kleinen und negativen Werte bestätigen die auf Grund des hohen

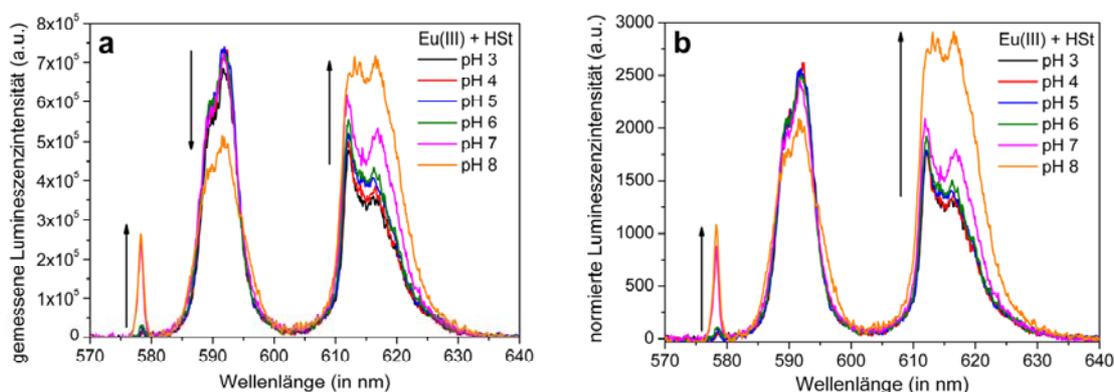


Abbildung 40: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + 1,0 M HSt in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

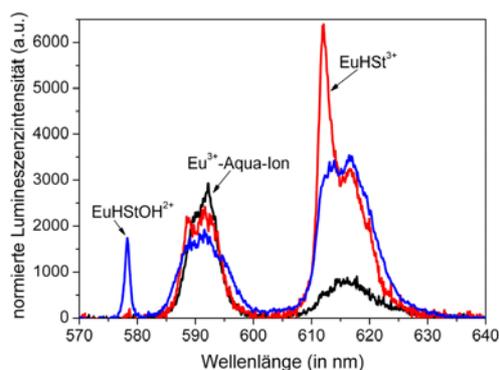


Abbildung 41: mittels Specfit und HypSpec entfaltete Lumineszenzspektren der einzelnen Spezies im Eu(III)-HSt-System bei  $I = 0,1 \text{ M}$  und  $T = 24 \text{ °C}$  unter Inertbedingungen

Ligandüberschusses vermutete Bildung sehr schwacher Komplexe. Die mittels Faktorenanalyse und Entfaltung bestimmten Emissionsspektren beider Komplexspezies sind in Abbildung 41 dargestellt. Die Lumineszenzmaxima des  $\text{EuHSt}^{3+}$ -Komplexes liegen bei  $591,7 \text{ nm}$  ( ${}^7\text{F}_1$ -Übergang) sowie  $612,1$  und  $616,1 \text{ nm}$  ( ${}^7\text{F}_2$ -Übergang). Der  $\text{EuHStOH}^{2+}$ -Komplex weist Emissionsmaxima bei  $578,3 \text{ nm}$  ( ${}^7\text{F}_0$ -Übergang),  $591,8 \text{ nm}$  ( ${}^7\text{F}_1$ -Übergang) sowie  $612,3$  und  $616,6 \text{ nm}$  ( ${}^7\text{F}_2$ -Übergang) auf. Das Intensitätsverhältnis beträgt  $1 : 2,4$  für die binäre und  $1 : 3,6$  für die ternäre Spezies<sup>27</sup>.

Die mit Hilfe der ermittelten Komplexbildungskonstanten berechnete Speziation von Eu(III) in wässriger HSt-Lösung ist in Abbildung 42 dargestellt. Im Vergleich zur Eu(III)-Speziation in Wasser unter Inertbedingungen (siehe Kapitel 3.1, Abbildung 26) wird die Hydrolyse des Metallions durch die Komplexbildung geringfügig beeinflusst und die Bildung von  $\text{EuOH}^{2+}$  etwas zurückgedrängt.

Somit wurde gezeigt, dass im System Eu(III) + HSt zwei verschiedene Komplexspezies vorliegen, die die gleichen Lumineszenzwellenlängen wie das  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ion, darüber hinaus aber auch eine Aufspaltung der Emissionsbande des  ${}^7\text{F}_2$ -Übergangs aufweisen. Im Bereich bis pH 6 bildet sich der binäre  $\text{EuHSt}^{3+}$ -Komplex, der sich vor allem durch die Umkehr des Intensitätsverhältnisses, einem Lumineszenzmaximum bei  $612 \text{ nm}$  und der Verlängerung der Lebensdauer um etwa  $30 \mu\text{s}$  vom Aqua-Ion unterscheidet. Bei basischen pH-Werten wird ein zusätzlicher Hydroxid-Ligand gebunden und das Spektrum des ternären  $\text{EuHStOH}^{2+}$ -Komplexes ist v. a. durch das zusätzliche Lumineszenzmaximum bei  $578 \text{ nm}$  und eine andere Feinstruktur der Emissionsbande des *hypersensitiven*  ${}^7\text{F}_2$ -Übergangs gekennzeichnet.

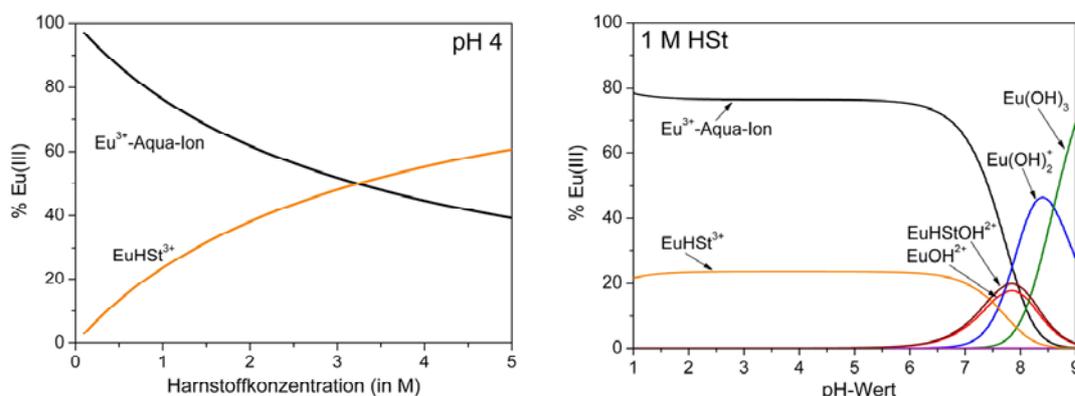


Abbildung 42: Speziationsdiagramm von  $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Eu(III) in wässriger HSt-Lösung bei  $I = 0,1 \text{ M}$  und  $T = 24 \text{ °C}$  unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration bei pH 4 (links) und dem pH-Wert bei  $1 \text{ M}$  HSt (rechts)

<sup>27</sup> Das Intensitätsverhältnis wird dabei nicht über die Höhe der Emissionsbanden, sondern über deren Flächeninhalt gebildet. Aus den Spektren der Einzelspezies ist  $I_1 : I_2$  daher nicht sofort ablesbar.

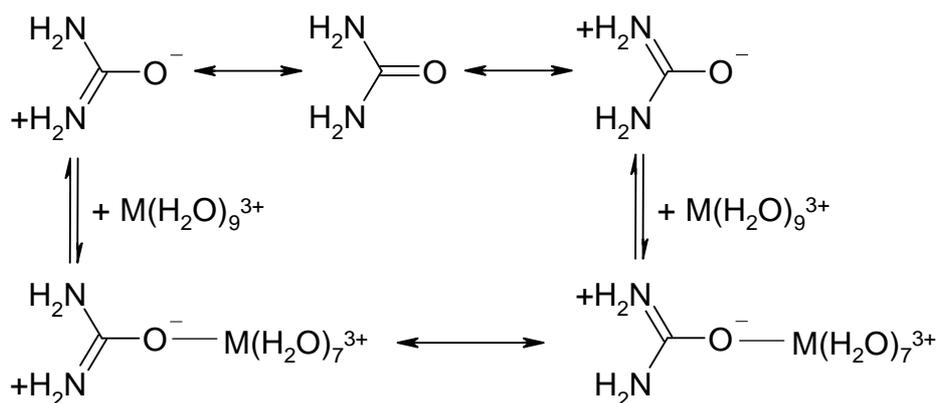


Abbildung 43: Vorgeschlagene Reaktionsgleichungen für die Mesomerie des Harnstoffs sowie die Komplexbildung mit Cm(III) und Eu(III) ([206], modifiziert nach [209])

Sowohl für Cm(III) als auch für Eu(III) konnte folglich eine schwache Komplexbildung mit der Matrixsubstanz des Urins festgestellt werden, obwohl der Ligand im gesamten untersuchten pH-Bereich neutral vorliegt. In Wasser ist dieser ungeladene Zustand allerdings nur eine von drei möglichen, mesomeriestabilisierten Strukturen des HSt-Moleküls. Demzufolge ist davon auszugehen, dass bei einigen Ligandmolekülen die Carbonyl-Gruppe negativ geladen ist und daher mit den positiv geladenen Metallionen über elektrostatische Kräfte interagieren kann. Dass diese partiell geladenen HSt-Moleküle allerdings nur einen sehr geringen Anteil ausmachen, erklärt zudem die sehr geringe Stärke der Komplexbildung. Die vorgeschlagenen Reaktionsgleichungen sind in Abbildung 43 dargestellt.

Referenzwerte zur Komplexbildung von HSt mit anderen M<sup>3+</sup>-Ionen finden sich lediglich für Chrom und Eisen (Tabelle 10). Die Beträge der in dieser Arbeit ermittelten Konstanten für Cm(III) und Eu(III) stimmen sehr gut mit dem für Cr(III) publizierten Wert überein [203]. Die Konstante für Fe(III) ist dagegen um einiges größer [204], was v. a. daran liegt, dass die Komplexbildung voltametrisch untersucht und zudem eine nicht näher definierte Fe(III)-(HSt)<sub>n</sub>-Spezies (n = 1 - 6) bestimmt wurde. Daher ist ein direkter Vergleich mit den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich. Darüber hinaus sind auch Komplexbildungskonstanten für Cu(II), Mg und Ca publiziert [203, 210]. Diese liegen im Bereich -0,7 < log β < -0,3 und stimmen ebenfalls gut mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten für Cm(III) und Eu(III) überein.

Mittels TRLFS gelang somit der Nachweis einer Komplexbildung beider Elemente mit HSt, obwohl diese sehr schwach ist. Das bestätigt noch einmal die hervorragende Eignung dieser Methode speziell für Speziationsuntersuchungen von Cm(III) und Eu(III). Die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der einzelnen Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe sind in Kapitel 4.3, Tabelle 30 und Tabelle 31 noch einmal zusammengefasst. Eine Diskussion der Ergebnisse der HSt-Komplexbildung in Hinblick auf die An(III)-Ln(III)-Analogchemie sowie die Relevanz für die Speziation beider Elemente in menschlichen Körperflüssigkeiten erfolgt in Kapitel 5.1. Auf Grund der vorgestellten Ergebnisse ist allerdings davon auszugehen, dass HSt keine entscheidende Rolle für die Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) im Urin spielt.

Tabelle 10: Komplexbildungskonstanten dreiwertiger Metalle mit Harnstoff

Metallion	Komplex	Methode	Parameter	log β	Referenz
Cm(III)	CmHSt <sup>3+</sup>	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	-0,71 ± 0,05	diese Arbeit
Eu(III)	EuHSt <sup>3+</sup>	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	-0,51 ± 0,09	diese Arbeit
	EuHStOH <sup>2+</sup>			-7,62 ± 0,25	
Cr(III)	CrHSt <sup>3+</sup>	Spektrophotometrie	I = 0,02 M (NaClO <sub>4</sub> )	-0,72	[203]
Fe(III)	Fe(III)-(HSt) <sub>n</sub> <sup>3+</sup>	Voltametrie	I = 0,2 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,78	[204]

### 3.3 Citronensäure – ubiquitäres Biomolekül

2-Hydroxy-1,2,3-tripropansäure gehört zur Gruppe der organischen Säuren, speziell der Hydroxycarbonsäuren, und ist eine farblose, sehr gut wasserlösliche Fruchtsäure. Die Substanz wurde erstmals aus dem Saft der Zitrone isoliert (Carl Wilhelm Scheele 1784), woher sich der Trivialname Citronensäure (CS) ableitet, und ist die am weitesten verbreitete Säure im Tier- und Pflanzenreich. Ihr ubiquitäres Vorkommen beruht auf dem Tricarbonsäure- bzw. Citratzyklus (siehe Anhang IV), der ein zentraler Kreislauf im Stoffwechsel aerober Lebewesen ist und als namensgebendes Intermediat Citrat bildet. Der Citratzyklus dient im Wesentlichen der Energiegewinnung und Bereitstellung von Zwischenprodukten für weitere Biosynthesen im Organismus. Er nimmt daher eine Schlüsselposition im Kohlenhydrat-, Fett- sowie Aminosäure-Metabolismus ein und findet auf Grund dessen in jeder Zelle statt. Folglich ist Citronensäure ein üblicher Bestandteil aller Biofluide und menschlichen Körperflüssigkeiten [136, 138, 211-214]. Im Urin bilden organische Säuren nach der Matrixsubstanz Harnstoff die größte Gruppe organischer Bestandteile (siehe Kapitel 2.2.2). Citronensäure kommt dabei mit Konzentrationen von  $(0,5 - 2,5) \cdot 10^{-3}$  M natürlicherweise am häufigsten vor [122, 131-139].

Da Citronensäure drei Carboxyl-Gruppen und eine Hydroxyl-Gruppe besitzt, kann sie entsprechend der  $pK_S$ -Werte der einzelnen Funktionalitäten (siehe Kapitel 6.5, Tabelle 39) in Abhängigkeit vom pH-Wert prinzipiell in fünf verschiedenen Formen, deren Strukturformeln in Abbildung 44 dargestellt sind, existieren. Das resultierende Speziationsdiagramm in Wasser zeigt Abbildung 45. Bei sehr sauren Werten von  $pH < 2,5$  sind alle vier funktionellen Gruppen protoniert und das neutrale, undissoziierte Citronensäure-Molekül dominiert. Bei Erhöhung des pH-Wertes kommt es schrittweise zur Deprotonierung der einzelnen Carboxyl-Gruppen und dem Auftreten unterschiedlich (de-)protonierter Spezies. Bei  $pH > 6,5$  sind schließlich alle drei Carboxyl-Gruppen deprotoniert und das anionische Citrat-Ion dominiert. Bei sehr basischen Werten  $pH > 12$  wird auch die Hydroxyl-Gruppe des Citrat-Moleküls deprotoniert [215]. Da diese Funktionalität folglich ebenfalls an der Bindung der Metalle beteiligt sein kann, wird die Citronensäure in dieser Arbeit als vierprotonige Säure angesehen. Die einzelnen Spezies werden wie folgt benannt:  $CitH_4$  für die Citronensäure mit vollständig protonierten funktionellen Gruppen,  $CitH_3^-$  für die Dihydrogencitrat- sowie  $CitH_2^{2-}$  für die Hydrogencitrat-Spezies mit zwei bzw. einer protonierten Carboxyl-Gruppe(n),  $CitH^-$  für das Citrat-Anion mit vollständig deprotonierten Carboxyl-Gruppen und  $Cit^{4-}$  für das Citrat-Anion mit zusätzlich deprotonierter Hydroxyl-Gruppe. Im menschlichen Urin liegt Citronensäure ihrer Speziation zufolge vorrangig als  $CitH_2^{2-}$  sowie  $CitH^-$  vor und kommt daher grundsätzlich als starker Ligand in Frage.

Eine Recherche der bisher veröffentlichten Literatur zur Komplexierung dreiwertiger Metallionen mit Citronensäure zeigte, dass zwar durchaus eine Reihe von Untersuchungen mit An(III) und Ln(III) publiziert sind, diese jedoch einerseits nur wenige Referenzen für Cm(III) und Eu(III) enthalten und andererseits lumineszenzspektroskopische Arbeiten bis heute fast völlig fehlen [216-242]. Vergleicht man

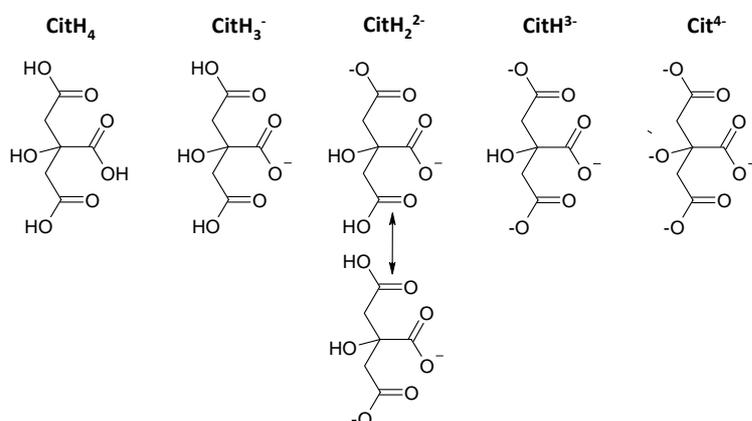
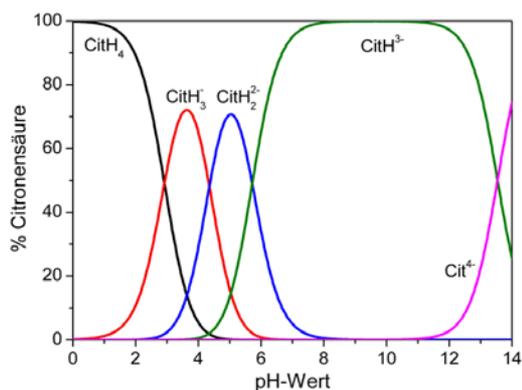


Abbildung 44: Strukturformeln der einzelnen Citronensäure-Spezies


 Abbildung 45: Speziationsdiagramm von  $10^{-3}$  M Citronensäure in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C

die einzelnen Literaturstellen miteinander, ergeben sich zudem zahlreiche Unstimmigkeiten hinsichtlich der Frage, welche Komplexspezies bei welchem pH-Wert vorliegt, und auch die publizierten Stabilitätskonstanten weichen mitunter beträchtlich voneinander ab (siehe Tabelle 13 und Tabelle 14 am Ende dieses Kapitels). Eine Übersicht der publizierten An(III)- und Ln(III)-Komplexe mit Citronensäure in Abhängigkeit von Metall-Ligand-Verhältnis und pH-Wert ist in Abbildung 46 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Citronensäure in der Literatur bis auf wenige Ausnahmen [221, 224, 225, 227] als dreiprotonige Säure betrachtet wird und nur die Carboxyl-Gruppen in die Komplexbildung einbezogen werden. Die Bezeichnung der einzelnen Komplexspezies<sup>28</sup> kann daher von den in der Literatur angegebenen abweichen.

Betrachtet man Abbildung 46, lassen sich Bereiche erkennen, in denen bestimmte Komplexspezies anscheinend dominieren, d. h. häufig publiziert worden sind. So überwiegen bei sauren pH-Werten und hohem Ligandüberschuss Angaben zum MCitH-Komplex, also dem 1:1-Komplex mit dem Citrat-Ion ( $\text{CitH}^{3-}$ ). Bei pH 3 – 5 und hohem Ligandüberschuss ist v. a. die Bildung der  $\text{MCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Spezies beschrieben. Dabei handelt es sich um einen 1:2-Komplex, in dem sowohl ein Citrat- als auch ein Hydrogencitrat-Ion ( $\text{CitH}_2^{2-}$ ) gebunden sind. Im nahneutralen Bereich pH 6 – 8 dominieren sowohl bei

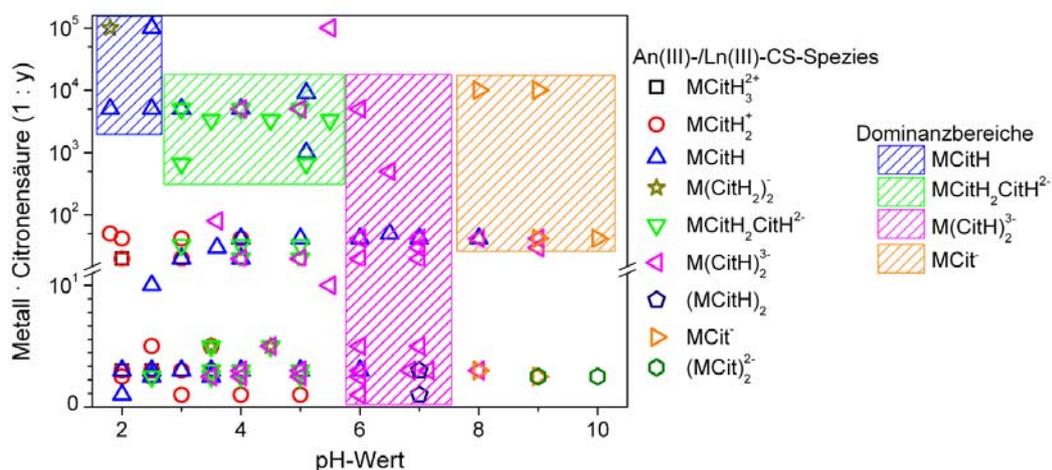


Abbildung 46: publizierte Komplexe dreiwertiger Actinide und Lanthanide mit Citronensäure in Abhängigkeit von Metall-Ligand-Verhältnis und pH-Wert [216, 220-231, 233, 237, 240-242]

<sup>28</sup> Wird Citronensäure als dreiprotonige Säure aufgefasst, ergeben sich für die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen der Komplexe (erstgenannt) folgende Entsprechungen der Literaturdaten (letztgenannt):  $\text{MCitH}_3^{2+} = \text{MCitH}_2^{2+}$ ,  $\text{MCitH}_2^+ = \text{MCitH}^+$ ,  $\text{MCitH} = \text{MCit}$  und  $\text{MCit} = \text{MCitOH}^-$  für die 1:1-Komplexe sowie  $\text{M}(\text{CitH}_2)_2^- = \text{M}(\text{CitH})_2^-$ ,  $\text{MCitH}_2\text{CitH}^{2-} = \text{MCitHCit}^{2-}$ ,  $\text{M}(\text{CitH})_2^3- = \text{MCit}_2^3-$ ,  $(\text{MCitH})_2 = (\text{MCit})_2$  und  $(\text{MCit})_2^{2-} = (\text{MCitOH})_2^{2-}$  für die 1:2-Komplexe.

äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis als auch Ligandüberschuss Angaben zum  $M(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex mit dem Citrat-Anion. Bei basischen Werten  $\text{pH} \geq 8$  sind vor allem Komplexe mit der  $\text{Cit}^{4-}$ -Spezies, also dem Citrat-Ion mit deprotonierter Hydroxyl-Gruppe, oder ternäre Spezies mit Citrat- und zusätzlichen Hydroxid-Liganden publiziert. Oftmals wird jedoch keine Aussage getroffen, um welchen der beiden Komplexe es sich handelt. Am häufigsten ist der  $\text{MCit}$ -Komplex publiziert, allerdings wird auch die Bildung von  $(\text{MCit})_2^{2-}$ - oder  $\text{M}_3\text{Cit}_4^{7-}$ -Spezies bzw. die der entsprechenden ternären Komplexe beschrieben. Trotz vereinzelt abweichender Angaben zur Bildung anderer Komplexe häufen sich demnach in den genannten Bereichen die Literaturangaben zu den jeweiligen Komplexen relativ deutlich. Im Gegensatz dazu ist im sauren Bereich  $\text{pH} 2 - 5$  bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis bis 100-fachem Ligandüberschuss keine Dominanz irgendeiner Spezies zu erkennen. Stattdessen existieren zahlreiche widersprüchliche Literaturangaben zur Bildung von bis zu sechs verschiedenen 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen mit allen Citronensäure-Spezies außer dem  $\text{Cit}^{4-}$ -Ion.

Folglich gibt es keine eindeutige Klarheit, welche Komplexspezies bei urinrelevanten pH-Werten und Ligandkonzentrationen gebildet werden, und es existieren auch kaum lumineszenzspektroskopische Daten zu diesen Spezies. Daher wurde die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit Citronensäure in dieser Arbeit noch einmal über einen großen pH- sowie Ligandkonzentrationsbereich untersucht und mit den Literaturdaten verglichen. Die im Folgenden vorgestellten Arbeiten wurden hauptsächlich mittels TRLFS durchgeführt. Im Falle von Eu(III) kamen darüber hinaus zur weiteren strukturellen Aufklärung der gebildeten Komplexe auch die Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (Attenuated Total Reflection Fourier-Transformed Infrared spectroscopy; ATR-FT-IR), die Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy; NMR) und thermoanalytische Verfahren sowie Löslichkeitsuntersuchungen zum Einsatz.

### 3.3.1 Lumineszenzspektroskopische Eigenschaften von Curium(III) und Europium(III) mit Citronensäure

#### *Komplexierung von Curium(III) mit Citronensäure*

Um die Komplexbildung mit den verschiedenen CS-Spezies zu ermöglichen, wurden Messreihen bei fünf unterschiedlichen, jeweils konstant gehaltenen pH-Werten (2,4, 4,0, 5,5, 8,1 und 12,5) hergestellt und die Ligandkonzentration variiert. Die statischen Emissionsspektren sowie die Verläufe der Lumineszenzlebensdauer von Cm(III) in den einzelnen Lösungen sind in Abbildung 47 – Abbildung 53 dargestellt.

Bei  $\text{pH} 2,4$  weisen die Lumineszenzspektren bis einschließlich  $10^{-4}$  M CS keine signifikanten Veränderungen auf. Das Emissionsmaximum liegt bei  $593,3$  nm mit einer Halbwertsbreite von  $8,1 \pm 0,1$  nm und die Lumineszenzlebensdauer beträgt  $69,7 \pm 2,4$   $\mu\text{s}$ , was den spektroskopischen Parametern des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions entspricht. Auch die Intensität der gemessenen Spektren (integrierte Peakfläche) gleicht in diesem Bereich der des Aqua-Ions, die relative Lumineszenzintensität ( $I_{\text{rel}}$ ) ist somit etwa 1,0. Demgegenüber treten bei Konzentrationen von  $\geq 5 \cdot 10^{-4}$  M CS signifikante Veränderungen auf (Abbildung 47). Das statische Spektrum verbreitert sich, die relative Lumineszenzintensität nimmt zu und bei  $597,1$  nm entwickelt sich ein neues Maximum mit einer Halbwertsbreite von  $5,5$  nm<sup>29</sup>. Dies spricht für die Komplexbildung des Metalls und die Bildung einer *Cm(III)-CS-Spezies 1*. Bei der höchsten, verwendeten Konzentration von  $10^{-3}$  M CS beträgt das Verhältnis der Emissionen bei  $593,3$  und  $597,1$  nm etwa 1 : 0,8. Daraus lässt sich ableiten, dass die Reaktion bei dieser Ligandkonzentration noch nicht abgeschlossen ist. Demzufolge liegt eine Mischung aus den Emissionsspektren des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions und der *Cm(III)-CS-*

<sup>29</sup> Die Angabe der Halbwertsbreiten bezieht sich jeweils auf die gefitteten Einzelpeaks bei der Entfaltung der gemessenen Lumineszenzspektren. Ein Beispiel hierfür wurde bereits in Kapitel 3.2, Abbildung 35 für Harnstoff als Liganden gegeben.

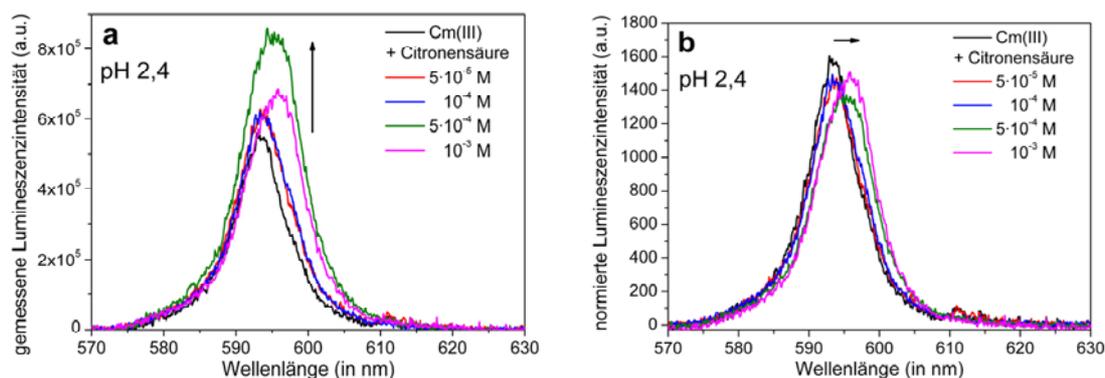


Abbildung 47: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + CS in Wasser bei pH 2,4,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

*Spezies 1* vor. Das spiegelt auch die Lumineszenzlebensdauer, die für höhere Ligandkonzentrationen zwar auf  $> 80$   $\mu$ s ansteigt, jedoch keinen konstanten Wert erreicht, wider (Abbildung 49). Sie entspricht einer Anzahl von sieben verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions und damit der Verdrängung von zwei Wassermolekülen in der *Cm(III)*-CS-*Spezies 1*.

Wird die Komplexierung des Actinids bei pH 4,0 untersucht, treten signifikante Änderungen im Cm(III)-Spektrum bereits bei der kleinsten untersuchten CS-Konzentration auf (Abbildung 48). Das Lumineszenzmaximum ist gegenüber dem des Aqua-Ions zu höherer Wellenlänge verschoben und beträgt 597,3 nm mit einer Halbwertsbreite von 5,3 nm für Ligandkonzentrationen bis  $5 \cdot 10^{-4}$  M CS. Dies spricht für eine starke Komplexierung des Metallions und, da die Parameter denen der bei pH 2,4 gebildeten *Spezies* entsprechen, für das Vorherrschen der *Cm(III)*-CS-*Spezies 1* (Tabelle 11). Allerdings weisen alle Spektren bis  $7,5 \cdot 10^{-5}$  M CS zusätzlich eine Schulter bei etwa 593,8 nm auf, die von noch unkomplexierten  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ionen herrührt. Bei Ligandkonzentrationen von  $> 5 \cdot 10^{-4}$  M wird das Emissionsspektrum dann breiter und es bildet sich ein neues Maximum bei 600,7 nm mit einer Halbwertsbreite von 5,2 nm. Darüber hinaus erhöht sich die relative Lumineszenzintensität von 1,2 für Konzentrationen bis  $10^{-4}$  M CS auf 1,6 bei  $10^{-3}$  M. All das deutet auf die Entstehung einer neuen *Cm(III)*-CS-*Spezies 2* hin. Auch der Verlauf der Emissionslebensdauer belegt die Formation von zwei verschiedenen Komplexen. Während die Lebensdauer mit  $87,9 \pm 1,3$   $\mu$ s einen konstanten Wert für Ligandkonzentrationen  $5 \cdot 10^{-5}$  –  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M aufweist, verlängert sie sich bei höheren CS-Konzentrationen auf bis zu  $99,5 \pm 1,1$   $\mu$ s (Abbildung 49). Diese beiden Emissionslebensdauern entsprechen sieben bis sechs verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions bei niedriger und sechs bis fünf Wassermolekülen bei hoher Ligandkonzentration. In der *Cm(III)*-CS-*Spezies 1* werden demnach zwei bis drei Wassermoleküle durch den Liganden verdrängt, in der *Cm(III)*-CS-*Spezies 2* sogar drei bis vier.

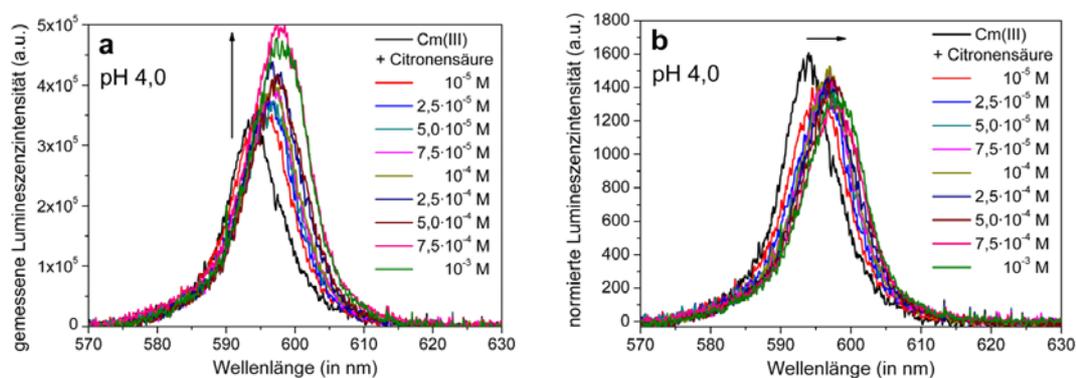


Abbildung 48: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + CS in Wasser bei pH 4,0,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

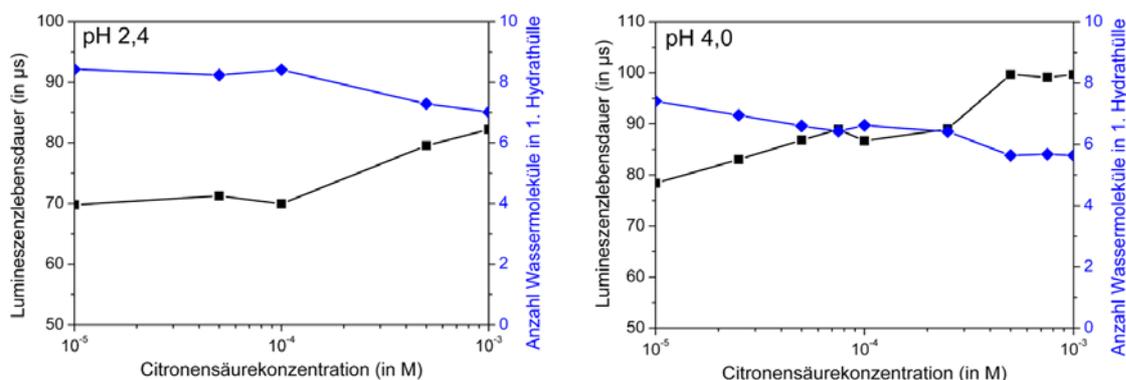


Abbildung 49: Entwicklung der Lebensdauer von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M,  $T = 24$  °C und pH 2,4 (links) bzw. 4,0 (rechts) unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

Auch das Lumineszenzspektrum bei pH 5,5 weist bereits bei der niedrigsten untersuchten CS-Konzentration signifikante Veränderungen gegenüber dem des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions und eine Emissionswellenlänge von 596,8 nm auf (Abbildung 50). Mit steigender Ligandzugabe wird das Spektrum breiter und es bildet sich ein zweites, weiter bathochrom verschobenes Maximum aus. Ab  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M CS ist die Lumineszenzbande wieder schmaler und die Emissionswellenlänge beträgt 600,4 nm mit einer Halbwertsbreite von 6,4 nm. Die relative Lumineszenzintensität in diesem Konzentrationsbereich beträgt 1,8 und die Lebensdauer erreicht einen konstanten Wert von  $125,1 \pm 2,8$  µs. Dies entspricht einer Anzahl von etwa vier verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions und der Verdrängung von bis zu fünf Molekülen durch den Liganden. Alle lumineszenzspektroskopischen Parameter sind denen der bei pH 4 und hohen CS-Konzentrationen gebildeten *Cm(III)-CS-Spezies 2* vergleichbar und belegen die Bildung desselben Komplexes bei diesem pH-Wert (Tabelle 11).

Bei pH 8,1 zeigt bereits das Referenzspektrum von Cm(III) in Wasser signifikante Änderungen, die aus der Hydrolyse des Metallions resultieren (siehe Kapitel 3.1, Abbildung 28). Bei Zugabe von CS tritt beginnend bei  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M CS eine Verschiebung der Emissionswellenlänge zu 604,2 nm mit einer Halbwertsbreite von 6,2 nm auf und die relative Lumineszenzintensität steigt auf 2,0 an (Abbildung 51). Das entspricht der Komplexbildung des Metallions, die in Konkurrenz zur Hydrolyse tritt, und damit der Bildung einer neuen *Cm(III)-CS-Spezies 3*. Da alle statischen Spektren jedoch auch noch eine vom Cm(III)-Hydroxid stammende Schulter aufweisen, ist die Reaktion folglich noch nicht abgeschlossen. Dies wird auch an der stetig steigenden Lumineszenzlebensdauer ersichtlich, die sich zwar bis  $10^{-3}$  M CS auf 205 µs verlängert, jedoch keinen konstanten Wert erreicht (Abbildung 52). Diese Lebensdauer entspricht etwa zwei verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions und demzufolge einer Verdrängung von mindestens sieben Wassermolekülen durch den Liganden.

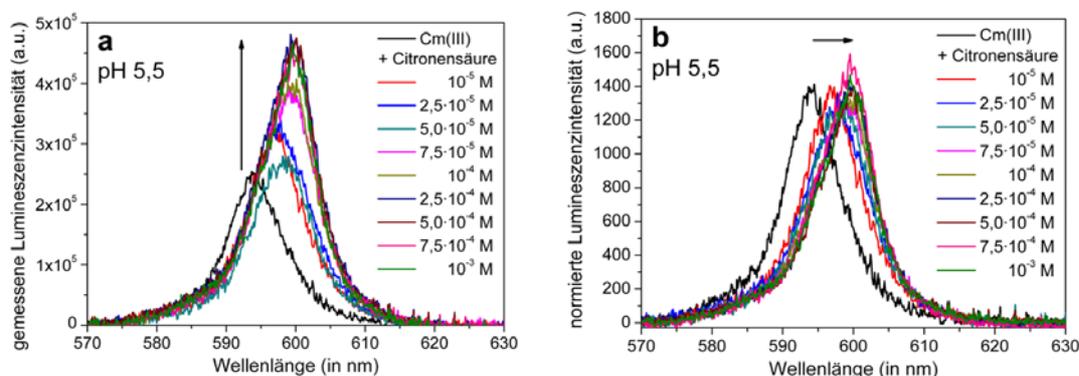


Abbildung 50: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + CS in Wasser bei pH 5,5,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

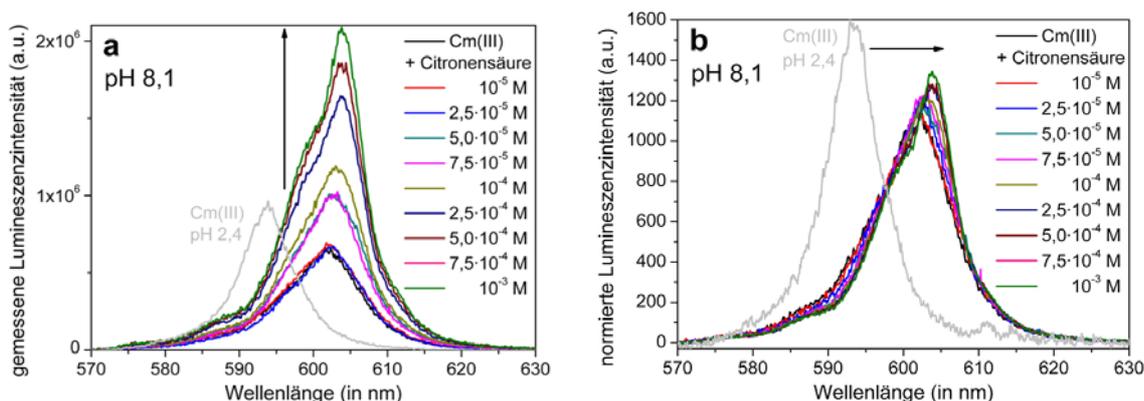


Abbildung 51: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + CS in Wasser bei pH 8,1,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

Die Untersuchungen bei pH 12,5 ergaben kein messbares Lumineszenzspektrum für Konzentrationen  $< 5 \cdot 10^{-4}$  M CS. Dies ist auf die Bildung des  $\text{Cm}(\text{OH})_3$ , das schwer löslich ist und ausfällt, zurückzuführen (siehe Kapitel 3.1, Abbildung 26). Beginnend bei  $5 \cdot 10^{-4}$  M CS ist ein Emissionsspektrum messbar, allerdings ist es sehr stark verrauscht und von geringer Intensität. Erst ab einer Ligandkonzentration von  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M sind die statischen und zeitaufgelösten Spektren auswertbar (Abbildung 53). Die Emissionswellenlänge liegt bei 607,5 nm mit einer Halbwertsbreite von 11,7 nm und die Lumineszenzlebensdauer beträgt  $156,5 \pm 7,3$   $\mu\text{s}$ , was etwa drei verbleibenden und damit bis zu sechs verdrängten Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions entspricht. Das belegt die Bildung einer neuen *Cm(III)-CS-Spezies 4*, die bei hohen CS-Konzentrationen in Konkurrenz zur Hydrolyse des Metallions tritt und ausgefallenes Cm(III) wieder in Lösung bringt. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse ist jedoch davon auszugehen, dass die Komplexbildung bei  $10^{-3}$  M CS noch nicht abgeschlossen ist.

Über die Variation der Ligandkonzentration bei konstanten pH-Werten konnten folglich vier verschiedene Komplexe bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Literaturdaten (Abbildung 46, [216-243]) und lassen sich die einzelnen Cm(III)-CS-Komplexe mit Hilfe der ermittelten lumineszenzspektroskopischen Parameter nun identifizieren und die gemessenen Emissionsspektren interpretieren.

Die *Cm(III)-CS-Spezies 1* kann so als  $\text{CmCitH}$ -Komplex identifiziert werden. Dies ergibt sich einerseits aus der Übereinstimmung des Emissionsmaximums sowie der Lumineszenzlebensdauer bei pH 2,4 mit höheren CS-Konzentrationen und pH 4 mit niedrigeren CS-Konzentrationen, was die Bildung derselben *Cm(III)-CS-Spezies 1* belegt. Andererseits lässt sich das aus der Verdrängung von zwei bis drei Wassermolekülen aus der ersten Hydrathülle des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions durch den Liganden, was einem verdrängten Molekül

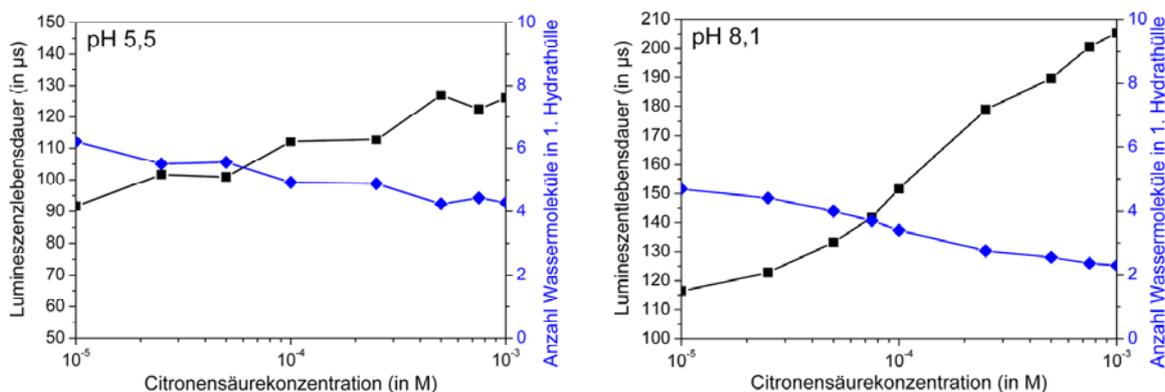


Abbildung 52: Entwicklung der Lebensdauer von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M,  $T = 24$  °C und pH 5,5 (links) bzw. pH 8,1 (rechts) unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

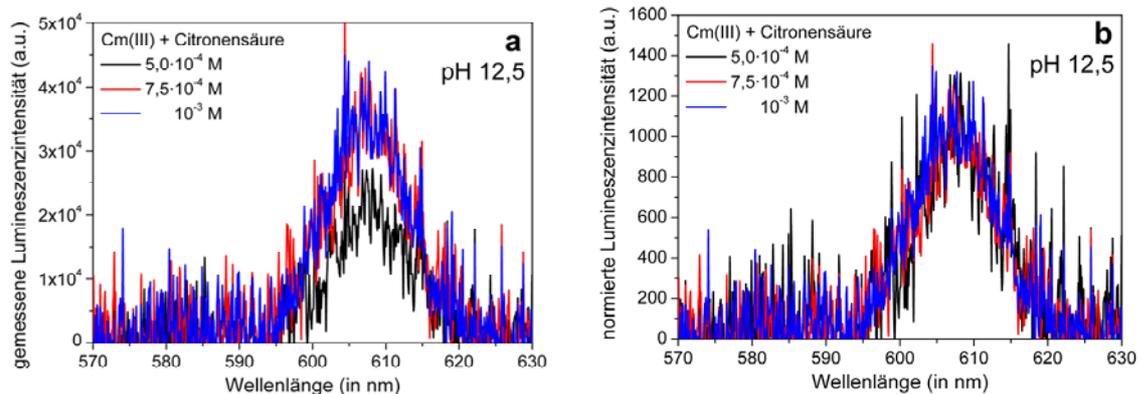


Abbildung 53: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) + CS in Wasser bei pH 12,5,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der CS-Konzentration

pro Carboxyl-Gruppe<sup>30</sup> entspricht, ableiten. Ein dritter Fakt ist, dass die Komplexierung bei pH 2,5 erst bei hohem Ligandüberschuss zu detektieren ist. Vergleicht man mit der Literatur, ist bei diesen experimentellen Parametern fast ausschließlich die Bildung des CmCitH-Komplexes publiziert. Dass sich zusätzlich auch anteilig die CmCitH<sub>2</sub><sup>+</sup>- bzw. CmCitH<sub>3</sub><sup>2+</sup>-Spezies bilden, wird damit nicht ausgeschlossen, konnte in der vorliegenden Arbeit jedoch lumineszenzspektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Dies kann zum Einen an den gewählten experimentellen Parametern liegen, die die Formation der Hydrogencitrato-Komplexe tatsächlich nicht begünstigen. Zum Anderen ist es möglich, dass sich die Komplexe in ihren lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften sehr ähnlich sind und deshalb nicht von CmCitH unterschieden werden können. Eine dritte Möglichkeit ist, dass die Hydrogencitrato-Komplexspezies eine viel geringere Lumineszenzintensität aufweisen als der CmCitH-Komplex und deshalb überdeckt werden. Um dies abschließend zu klären und die (Nicht-)Existenz der CmCitH<sub>2</sub><sup>+</sup>- bzw. CmCitH<sub>3</sub><sup>2+</sup>-Spezies zweifelsfrei zu belegen, sind daher weitere Untersuchungen notwendig.

Die Cm(III)-CS-Spezies 2 kann eindeutig als der CmCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup>-Komplex identifiziert werden. Das ergibt sich zum Einen aus den sehr ähnlichen Emissionsspektren und Lumineszenzlebensdauern bei pH 5,5 und pH 4 mit höheren CS-Konzentrationen, die auf die Dominanz derselben Komplexspezies belegen. Zum Anderen werden bei dieser Spezies vier bis fünf Wassermoleküle aus der ersten Koordinationssphäre des Cm<sup>3+</sup>-Ions durch den Liganden verdrängt. Geht man erneut davon aus, dass jede Carboxyl-Gruppe ein Wassermolekül verdrängt, ist folglich ein Komplex mit einem Citrat- und einem Hydrogencitrat-Liganden gebildet worden. Darüber hinaus deuten auch die Literaturdaten auf die vorrangige Existenz dieses Komplexes bei den gewählten experimentellen Parametern hin.

Die bei pH 8,1 mit der Hydrolyse der Metallionen konkurrierende Cm(III)-CS-Spezies 3 erweist sich auf Grund folgender Gesichtspunkte als Cm(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup>-Komplex: i) Vorliegen des Liganden als vollständig deprotoniertes Citrat-Ion bei diesem pH-Wert (Abbildung 44), ii) Protonierung der CS durch die Komplexierung erscheint bei diesem pH-Wert sehr unwahrscheinlich sowie iii) Anzahl der verdrängten Wassermoleküle spricht für die Bindung von sechs Carboxyl-Gruppen und damit für eine 1:2-Stöchiometrie. Darüber hinaus zeigen Literaturdaten die Dominanz des Cm(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup>-Komplexes im gesamten nahneutralen bis leicht basischen pH-Bereich.

Bei der letzten, im sehr Basischen gebildeten Cm(III)-CS-Spezies 4 handelt es sich entweder um einen binären Komplex, in dem die Hydroxyl-Gruppe der CS ebenfalls an der Metallbindung beteiligt ist, oder einen ternären Komplex mit Citrat- und Hydroxo-Liganden. Die exakte Stöchiometrie und Zusammensetzung der Spezies kann zwar nicht angegeben werden, da nur zwei auswertbare Lumineszenzspektren

<sup>30</sup> Die Art der Komplexierung der Carboxyl-Gruppe wird in Kapitel 3.3.2 eingehend diskutiert und in Übereinstimmung mit der Literatur [231] als monodentat identifiziert. Somit bietet jede Carboxyl-Gruppe eine Bindungsstelle und verdrängt je ein Wassermolekül.

vorliegen und keine Referenzdaten existieren, allerdings weisen ATR-FT-IR-Messungen von Eu(III) + CS auf die Beteiligung der Hydroxylgruppe an der Metallbindung hin (siehe Kapitel 3.3.2). Wird zusätzlich berücksichtigt, dass auswertbare Lumineszenzspektren erst bei hohem Ligandüberschuss gemessen wurden, deutet dies auf die Bildung eines 1 : 2-Komplexes hin. Daher lässt sich vermuten, dass es sich bei der *Cm(III)-CS-Spezies 4* um den binären  $\text{CmCit}_2^{5-}$ -Komplex handelt. Damit konnten jeweils die laut Literaturdaten dominierenden Komplexspezies verifiziert und den TRLFS-Spektren zugewiesen werden. Bei sauren pH-Werten und äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis bis niedrigem Ligandüberschuss sprechen die Ergebnisse zudem deutlich für die bevorzugte Bildung von 1 : 1-Komplexen, weshalb die mitunter publizierte Bildung von 1 : 2-Komplexen unter diesen Bedingungen zweifelhaft erscheint.

Um die pH-Stabilität der einzelnen Komplexspezies zu bestimmen, wurde eine Messreihe mit konstanter Ligandkonzentration im Bereich pH 1 – 13 untersucht (Abbildung 54 – Abbildung 56). Dabei nimmt die relative Lumineszenzintensität mit steigendem pH-Wert stetig zu, bevor sie ab pH 7,6 wieder sinkt. Darüber hinaus verschiebt sich das Emissionsmaximum schrittweise zu höheren Wellenlängen und die Lumineszenzlebensdauer verlängert sich, bevor sie ab etwa pH 12 wieder kürzer wird. Auffällig sind nahezu identische Spektren und konstante Lebensdauern in definierten Bereichen, was auf die Dominanz einer bestimmten Komplexspezies bei diesen pH-Werten hindeutet. Bei pH 1,7 liegt das Emissionsmaximum bei 593,6 nm und die Lebensdauer beträgt 69,1  $\mu\text{s}$ . Beide Werte entsprechen damit denen des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions. Ab pH 1,9 verschiebt sich die Emissionswellenlänge bathochrom und die relative Lumineszenzintensität nimmt zu. Für pH 2,9 – 3,3 betragen die beiden Parameter 597,0 nm sowie 1,3, darüber hinaus steigt die Lebensdauer auf  $95,3 \pm 2,4 \mu\text{s}$  an. Alle Größen entsprechen damit denen der *Cm(III)-CS-Spezies 1* (Tabelle 11) und belegen die Dominanz des  $\text{CmCitH}$ -Komplexes im sauren pH-Bereich. Bis pH 5,5 verschiebt sich die Emissionswellenlänge weiter bathochrom und auch die Intensität nimmt stetig zu. Für alle Spektren im Bereich pH 5,5 – 7,0 liegt das Lumineszenzmaximum bei 599,3 nm und die relative Lumineszenzintensität beträgt 1,9. Auch die Lebensdauer weist bei diesen pH-Werten mit  $132,9 \pm 2,4 \mu\text{s}$  einen konstanten Wert auf. Alle Parametern stimmen folglich mit denen der *Cm(III)-CS-Spezies 2* überein (siehe Tabelle 11) und belegen die Dominanz des  $\text{CmCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Komplexes. Zwischen pH 7,0 und pH 10,1 verschiebt sich das Emissionsmaximum weiter zu höheren Wellenlängen und die relative Lumineszenzintensität nimmt wieder ab. Die Lebensdauer verlängert sich erneut, allerdings zeigen alle zeitaufgelösten Spektren in diesem pH-Bereich ein biexponentielles Abklingen<sup>31</sup>. Die kürzere

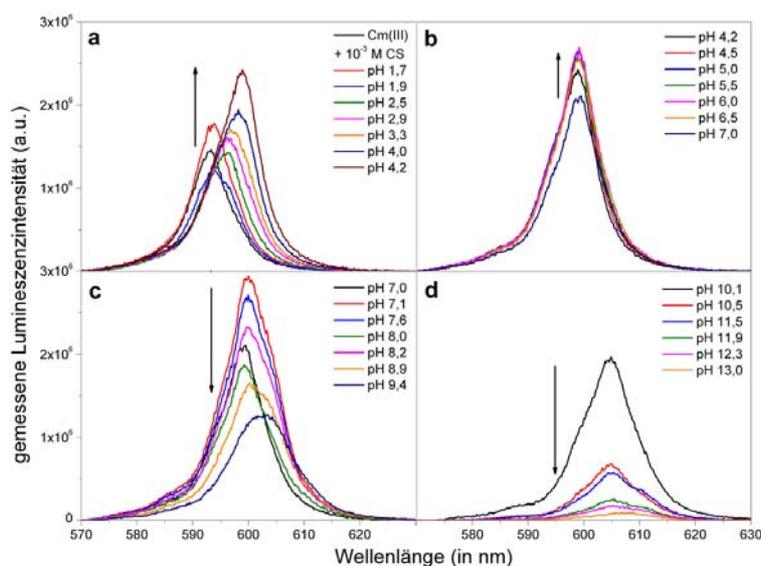


Abbildung 54: gemessene statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-7} \text{ M Cm(III)} + 10^{-3} \text{ M CS}$  in Wasser bei  $I = 0,1 \text{ M}$  und  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

<sup>31</sup> Zur Verdeutlichung des mono- bzw. biexponentiellen Lumineszenzabfalls befindet sich jeweils eine Abklingkurve bei pH 6, 9 und 11 in Anhang V.

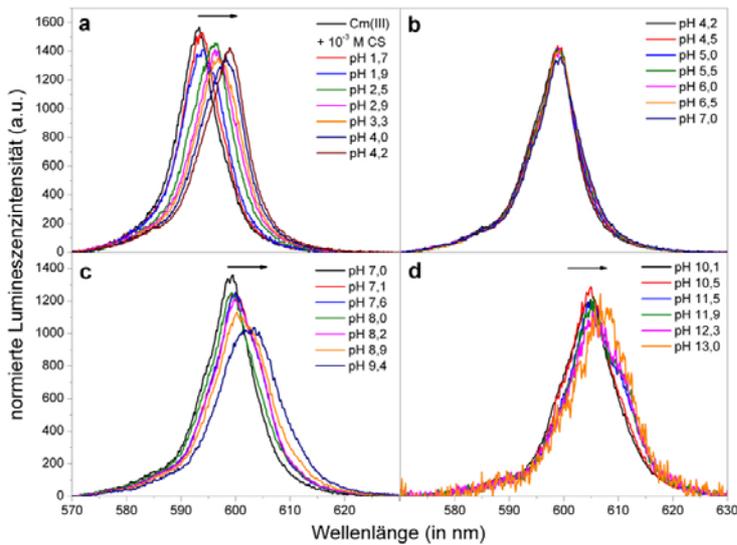


Abbildung 55: normierte statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) +  $10^{-3}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Lebensdauer beträgt dabei  $127,9 \pm 11,7 \mu\text{s}$  und entspricht damit dem Wert der vorangegangenen  $\text{CmCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Spezies, die längere beträgt  $237,9 \pm 38,1 \mu\text{s}$  (Abbildung 56b). Bei pH 10,1 – 10,5 weisen die Emissionsspektren ein identisches Maximum bei 604,5 nm, eine relative Lumineszenzintensität von 1,7 und wieder monoexponentielles Abklingen der Lumineszenz mit einer Lebensdauer von  $245,3 \pm 22,9 \mu\text{s}$  auf. Dies entspricht zum Einen der längeren Lebensdauer bei pH 7,0 – 10,1 und zum Anderen den lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der *Cm(III)-CS-Spezies 3* (Tabelle 11). Folglich dominiert in diesem pH-Bereich der  $\text{Cm}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex und das biexponentielle Abklingen der Lumineszenz bei pH 7,0 – 10,1 beruht auf dem gleichzeitigen Vorliegen der  $\text{CmCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ - und  $\text{Cm}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplexe. Wird der pH-Wert noch weiter erhöht, kommt es erneut zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums, einhergehend mit einer Verbreiterung und signifikanten Intensitätsabnahme, weshalb die Spektren zunehmend stark verrauschen. Es bildet sich eine Schulter bei etwa 610 nm und die Lumineszenzlebensdauer verkürzt sich bei pH 13,0 wieder bis auf  $206 \mu\text{s}$ . All das sind deutliche Anzeichen für die Hydrolyse der  $\text{Cm}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Spezies und die Bildung eines Komplexes mit dem  $\text{Cit}^{4-}$ -Anion. Da unter den gewählten Bedingungen jedoch kein Reinspektrum oder eine konstante Lebensdauer gemessen wurde, kann die genaue Zusammensetzung dieser Komplexspezies nicht angegeben werden. Es erscheint jedoch plausibel, dass die 1 : 2-Stöchiometrie erhalten bleibt und sich der bereits in der Konzentrationsreihe bei pH 12,5 vermutete  $\text{CmCit}_2^{5-}$ -Komplex bildet.

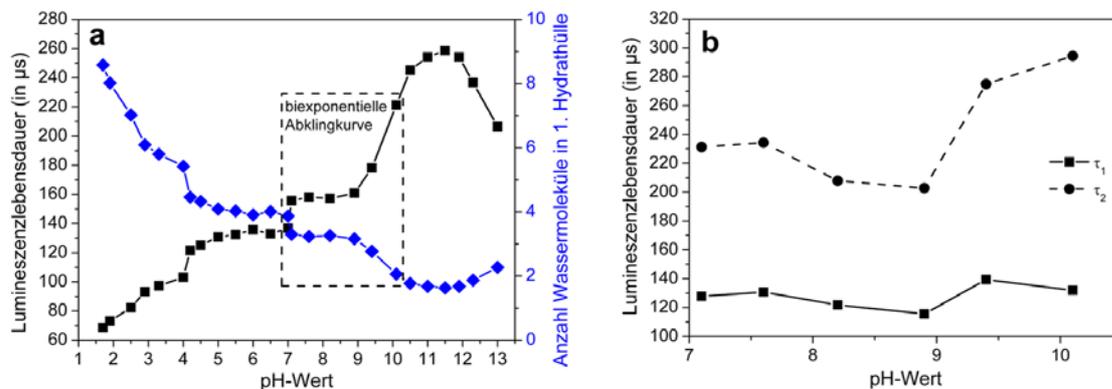


Abbildung 56: Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) +  $10^{-3}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert (a) sowie Bereich der biexponentiellen Abklingkurve bei pH 7 – 10 (b)

Tabelle 11: Vergleich der lumineszenzspektroskopischen Parameter der identifizierten Cm(III)-CS-Komplexspezies

Spezies	pH-Wert	[CS] (in M)	$\lambda$ (in nm)	FWHM (in nm) <sup>a</sup>	$I_{\text{rel}}$ <sup>b</sup>	$\tau$ (in $\mu\text{s}$ )	n H <sub>2</sub> O
Cm <sup>3+</sup> -Aqua-Ion	1,0 – 6,0	0	593,3	7,7	1,0	67,5	8,8
CmCitH	2,4	$\geq 5 \cdot 10^{-4}$	597,1	5,5	1,4	> 80	< 7,2
	4,0	$< 5 \cdot 10^{-4}$	597,3	5,3	1,2	87,9	6,5
	2,9 – 3,3 <sup>c</sup>	$10^{-3}$	597,0	9,1	1,3	95,3	6,0
CmCitH <sub>2</sub> CitH <sup>2-</sup>	4,0	$> 5 \cdot 10^{-4}$	600,7	5,2	1,6	99,5	5,6
	5,5 <sup>d</sup>	$\geq 2,5 \cdot 10^{-4}$	600,4	6,4	1,8	125,1	4,3
	5,5 – 7,0 <sup>c</sup>	$10^{-3}$	599,3	9,1	1,9	132,9	4,0
Cm(CitH) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	8,1	$\geq 2,5 \cdot 10^{-5}$	604,2	6,2	2,0	> 205	< 2,3
	10,1 – 10,5 <sup>c</sup>	$10^{-3}$	604,5	10,3	1,7	237,9	2,0

<sup>a</sup> ... Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum Height)

<sup>b</sup> ... relative Lumineszenzintensität (integrierte Peakfläche) im Vergleich zum Cm<sup>3+</sup>-Aqua-Ion ( $I_{\text{rel}} = 1$ )

<sup>c</sup> ... Modellrechnungen zeigen, dass in der pH-Reihe der jeweils dominierende Komplex nie allein vorliegt und immer mindestens 20 % der Cm<sup>3+</sup>-Ionen in anderen (Komplex-) Spezies gebunden sind, weshalb die Lumineszenzlebensdauern länger und die FWHM breiter als in den Konzentrationsreihen sind

<sup>d</sup> ... Modellrechnungen zeigen, dass neben dem dominierenden CmCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup>-Komplex noch etwa 20 % Cm(CitH)<sub>2</sub>-Spezies vorliegen, daher ist die bestimmte Lebensdauer länger als bei pH 4,0

Vergleicht man alle Ergebnisse miteinander, wird ersichtlich, dass die in den Konzentrationsreihen bestimmten Spezies auch in der pH-Reihe identifiziert werden konnten (Tabelle 11). So treten nacheinander die CmCitH-, CmCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup>- sowie Cm(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup>- Spezies auf und wandeln sich ineinander um. Darüber hinaus ist außerdem erkennbar, dass die Komplexe sehr stabil sind und die Bildung von Cm(III)-Hydroxiden unterdrücken. Während in der Konzentrationsreihe bei pH 8,1 und  $10^{-3}$  M CS durchaus noch Hydroxid-Anteile im Spektrum zu finden sind, zeigen die Emissionsspektren der pH-Reihe keine Anzeichen für eine Hydrolyse bei pH < 10,5. Noch deutlicher zeigt sich dies beim Vergleich der Konzentrationsreihe bei pH 12,5 mit den Messungen der pH-Reihe.

Zur Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten wurden die statischen Emissionsspektren aller Konzentrationsreihen<sup>32</sup> bis auf pH 12,5 verwendet, mit Specfit und HypSpec einzeln ausgewertet und anschließend gemittelt. Aus den dargelegten Gründen wurden die Bildungskonstanten der CmCitH-Spezies (111-Komplex) sowie der beiden 1 : 2-Komplexe CmCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup> (123-Spezies) und Cm(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup> (122-Spezies) ermittelt. Die Berechnung der Konstante für die CmCit<sub>2</sub><sup>5-</sup>-Spezies (120-Komplex) mit deprotonierter Hydroxyl-Gruppe der CS wurde ebenfalls versucht, erbrachte auf Grund der unzureichenden Spektrenanzahl jedoch kein vernünftiges Ergebnis. Die ermittelten Komplexbildungskonstanten gelten daher für die folgenden Reaktionsgleichungen:



Unter Berücksichtigung der pK<sub>s</sub>-Werte der Liganden lassen sich aus den log K-Werten die Bruttobildungskonstanten berechnen. Diese gelten für folgende Reaktionen:



<sup>32</sup> Die Spektren der pH-Reihen wurden nicht in die Berechnung der Konstanten einbezogen, da es sich hier um spektrofotometrische Titrations handelt, bei denen es üblich ist, direkt nach der Einstellung des pH-Wertes zu messen. Demzufolge besteht die Möglichkeit, dass sich gerade bei pH-Werten, bei denen sich zwei Cm(III)-CS-Spezies ineinander umwandeln, das Gleichgewicht vor bzw. innerhalb der Messung noch nicht einstellen konnte. Dies ist auch ursächlich für geringe Abweichungen zwischen den experimentellen Ergebnissen und der in Abhängigkeit vom pH-Wert berechneten Speziation.

Die aus den Messreihen mit variierender CS-Konzentration ermittelten Komplexstabilitätskonstanten betragen  $\log \beta_{111} = 20,95 \pm 0,20$ ,  $\log \beta_{123} = 43,79 \pm 0,25$  und  $\log \beta_{122} = 38,40 \pm 0,69$  sowie  $\log K_{111} = 7,41 \pm 0,20$ ,  $\log K_{123} = 10,99 \pm 0,25$  und  $\log K_{122} = 11,32 \pm 0,69$ . Insbesondere die  $\log K$ -Werte zeigen, dass die Reaktionsgleichgewichte in allen Fällen deutlich auf Seiten der Produkte liegen und es sich folglich um starke Komplexe handelt. Dies begründet auch die experimentellen Befunde, dass die Reaktion bei pH 4 und 5,5 bereits bei der niedrigsten untersuchten Ligandkonzentration stattfindet und bei pH 8,1 und 12,5 mit der Hydrolyse des Metallions konkurrieren kann. Bei der Berechnung der Bildungskonstanten zeigte sich jedoch, dass sich bei pH 2,4 ein größerer Wert für  $\log \beta_{111}$  ergibt als bei pH 4 und 5,5. Dies kann ein Indiz dafür sein, dass bei diesem pH-Wert zusätzlich auch einer der Hydrogencitrato-Komplexe gebildet und ohne Berücksichtigung dieser Spezies der CmCitH-Komplex überinterpretiert wird. Die mittels Faktorenanalyse und Entfaltung bestimmten Lumineszenzspektren der einzelnen Cm(III)-Spezies aus den Messreihen bei variierender CS-Konzentration sind in Abbildung 57 dargestellt. Die Emissionswellenlängen betragen 596,9 nm für den CmCitH-, 600,1 nm für den CmCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup>- sowie 603,8 nm für den Cm(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup>-Komplex und stimmen damit sehr gut mit den gemessenen Spektren überein.

Die mit Hilfe der ermittelten Komplexbildungskonstanten berechnete Speziation von Cm(III) in wässriger CS-Lösung ist in Abbildung 58 dargestellt. Die Diagramme zeigen deutlich, dass es sich bei CS um ein komplexes Ligandensystem handelt, da bei den gewählten experimentellen Parametern bis auf wenige Ausnahmen immer mehrere Cm(III)-Spezies gleichzeitig nebeneinander vorliegen. Dies führt unweigerlich zu Schwierigkeiten bei der Interpretation der Messergebnisse, der Identifikation einzelner Komplexe sowie der Bestimmung von Stabilitätskonstanten und erklärt auch die zahlreichen Unstimmigkeiten in der Literatur (Tabelle 13 und Tabelle 14).

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass im System Cm(III) + CS verschiedene Komplexspezies gebildet werden, von denen drei sicher identifiziert wurden. Bei sauren pH-Werten und niedrigem Ligandüberschuss dominiert der 1 : 1-Komplex CmCitH mit dem Citrat-Anion. Vom Cm<sup>3+</sup>-Aqua-Ion unterscheidet er sich durch eine bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge um 4,5 nm und eine um 22  $\mu$ s längere Lumineszenzlebensdauer. Bei pH 4 – 7 und höherem Ligandüberschuss dominiert der 1 : 2-Komplex CmCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup> mit jeweils einem Citrat- und Hydrogencitratliganden, dessen Lumineszenzspektrum ein zum Aqua-Ion um 7 nm bathochrom verschobenes Emissionsmaximum und eine um 42  $\mu$ s längere Lebensdauer aufweist. Bei leicht basischen pH-Werten tritt v. a. die Bildung des 1 : 2-Komplexes Cm(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup> in Konkurrenz zur Hydrolyse der Metallionen. Gegenüber dem Cm<sup>3+</sup>-Aqua-Ion weist das Spektrum dieser Spezies eine bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge um knapp 11 nm und eine Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer um etwa 155  $\mu$ s auf. Darüber hinaus gibt es Hinweise auf eine weitere Spezies bei stark basischen Werten pH  $\geq$  12, in der zusätzlich zu den Carboxyl-Gruppen auch die Hydroxyl-Gruppe der CS deprotoniert wird und sich an der Cm(III)-Bindung beteiligt.

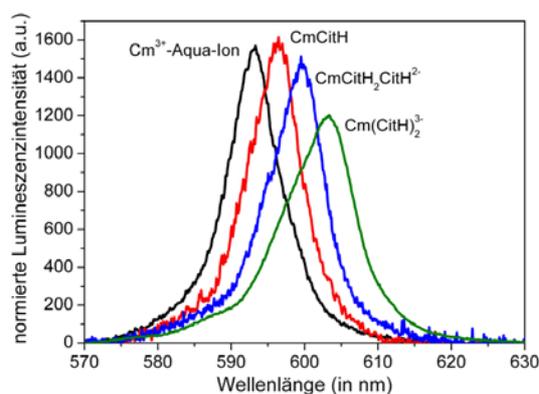


Abbildung 57: mittels Specfit und HypSpec entfaltete Lumineszenzspektren der einzelnen Spezies im Cm(III)-CS-System bei I = 0,1 M und T = 24 °C unter Inertbedingungen

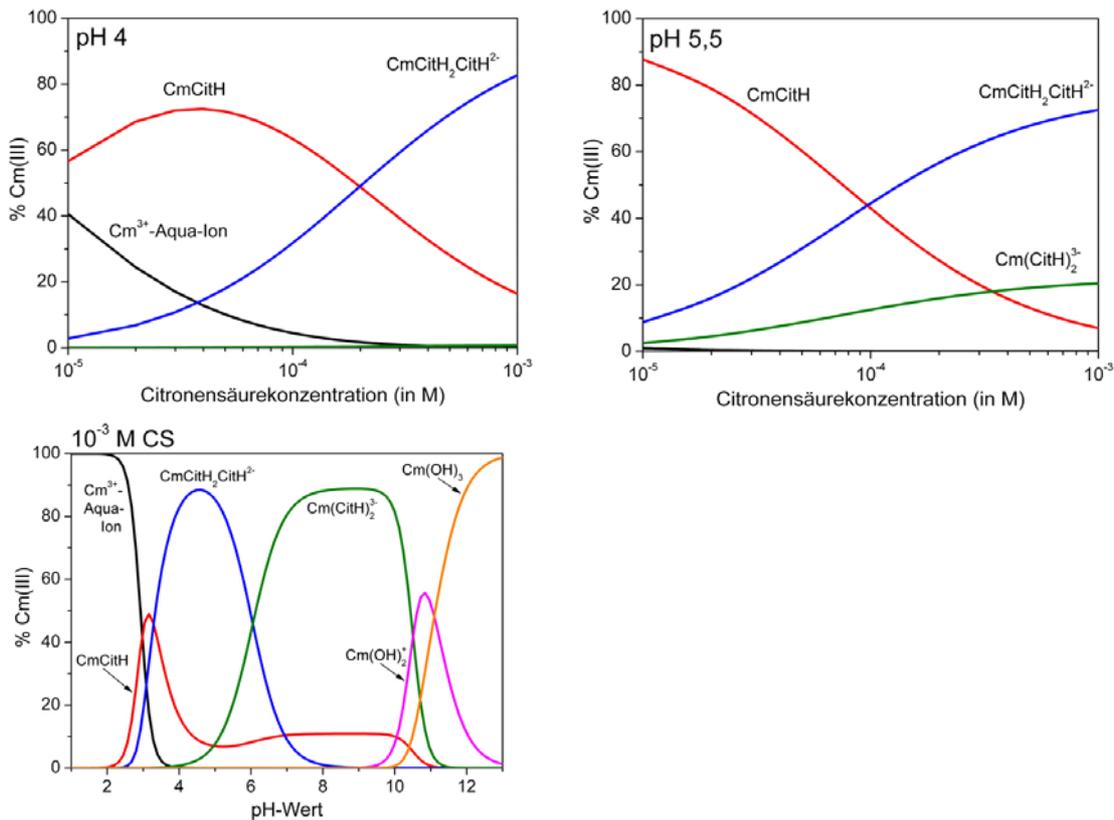


Abbildung 58: Speziationsdiagramm von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) in wässriger CS-Lösung bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen bei pH 4 (oben links) und pH 5,5 (oben rechts) in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration sowie bei  $10^{-3}$  M CS in Abhängigkeit vom pH-Wert (unten)

### Komplexierung von Europium(III) mit Citronensäure

In Analogie zu den Experimenten mit Cm(III) wurde die Komplexierung des Lanthanids mit CS zuerst bei konstanten pH-Werten (2, 4, 5,5, 8,5 und 13) und variabler Ligandkonzentration untersucht. Die statischen Emissionsspektren sowie die Verläufe der Lumineszenzlebensdauer von Eu(III) in den einzelnen Lösungen sind in Abbildung 59 – Abbildung 65 dargestellt.

Im sauren Bereich bei pH 2,0 weisen die Lumineszenzspektren bis zu einer Konzentration von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M CS keine Veränderungen zu dem des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions auf (Abbildung 59). Die Emissionsmaxima liegen bei 591,6 nm für den  ${}^7\text{F}_1$ -Übergang und 616,3 nm für den  ${}^7\text{F}_2$ -Übergang. Das Intensitätsverhältnis und die Lumineszenzlebensdauer betragen 1 : 0,5 und 108 – 115  $\mu\text{s}$ . Folglich ist bei diesen

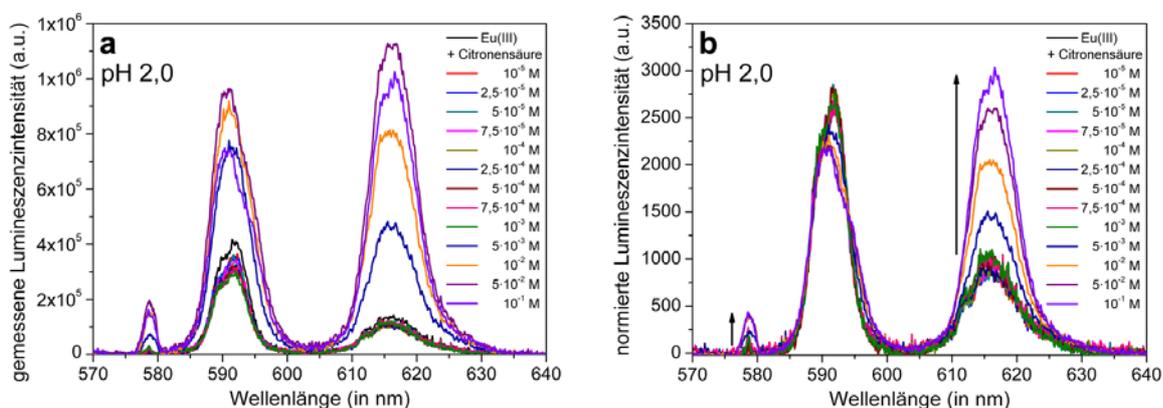


Abbildung 59: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + CS in Wasser bei pH 2,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

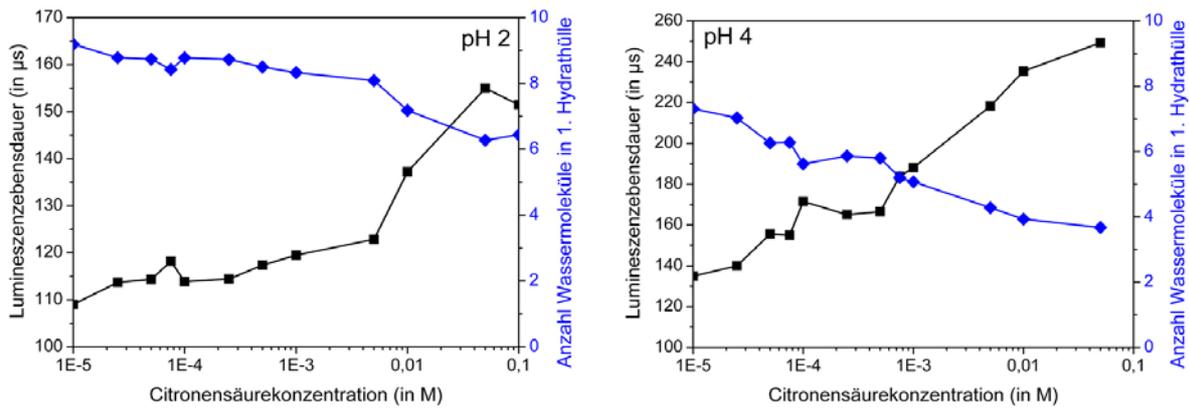


Abbildung 60: Entwicklung der Lebensdauer von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M,  $T = 24$  °C und pH 2 (links) bzw. pH 4 (rechts) unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

Ligandkonzentrationen spektroskopisch keine Komplexbildung von Eu(III) sichtbar. Demgegenüber treten bei Konzentrationen  $\geq 5 \cdot 10^{-4}$  M CS folgende, signifikante Änderungen im Eu(III)-Spektrum auf: i) Erscheinen des  ${}^7F_0$ -Übergangs, ii) Aufspaltung der  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Übergänge, iii) starke Intensitätszunahme der *hypersensitiven*  ${}^7F_2$ -Bande und daher Inversion des Intensitätsverhältnisses sowie iv) Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer (Abbildung 60). All diese Faktoren belegen die Komplexbildung des Metallions und die Bildung einer *Eu(III)-CS-Spezies 1*. Da das Intensitätsverhältnis jedoch keinen konstanten Wert erreicht und bis zum letzten Lumineszenzspektrum der Messreihe Veränderungen detektiert werden, muss die Komplexbildung als noch nicht abgeschlossen betrachtet werden. Bei der höchsten verwendeten CS-Konzentration liegen die Emissionsmaxima der *Eu(III)-CS-Spezies 1* bei 578,7 nm ( ${}^7F_0$ -Übergang), 590,5 und 594,0 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 614,1 und 616,7 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang) und das Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 1,6. Das Auftreten des  ${}^7F_0$ -Übergangs deutet darauf hin, dass die sphärische Symmetrie des Metallions durch die Komplexbildung mit CS leicht gestört wird. Die Lumineszenzlebensdauer von  $> 145$  µs entspricht sieben bis sechs verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions und damit einer Verdrängung von zwei bis drei Molekülen.

Im Gegensatz zur ersten Messreihe zeigt das statische Emissionsspektrum bei pH 4,0 bereits bei der kleinsten untersuchten Konzentration von  $10^{-5}$  M CS deutliche Unterschiede zu dem des Aqua-Ions (Abbildung 61). So tritt mit steigender Ligandkonzentration zum Einen der  ${}^7F_0$ -Übergang in Erscheinung, zum Anderen werden die Übergänge in die  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Grundzustände aufgespalten. Darüber hinaus ist eine signifikante Intensitätszunahme der *hypersensitiven*  ${}^7F_2$ -Bande, einhergehend mit einer Inversion des Intensitätsverhältnisses, zu beobachten und auch die Emissionslebensdauer verlängert sich mit steigender CS-Konzentration (Abbildung 60). Bei  $10^{-4}$  –  $10^{-3}$  M CS weist das statische Eu(III)-Spektrum Emissionswellenlängen bei 578,7 nm ( ${}^7F_0$ -Übergang), 590,5 und 593,9 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 614,0 und

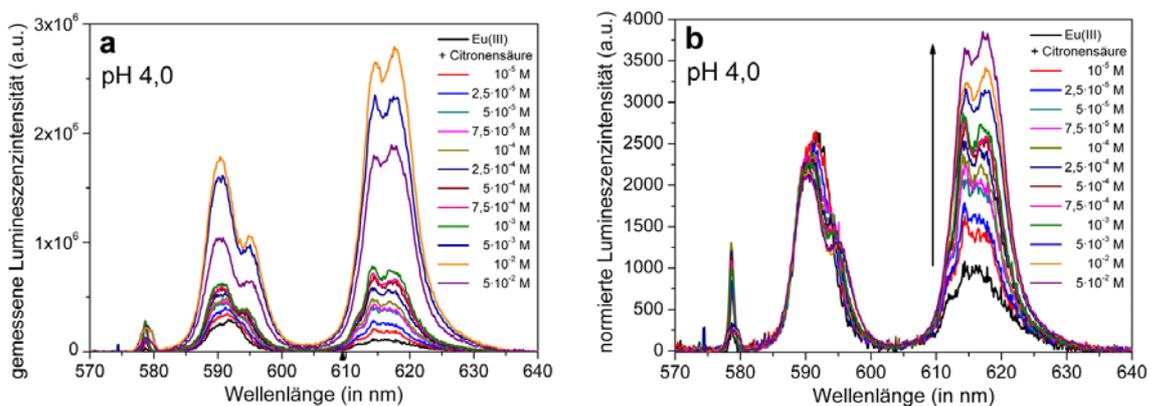


Abbildung 61: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + CS in Wasser bei pH 4,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

616,8 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang) auf und das Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 1,5. Die Lumineszenzintensität der  ${}^7F_0$ -Bande wächst dabei bis  $10^{-4}$  M CS an und nimmt danach wieder ab. Für  $10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$  M CS weist auch die Emissionslebensdauer mit  $167,7 \pm 3,7$   $\mu$ s einen konstanten Wert auf. Demnach verbleiben noch etwa sechs Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des Metallions, während drei vom Liganden verdrängt werden. Dies spricht für die Komplexierung des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions und, da die lumineszenzspektroskopischen Parameter denen der bei pH 2,0 bestimmten *Eu(III)*-CS-Spezies 1 entsprechen (Tabelle 12), für die Bildung desselben Komplexes im genannten Konzentrationsbereich. Die relativ starke Lumineszenzintensität des  ${}^7F_0$ -Übergangs deutet dabei auf eine signifikante Störung der Kugelsymmetrie des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions hin. Bei Ligandkonzentrationen  $> 10^{-3}$  M verlängert sich die Lumineszenzlebensdauer noch einmal deutlich und auch im statischen Emissionsspektrum sind Veränderungen festzustellen. Die normierte Intensität des  ${}^7F_0$ -Übergangs nimmt stark ab, was ein Indiz dafür ist, dass die Symmetrie im Komplex wieder zunimmt, das Intensitätsverhältnis steigt erneut an und Aufspaltung sowie Feinstruktur des  ${}^7F_1$ -Übergangs werden deutlicher. Dies weist auf die Bildung einer neuen *Eu(III)*-CS-Spezies 2 hin. Da jedoch keiner der genannten Parameter wieder einen konstanten Wert erreicht, ist die Formation dieses Komplexes bei den gewählten Bedingungen anscheinend noch nicht abgeschlossen. Bei der höchsten untersuchten CS-Konzentration liegen die Lumineszenzwellenlängen der *Eu(III)*-CS-Spezies 2 bei 578,9 nm ( ${}^7F_0$ -Übergang), 591,6 und 595,1 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 614,1 und 617,2 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang) und das Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 2,2. Die Lebensdauer verlängert sich auf  $> 245$   $\mu$ s, was vier verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions entspricht. Folglich werden in diesem Komplex mindestens fünf Wassermoleküle vom Liganden verdrängt.

Auch bei pH 5,5 zeigt das Lumineszenzspektrum bereits bei der kleinsten untersuchten CS-Konzentration signifikante Unterschiede zu dem des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions (Abbildung 62). So nimmt die Intensität des  ${}^7F_0$ -Übergangs bis  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M CS deutlich zu, danach jedoch wieder ab. Dies deutet auf die Bildung zweier unterschiedlicher Komplexe, in denen die sphärische Symmetrie des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions unterschiedlich stark gestört wird, hin. Darüber hinaus treten die bereits bei pH 4,0 beschriebene Aufspaltung der  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Übergänge sowie die Intensitätszunahme der *hypersensitiven*  ${}^7F_2$ -Bande mit der Inversion des Intensitätsverhältnisses und die Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer (Abbildung 63) auf. Ab einer Konzentration von  $4 \cdot 10^{-4}$  M CS liegen die Emissionswellenlängen der statischen Spektren bei 578,9 nm ( ${}^7F_0$ -Übergang), 590,5 und 595,0 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang), sowie 614,0 und 617,3 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang) und das Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 2,0. Auch die Lumineszenzlebensdauer weist mit  $250,3 \pm 5,3$   $\mu$ s einen konstanten Wert für diese Konzentrationen auf. Demnach verbleiben vier bis drei Wassermoleküle in der ersten Hydratationsphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions, während fünf bis sechs vom Liganden verdrängt werden. Alle lumineszenzspektroskopischen Parameter entsprechen damit denen der bereits bei pH 4,0 beschriebenen *Eu(III)*-CS-Spezies 2 (Tabelle 12) und belegen die Bildung desselben Komplexes auch bei diesem pH-Wert.

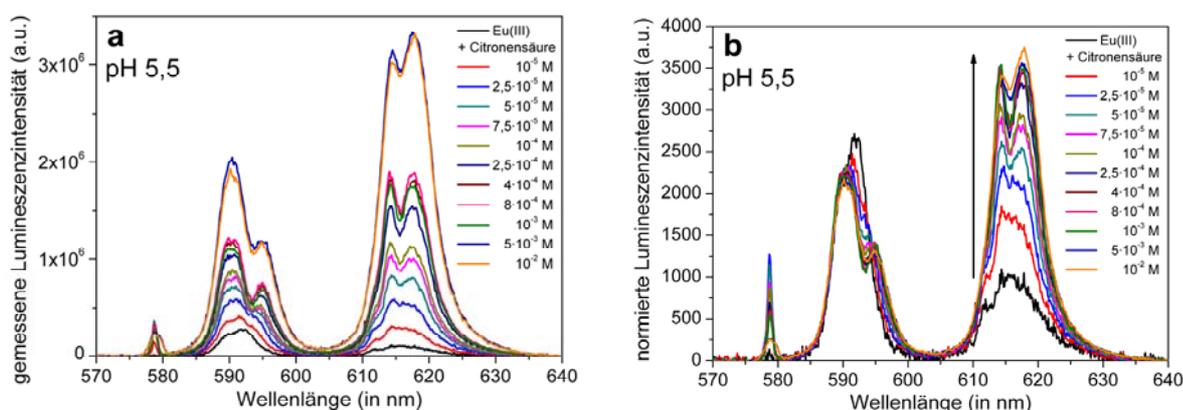


Abbildung 62: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M *Eu(III)* + CS in Wasser bei pH 5,5,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

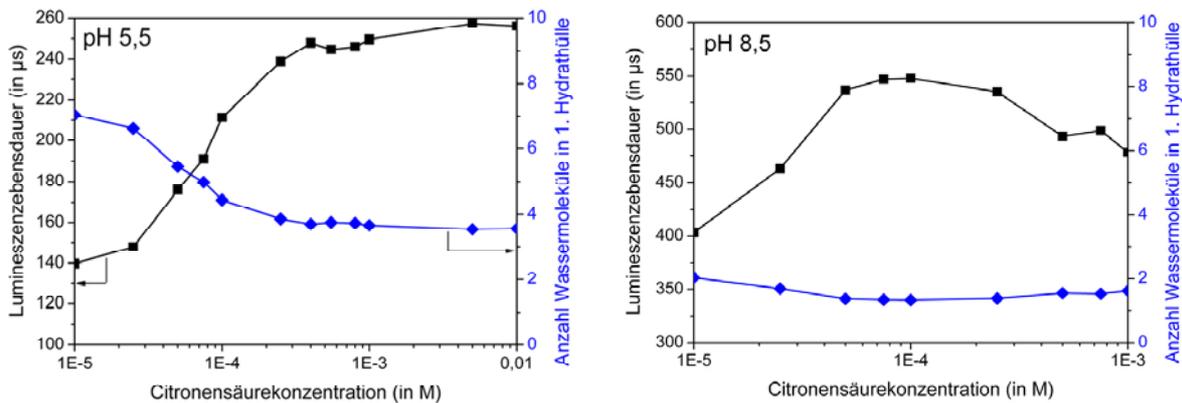


Abbildung 63: Entwicklung der Lebensdauer von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M,  $T = 24$  °C und pH 5,5 (links) bzw. pH 8,5 (rechts) unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

Wird die Komplexierung bei pH 8,5 untersucht, sind bereits im Referenzspektrum von Eu(III) in Wasser signifikante Änderungen zu verzeichnen, die aus der Hydrolyse des Metallions resultieren (siehe Kapitel 3.1, Abbildung 30). Bei Zugabe des Liganden tritt bereits bei der kleinsten untersuchten Konzentration eine leichte, bathochrome Verschiebung des  ${}^7F_0$ -Übergangs von 578,8 zu 579,3 nm auf (Abbildung 64). Darüber hinaus weisen die Emissionsbanden der Übergänge in die  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Grund-zustände eine Aufspaltung in vier bzw. drei Einzelpeaks auf. Die Lumineszenzmaxima betragen 589,5, 592,5, 595,3 und 598,9 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 611,6, 614,8 und 619,7 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang). Das Intensitätsverhältnis ist konstant 1 : 2,4 für Konzentrationen  $\geq 2,5 \cdot 10^{-5}$  M CS. All das belegt die Komplexierung des Metallions und die Bildung einer *Eu(III)-CS-Spezies 3*, die in Konkurrenz zur Hydrolyse tritt. Allerdings handelt es sich bei den gemessenen Spektren trotz der konstanten lumineszenzspektroskopischen Parameter um Mischspektren aus zwei verschiedenen, gleichzeitig nebeneinander vorliegenden Eu(III)-Spezies. Dies ergibt sich aus der Feinstruktur der  ${}^7F_1$ -Bande, die eine Aufspaltung in vier einzelne Lumineszenzmaxima zeigt. Da der  ${}^7F_1$ -Grundzustand durch das Ligandenfeld jedoch lediglich in maximal  $2J + 1 = 3$  Stark-Niveaus aufgespalten werden kann (siehe Kapitel 2.3.2), muss es sich folglich um ein Mischspektrum handeln. Auch eine genaue Betrachtung der Lumineszenzbande des  ${}^7F_0$ -Übergangs zeigt, dass diese in zwei einzelne Maxima aufgespalten ist. Da dieses Grundniveau jedoch entartet ist und demzufolge durch das Ligandenfeld gar nicht aufgespalten werden kann (siehe Kapitel 2.3.2), müssen somit zwei verschiedene Eu(III)-Spezies nebeneinander vorliegen. In Anbetracht der gewählten experimentellen Parameter und der Ergebnisse der Cm(III)-Komplexierung mit CS bei pH 8,1 ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich bei den zwei Eu(III)-Spezies um ein Eu(III)-Hydroxid und eine neue *Eu(III)-CS-Spezies 3* handelt. Dafür sprechen einerseits die Emissionsbanden bei 592,5 und 611,6 nm, die mit steigender Ligandkonzentration stark abnehmen und bei der höchsten verwendeten

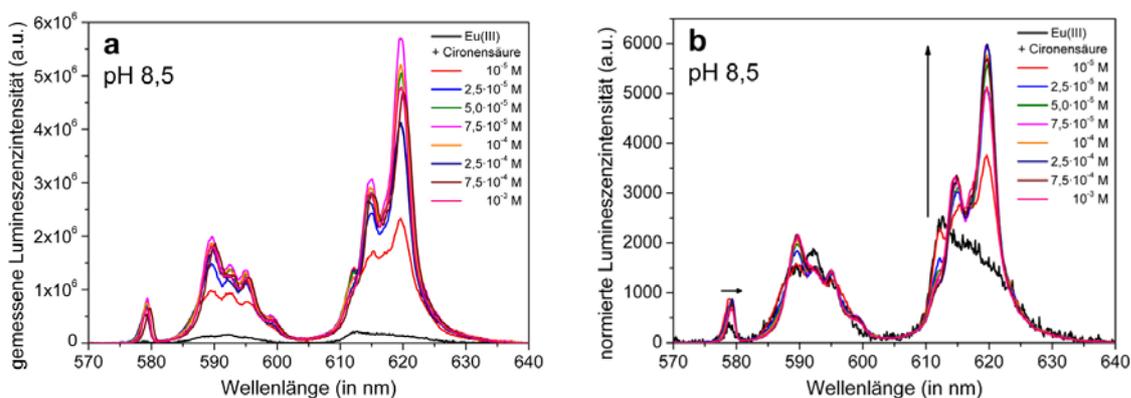


Abbildung 64: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + CS in Wasser bei pH 8,5,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

Konzentration kaum noch vorhanden sind, folglich also nicht zum Spektrum dieses Komplexes gehören. Andererseits zeigt der  ${}^7F_0$ -Übergang nur im Bereich  $10^{-5}$  –  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M CS die erwähnte Aufspaltung in zwei Emissionswellenlängen, bei  $10^{-3}$  M CS ist jedoch nur noch das Maximum bei 579,3 nm vorhanden. All das spricht dafür, dass die *Eu(III)-CS-Spezies 3* erst bei hohen CS-Konzentrationen dominiert und die Komplexbildung innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches noch nicht abgeschlossen ist. Dies zeigt sich auch an der Lumineszenzlebensdauer, die sich bis  $10^{-4}$  M CS verlängert, für höhere Ligandkonzentrationen jedoch wieder kürzere Werte aufweist und bei der höchsten verwendeten CS-Konzentration etwa 478  $\mu$ s beträgt (Abbildung 63). Bemerkenswert ist allerdings, dass alle Lumineszenzkurven trotz des Vorliegens von zwei verschiedenen Eu(III)-Spezies immer monoexponentiell abklingen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Ligand-Wasser-Austausch schneller erfolgt, als die Emission des angeregten Komplexes abklingt und folglich immer die mittlere Lebensdauer gemessen wird. Die Lumineszenzlebensdauer bei höchster CS-Konzentration entspricht einer Anzahl von zwei bis einem verbliebenen Wassermolekül(en) in der ersten Hydrathülle des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions und damit einer Verdrängung von sieben bis acht Molekülen durch den Liganden.

Bei pH 13,0 und Ligandkonzentrationen  $\leq 2,5 \cdot 10^{-4}$  M konnte kein Lumineszenzspektrum gemessen werden, was auf die Bildung des schwer löslichen  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  zurückzuführen ist (siehe Kapitel 3.1, Abbildung 26). Erst ab  $5 \cdot 10^{-4}$  M CS sind die statischen und zeitaufgelösten Spektren auswertbar (Abbildung 65). Mit steigender Ligandkonzentration nimmt die Emissionsintensität im Bereich des  ${}^7F_0$ -Übergangs zu, im Bereich des  ${}^7F_2$ -Übergangs jedoch ab. Gleichzeitig bildet sich die Feinstruktur der  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Banden deutlicher heraus und die Verrauschung der Spektren nimmt ab. Für Ligandkonzentrationen  $\geq 10^{-2}$  M liegen die Lumineszenzmaxima bei 578,6 nm ( ${}^7F_0$ -Übergang), 589,1 und 598,5 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 612,5 und 620,0 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang) und das Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 1,8. Dies spricht für eine neue *Eu(III)-CS-Spezies 4*, deren Bildung mit der Hydrolyse des Metallions konkurriert und diese verdrängt. Die Lumineszenzlebensdauer verlängert sich mit steigender Ligandkonzentration und erreicht mit  $676,1 \pm 2,9 \mu$ s einen konstanten Wert für  $\geq 5 \cdot 10^{-2}$  M CS. Dies entspricht etwa einem verbleibenden Wassermolekül in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions und damit der Verdrängung von acht Molekülen durch den Liganden.

Über die Variation der CS-Konzentration bei konstanten pH-Werten wurden demnach vier verschiedene Komplexspezies bestimmt. Die Identifizierung dieser Spezies erfolgt ebenso wie bei Cm(III) unter Berücksichtigung der Literaturdaten (Abbildung 46, [216-239, 243]) und mit Hilfe der ermittelten lumineszenzspektroskopischen Parameter.

Dabei zeigt sich, dass bei pH 2 mit höheren CS-Konzentrationen und pH 4 mit niedrigen Ligandkonzentrationen dieselbe *Eu(III)-CS-Spezies 1* vorliegt. An Hand der Literaturdaten und Cm(III)-Ergebnisse spricht das für die Bildung des  $\text{EuCitH}$ -Komplexes. Darüber hinaus belegt die aus der Lumineszenzlebensdauer berechnete Anzahl verbliebener Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions die Verdrängung von drei Molekülen durch den Liganden in der *Eu(III)-CS-Spezies 1*. Unter der Annahme, dass jede Carboxyl-Gruppe ein Wassermolekül<sup>33</sup> verdrängt, spricht dies ebenfalls für die Bindung eines Citrat-Ions. Dass jedoch wie bei Cm(III) zusätzlich in geringen Anteilen auch die Spezies  $\text{EuCitH}_3^{2+}$  oder  $\text{EuCitH}_2^+$  gebildet werden, kann im Rahmen dieser Arbeit weder ausgeschlossen noch belegt werden. Dies kann einerseits an den gewählten experimentellen Parametern liegen, die die Bildung der Hydrogencitrato-Komplexe tatsächlich nicht begünstigen, andererseits ist es denkbar, dass die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der Spezies zu ähnlich sind und sie deshalb nicht unterschieden werden können oder von der  $\text{EuCitH}$ -Spezies überdeckt werden. Um das abschließend zu klären und die Existenz dieser Komplexe zweifelsfrei zu be- oder widerlegen, sind daher weitere Untersuchungen notwendig.

<sup>33</sup> Die Art der Komplexbildung der Carboxyl-Gruppe wird in Kapitel 3.3.2 eingehend diskutiert und in Übereinstimmung mit der Literatur [231] als monodentat identifiziert. Somit bietet jede Carboxyl-Gruppe eine Bindungsstelle und verdrängt je ein Wassermolekül.

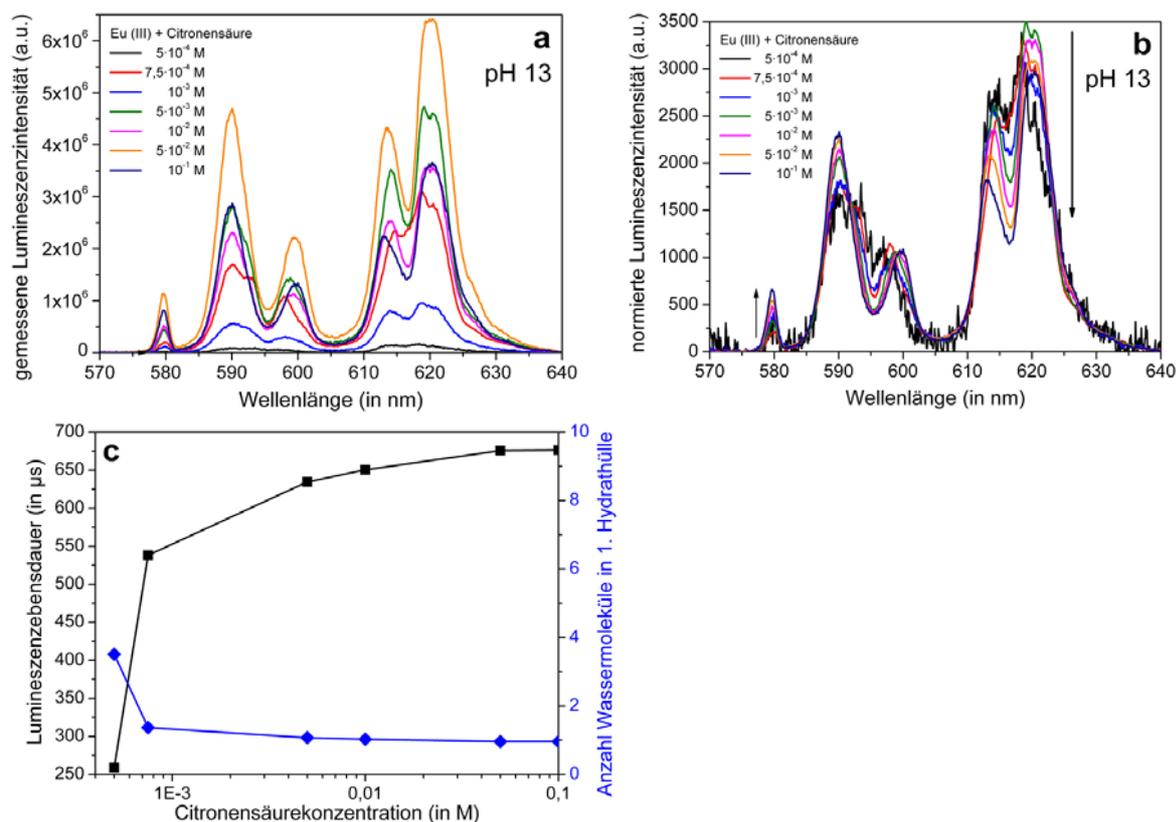


Abbildung 65: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren sowie Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer (c) von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + CS in Wasser bei pH 13,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

Die *Eu(III)-CS-Spezies 2* wird als der  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^-$ -Komplex identifiziert. Dies ergibt sich zum Einen daraus, dass bei pH 4 mit höheren CS-Konzentrationen und pH 5,5 fast über den gesamten Ligandenkonzentrationsbereich auf Grund der sehr ähnlichen Emissionsspektren die gleiche Komplexspezies vorliegen muss und in der Literatur bei diesen experimentellen Parametern insbesondere Angaben zum  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^-$ -Komplex dominieren. Zum Anderen entspricht die Lumineszenzlebensdauer dieser Spezies der Verdrängung von fünf Wassermolekülen aus der ersten Koordinationssphäre des Metallions. Geht man wie beim  $\text{EuCitH}$ -Komplex davon aus, dass jede Carboxyl-Gruppe ein Wassermolekül verdrängt, wird folglich der Komplex mit je einem Citrat- und Hydrogencitrat-Liganden gebildet.

Die bei pH 8,5 mit der Hydrolyse des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions konkurrierende *Eu(III)-CS-Spezies 3* wird als  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex identifiziert. Zum Einen liegt CS bei diesem pH-Wert ausschließlich in Form des Citrats vor, zum Anderen tritt die Komplexbildung erst bei höheren Ligandkonzentrationen auf, was auf die Bindung von mehr als einem Ligandmolekül hindeutet. Darüber hinaus ergibt sich aus der Lumineszenzlebensdauer die Verdrängung von mindestens sechs Wassermolekülen und Literaturdaten belegen bei pH 8 - 9 ebenfalls die vorrangige Existenz der  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Spezies.

Bei der letzten *Eu(III)-CS-Spezies 4*, die bei pH 13 gebildet wird, handelt es sich entweder um einen binären Komplex, in dem auch die Hydroxyl-Gruppe der CS an der Metallbindung beteiligt ist, oder einen ternären Komplex mit Citrat- und Hydroxo-Liganden. Da ATR-FT-IR-Messungen eine Deprotonierung der Hydroxyl-Gruppe im Komplex bei sehr basischen pH-Werten zeigen (siehe Kapitel 3.3.2), spricht dies für die Bildung des  $\text{EuCit}_2^{5-}$ -Komplexes. Ein weiteres Argument für den binären und gegen den ternären Komplex ist die Lumineszenzlebensdauer, die einer Verdrängung von acht Wassermolekülen entspricht. Unter der Annahme einer 1 : 2-Stöchiometrie durch den Ligandüberschuss, bedeutet das die Verdrängung von je vier Wassermolekülen pro CS-Molekül im  $\text{EuCit}_2^{5-}$ -Komplex und damit von je einem Molekül pro funktioneller Gruppe. Damit konnten jeweils die laut Literaturdaten dominierenden

Komplexspezies identifiziert und den TRLFS-Spektren zugewiesen werden. Darüber hinaus wurde im Basischen ein neuer Komplex nachgewiesen und charakterisiert, da in der Literatur zwar die MCit- und (MCit)<sub>2</sub>-Spezies dreiwertiger Actinide und Lanthanide beschrieben sind [224, 226, 227, 238, 241], der MCit<sub>2</sub><sup>5-</sup>-Komplex bisher jedoch noch nicht.

Um die pH-Stabilität der einzelnen Komplexspezies zu bestimmen, wurde außerdem eine Messreihe bei konstanter Konzentration von 10<sup>-3</sup> M CS (Ligandüberschuss) und pH 2 – 12 untersucht (Abbildung 66 – Abbildung 68). Dabei nimmt die gemessene Lumineszenzintensität mit steigendem pH-Wert stetig zu, bevor sie ab pH 10 wieder sinkt. Darüber hinaus werden die <sup>7</sup>F<sub>1</sub>- und <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergänge aufgespalten und die Lumineszenzlebensdauer verlängert sich. Auffällig sind Bereiche, in denen identische Emissionsspektren und Lumineszenzlebensdauern gemessen werden, was auf die Dominanz einer bestimmten Eu(III)-CS-Spezies bei diesen pH-Werten hindeutet. Bei pH 2,1 weist das Emissionsspektrum die Maxima des Eu<sup>3+</sup>-Aqua-Ions und eine nur geringfügig längere Lebensdauer auf. Folglich findet die Komplexbildung mit CS nur bei einem vernachlässigbar kleinen Anteil der Eu<sup>3+</sup>-Ionen statt. Ab pH 2,3 treten jedoch der im Aqua-Komplex verbotene Übergang in den <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Grundzustand und die oben beschriebenen Veränderungen im Lumineszenzspektrum auf. Bei pH 2,3 – 5,5 liegen mehrere Eu(III)-Spezies gleichzeitig nebeneinander vor, was sich sowohl an der Lumineszenzlebensdauer (Abbildung 68) als auch dem Intensitätsverhältnis zeigt. Zwar nehmen beide Parameter in diesem pH-Bereich stetig zu, jedoch erreichen sie keine konstanten Werte. Bei pH 3,5 entsprechen die Emissionsmaxima bei 578,7 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergang), 591,5 und 593,9 nm (<sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Übergang) sowie 614,0 und 616,7 nm (<sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergang), das Intensitätsverhältnis von 1 : 1,4 und die Lebensdauer mit 153,3 ± 5,9 µs den Parametern der *Eu(III)-CS-Spezies 1*. Darüber hinaus weist die Emissionsbande des <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergangs bei diesem pH-Wert auch die größte Intensität auf, was ebenfalls für die Dominanz des EuCitH-Komplexes spricht. Im Bereich pH 5,5 – 7,5 sind alle statischen Spektren nahezu identisch und weisen Emissionsmaxima bei 578,8 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergang), 590,5 und 595,0 nm (<sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Übergang) sowie 614,0 und 617,5 nm (<sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergang) auf. Auch das Intensitätsverhältnis und die Lebensdauer weisen mit 1 : 2,0 und 259,7 ± 7,7 µs in diesem pH-Bereich konstante Werte auf. Alle lumineszenzspektroskopischen Parameter entsprechen damit denen der *Eu(III)-CS-Spezies 2* und belegen die Dominanz des EuCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup>-Komplexes bei diesen pH-Werten. Beginnend bei pH 8,3 zeigen sowohl die statischen Spektren als auch die Lebensdauer deutliche Charakteristika der *Eu(III)-CS-Spezies 3* und sind bei pH 9,0 – 11,0 nahezu identisch. Die Lumineszenzwellenlängen liegen bei 579,1 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergang), 589,2, 592,2, 594,9 und 598,7 nm (<sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Übergang) sowie 611,2, 614,5 und 619,4 nm (<sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergang) und das Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 2,4. Die Aufspaltung

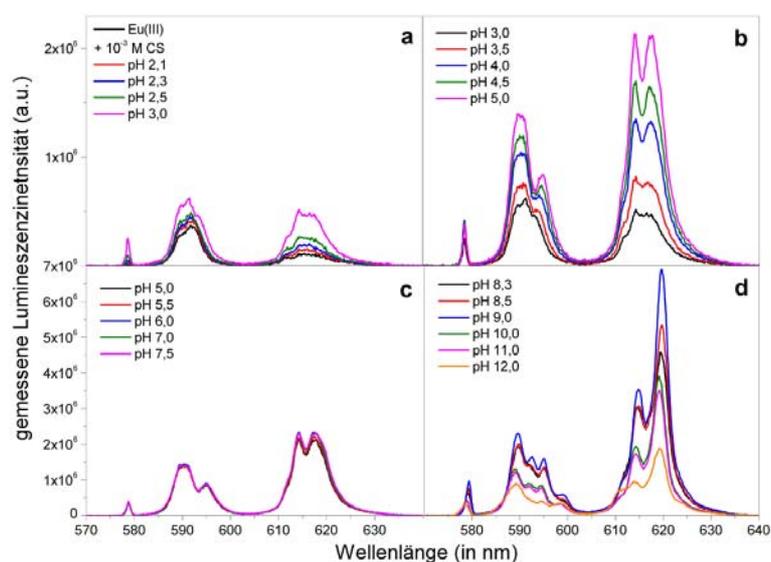


Abbildung 66: gemessene statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) +  $10^{-3}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

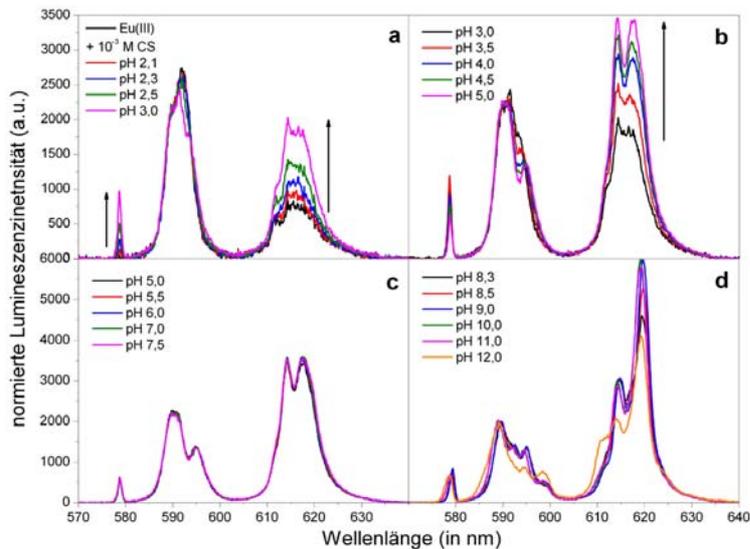


Abbildung 67: normierte statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) +  $10^{-3}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

der  ${}^7F_1$ -Bande in vier Einzelpeaks zeigt dabei deutlich, dass jedoch zwei unterschiedliche Eu(III)-Spezies gleichzeitig nebeneinander vorliegen müssen. Folglich ist auch die Lumineszenzlebensdauer mit  $588,3 \pm 7,3$   $\mu\text{s}$  deutlich länger als die bei pH 8,5 für den  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex bestimmte. Da bei Cm(III) in demselben pH-Bereich ein biexponentielles Abklingen der Lumineszenz beobachtet (Abbildung 56) und das gleichzeitige Vorliegen der  $\text{MCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ - sowie der  $\text{M}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Spezies nachgewiesen wurde, ist davon auszugehen, dass trotz der monoexponentiellen Lumineszenzabnahme auch bei Eu(III) diese Komplexspezies gebildet werden. Das gleichzeitige Vorliegen eines Eu(III)-Hydroxids erscheint dagegen auf Grundlage der Messungen bei pH 8,5 und variierender CS-Konzentration unwahrscheinlich. Wird der pH-Wert noch weiter erhöht, zeigen sich bei pH 12 erneut signifikante Änderungen im Lumineszenzspektrum. Die Emissionsbanden werden breiter, die gemessene Intensität nimmt stark ab, das Spektrum verflacht deutlich und auch die Lebensdauer wird wieder kürzer. All das sind Anzeichen für eine Hydrolyse des  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplexes und die Bildung entweder einer binären Spezies mit Beteiligung der Hydroxyl-Gruppe oder einer ternären Spezies mit zusätzlichen Hydroxo-Liganden. Eine zweifelsfreie Zuordnung ist im Rahmen der Arbeit nicht möglich, weil unter den gewählten Bedingungen weder ein Reinspektrum noch eine konstante Lumineszenzlebensdauer gemessen wurde. Da bei pH 12 die Lebensdauer mit  $539,7$   $\mu\text{s}$  allerdings der der  $\text{Eu}(\text{III})\text{-CS-Spezies 4}$  aus der Konzentrationsreihe bei pH 13,0 und  $10^{-3}$  M CS entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass sich bei sehr basischen pH-Werten folglich der  $\text{EuCit}_2^{5-}$ -Komplex bildet.

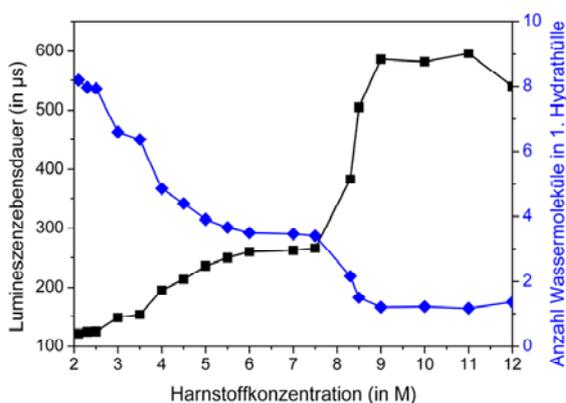


Abbildung 68: Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) +  $10^{-3}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

In einer zweiten Messreihe wurde die pH-Stabilität der Komplexe bei  $3 \cdot 10^{-5}$  M CS (äquimolares Metall-Ligand-Verhältnis) im selben pH-Bereich untersucht (Abbildung 69 – Abbildung 71). Dabei zeigen sich Gemeinsamkeiten, aber auch deutliche Unterschiede zur pH-Reihe bei Ligandüberschuss. Beiden Messreihen gemeinsam sind die mit steigendem pH-Wert deutliche Erhöhung der Lumineszenzintensität der *hypersensitiven*  ${}^7F_2$ -Bande und des Intensitätsverhältnisses. Auch die Entwicklung der Emissionslebensdauer weist einen ähnlichen Verlauf wie bei Ligandüberschuss auf. Unterschiede zeigen sich jedoch in der Feinstruktur und Aufspaltung der Emissionsbanden sowie den Werten der Lumineszenzlebensdauer. Während das Eu(III)-Spektrum bei Ligandüberschuss nur bei pH 2,1 dem des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions entspricht, weisen die Lumineszenzspektren bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis die unveränderten Emissionsmaxima des Aqua-Komplexes bis einschließlich pH 3,0 auf. Auch das Intensitätsverhältnis von 1 : 0,6 und die Lebensdauer von 108 – 112  $\mu\text{s}$  entsprechen den lumineszenzspektroskopischen Parametern des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions. Folglich beginnt die Komplexierung von Eu(III) bei äquimolarer CS-Konzentration erst bei  $\text{pH} > 3$  und damit später als bei Ligandüberschuss. Ein weiterer Unterschied ist, dass die lumineszenzspektroskopischen Parameter bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis nur in einem pH-Bereich wirklich konstante Werte annehmen. Zwar sind die normierten statischen Spektren sowohl bei  $\text{pH} 4,5 - 6,0$  als auch  $\text{pH} 8,5 - 10,0$  nahezu identisch, allerdings nimmt die Emissionslebensdauer nur im erstgenannten Bereich einen konstanten Wert an. Bei  $\text{pH} 3,0 - 4,5$  liegen mehrere Eu(III)-Spezies gleichzeitig nebeneinander vor, was sich an der länger werdenden Lumineszenzlebensdauer (Abbildung 71) und dem steigenden Intensitätsverhältnis zeigt. Die nahezu identischen Spektren bei  $\text{pH} 4,5 - 6,0$  weisen Emissionsmaxima bei 578,7 nm ( ${}^7F_0$ -Übergang), 590,7 und 593,7 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 614,1 und 616,5 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang), ein Intensitätsverhältnis von 1 : 1,3 und eine Lumineszenzlebensdauer von  $156,7 \pm 8,2 \mu\text{s}$  auf. Alle Werte entsprechen damit denen der *Eu(III)-CS-Spezies 1* und belegen die Dominanz des  $\text{EuCitH}$ -Komplexes bei diesen pH-Werten, während bei Ligandüberschuss im selben Bereich die  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Spezies dominiert. Bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis weist jedoch keines der Lumineszenzspektren die Parameter und Charakteristika der *Eu(III)-CS-Spezies 2* auf. Dies führt zu dem Schluss, dass der  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Komplex unter diesen experimentellen Bedingungen gar nicht oder nur in sehr kleinen, spektroskopisch nicht detektierbaren Anteilen gebildet wird. Der  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex wird dagegen scheinbar gebildet und dominiert offenbar bei basischen Werten von  $\text{pH} 8,5 - 10,0$ . Dies ist einerseits aus der leichten, bathochromen Verschiebung der  ${}^7F_0$ -Bande auf 579,0 nm und den Emissionsmaxima bei 589,2, 595,2 und 598,9 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 614,5 und 619,6 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang), andererseits aus dem konstanten Intensitätsverhältnis von 1 : 2,4 ersichtlich. Allerdings

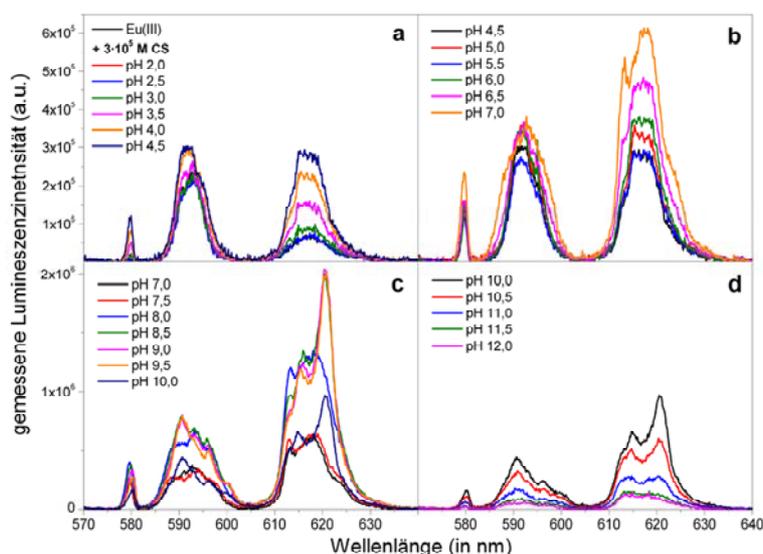


Abbildung 69: gemessene statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) +  $3 \cdot 10^{-5}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

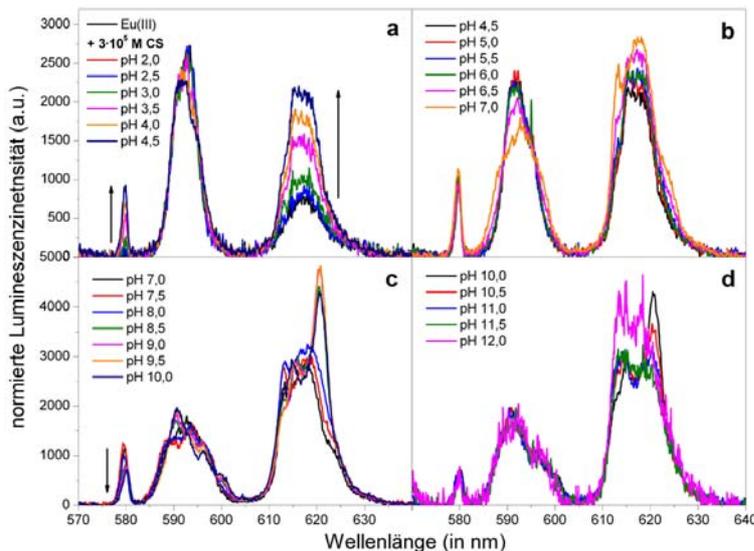


Abbildung 70: normierte statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) +  $3 \cdot 10^{-5}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

ist die scheinbare Dominanz dieses Komplexes jedoch nur spektroskopischer Natur, da er von allen gebildeten Komplexen die mit Abstand stärkste Lumineszenzintensität aufweist (Abbildung 64a und Abbildung 66). Daher dominiert die Emission des  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplexes das statische Spektrum selbst dann, wenn er wie in diesem Fall<sup>34</sup> nur in geringen Anteilen gebildet wird. Dass neben diesem Komplex noch eine weitere Spezies vorliegen muss, zeigt sich in der Lumineszenzlebensdauer, die im genannten pH-Bereich zwischen 400 und 500  $\mu\text{s}$  relativ stark schwankt. Der Einfluss von Hydroxid-Ionen im Basischen wird bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis bereits bei  $\text{pH} > 10,5$  deutlich. So werden die Banden breiter und die gemessene Lumineszenzintensität nimmt stark ab, wodurch die Spektren zunehmend verrauschen. Damit einhergehend verkürzt sich auch die Lumineszenzlebensdauer von 400  $\mu\text{s}$  bei  $\text{pH} 10,5$  auf 254  $\mu\text{s}$  bei  $\text{pH} 12,0$ . All das sind deutliche Zeichen für eine Hydrolyse und die Bildung entweder einer ternären Spezies mit zusätzlichem Hydroxo-Liganden oder eines binären Komplexes mit deprotonierter Hydroxyl-Gruppe des Liganden. Die lumineszenzspektroskopischen Daten entsprechen zwar nicht der bei  $\text{pH} 13$  und hohen Ligandkonzentrationen gebildeten *Eu(III)-CS-Spezies 4*, dafür jedoch denen des ersten bei  $\text{pH} 13$  messbaren Spektrums mit  $5 \cdot 10^{-4}$  M CS (Abbildung 65b). Das spricht für die Bildung einer neuen *Eu(III)-CS-Spezies 5* und in Anbetracht des

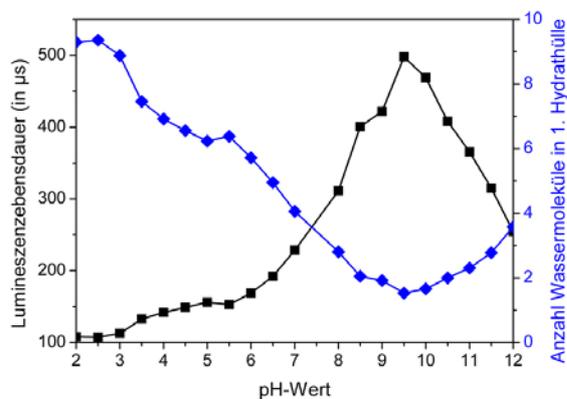


Abbildung 71: Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) +  $3 \cdot 10^{-5}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

<sup>34</sup> Modellrechnungen zur Speziation von Eu(III) im CS-System zeigen, dass sich der  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis nur in sehr geringen Anteilen ( $< 10\%$ ) bildet (siehe Kapitel 3.3.2, Abbildung 75).

äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnisses für den EuCit-Komplex. Im Falle von Cm(III), Am(III) und Nd(III) sind in der Literatur bereits analoge Spezies bei basischen pH-Werten beschrieben [224, 226, 227, 238, 241].

Vergleicht man alle Ergebnisse miteinander, wird ersichtlich, dass die in den Messreihen bei konstanten pH-Werten bestimmten Spezies auch in denen mit variierendem pH-Wert identifiziert werden konnten (Tabelle 12). Die Bildung und Dominanz einzelner Komplexe ist allerdings vom Metall-Ligand-Verhältnis abhängig. So treten bei Ligandüberschuss nacheinander die EuCitH-, EuCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup>- sowie Eu(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup>-Komplexe auf und wandeln sich ineinander um, während bei äquimolaren Konzentrationen v. a. die Spezies EuCitH und EuCit gebildet werden. Darüber hinaus zeigt sich bei allen pH-abhängigen Messungen zum Einen, dass die Komplexe sehr stabil sind und die Hydrolyse des Metallions zurückdrängen, zum Anderen, dass fast immer eine Mischung aus mindestens zwei gleichzeitig nebeneinander existierenden Eu(III)-Spezies, die sich nicht immer klar von einander trennen lassen, vorliegt. Insgesamt sind jedoch alle vorgestellten Daten und Ergebnisse in sich konsistent und belegen die Komplexität dieses Ligandsystems.

Die Komplexstabilitätskonstanten wurden unter Einbezug der statischen Emissionsspektren aller Konzentrationsreihen<sup>35</sup> unabhängig voneinander mit Specfit sowie HypSpec einzeln ausgewertet und anschließend gemittelt. Dabei wurde die Bildung der dominierenden Spezies EuCitH (111-Komplex), EuCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup> (123-Komplex) sowie Eu(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup> (122-Komplex) berücksichtigt und die Bildungskonstanten analog den Cm(III)-Experimenten nach Gl. (32) – (37) berechnet. Darüber hinaus wurde auch die Stabilitätskonstante der EuCit<sub>2</sub><sup>5-</sup>-Spezies (120-Komplex) unter Berücksichtigung der Deprotonierung der Hydroxyl-Gruppe bestimmt. Sie gilt für die folgende Reaktionsgleichung:



Für die EuCit-Spezies (110-Komplex), konnte auf Grund der wenigen vorhandenen Spektren kein zuverlässiger Wert berechnet werden. Die Bildungskonstanten der übrigen Komplexe betragen

Tabelle 12: Vergleich der lumineszenzspektroskopischen Parameter der identifizierten Eu(III)-CS-Komplexspezies

Spezies	pH-Wert	[CS] (in M)	λ (in nm) <sup>a</sup>			I <sub>1</sub> : I <sub>2</sub> <sup>b</sup>	τ (in μs)	n H <sub>2</sub> O
			<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	<sup>7</sup> F <sub>2</sub>			
Eu <sup>3+</sup> -Aqua-Ion	1,0 – 6,0	0	-	591,7	616,4	1 : 0,5	110,3	8,9
EuCitH	2,0	> 5 · 10 <sup>-4</sup>	578,7	590,5/594,0	614,1/616,7	1 : 1,6	> 145	< 6,5
	4,0	≤ 10 <sup>-3</sup>	578,7	590,5/593,9	614,0/616,8	1 : 1,5	167,7	5,7
	3,5	10 <sup>-3</sup>	578,7	590,5/593,9	614,0/616,7	1 : 1,4	153,3	6,4
	4,5 – 5,5	3 · 10 <sup>-5</sup>	578,7	590,7/593,7	614,1/616,5	1 : 1,3	156,7	6,2
EuCitH <sub>2</sub> CitH <sup>2-</sup>	4,0	> 10 <sup>-3</sup>	578,9	590,6/595,1	614,1/617,2	1 : 2,2	> 245	< 3,9
	5,5	≥ 4 · 10 <sup>-4</sup>	578,9	590,5/595,0	614,0/617,3	1 : 2,0	250,3	3,7
	5,5 – 7,5	10 <sup>-3</sup>	578,8	590,5/595,0	614,0/617,4	1 : 2,0	259,6	3,5
Eu(CitH) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	8,5 <sup>c</sup>	> 5 · 10 <sup>-4</sup>	579,3	589,5/595,3/598,9	614,8/619,7	1 : 2,4	490,2	1,6
	9,0 – 11,0 <sup>c</sup>	10 <sup>-3</sup>	579,1	589,2/594,9/598,7	614,5/619,4	1 : 2,4	588,3	1,2
	9,5 – 10,0 <sup>c</sup>	3 · 10 <sup>-5</sup>	579,0	589,2/595,2/598,9	614,5/619,6	1 : 2,4	400 – 500	2,0 – 1,5
EuCit <sub>2</sub> <sup>5-</sup>	13,0	≥ 10 <sup>-3</sup>	578,6	589,1/598,5	612,5/620,2	1 : 1,8	676,1	1,0

<sup>a</sup> ... Wellenlänge der Lumineszenz in die angegebenen Grundzustände

<sup>b</sup> ... Verhältnis der Emissionsintensitäten der Übergänge in die <sup>7</sup>F<sub>1</sub> und <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Grundzustände (berechnet über die integrierten Peakflächen)

<sup>c</sup> ... da der Eu(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup> in allen Messreihen nie allein, sondern immer in einer Mischung mit einer anderen Eu(III)-Spezies vorliegt, schwankt die resultierende (mittlere) Lumineszenzlebensdauer relativ stark

<sup>35</sup> Wie bei Cm(III) wurden die Spektren der pH-Reihen auf Grund der experimentellen Vorgehensweise bei einer spektrofotometrischen Titration nicht mit in die Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten einbezogen. Folglich ergeben sich wie bei Cm(III) geringfügige Abweichungen zwischen den experimentellen Ergebnissen und der in Abhängigkeit vom pH-Wert berechneten Speziation.

$\log \beta_{111} = 21,06 \pm 0,22$ ,  $\log \beta_{123} = 43,59 \pm 0,50$ ,  $\log \beta_{122} = 38,51 \pm 0,43$  und  $\log \beta_{120} = 21,03 \pm 0,22$  bzw.  $\log K_{111} = 7,52 \pm 0,22$ ,  $\log K_{123} = 10,79 \pm 0,50$  und  $\log K_{122} = 11,43 \pm 0,43$ . Die  $\log K$ -Werte zeigen, dass die Reaktionsgleichgewichte in allen Fällen deutlich auf Seiten der Produkte liegen und es sich demzufolge um starke Komplexe handelt. Das bestätigt auch die experimentellen Befunde, dass die Reaktion bei pH 4 und 5,5 bereits bei der kleinsten untersuchten CS-Konzentration (Liganddefizit) lumineszenzspektroskopisch beobachtbar ist, obwohl der Anteil an unkomplexierten  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ionen überwiegt, und dass die Komplexbildung bei pH 8,5 sowie 13,0 mit der Hydrolyse des Metallions konkurrieren kann. Bei der Berechnung der Bildungskonstanten zeigten sich dieselben Auffälligkeiten wie beim Actinid. So wird bei pH 2 ein größerer Wert für  $\log \beta_{111}$  berechnet als bei pH 4 sowie 5,5, was als Indiz für das zusätzliche Vorhandensein eines der Hydrogencitrato-Komplexe gedeutet werden kann. Die über Faktorenanalyse und Entfaltung bestimmten Emissionsspektren der einzelnen Eu(III)-Spezies aus den Messreihen mit variierender CS-Konzentration sind in Abbildung 72 dargestellt und stimmen gut mit den gemessenen gut überein.

Die mit Hilfe der berechneten Komplexbildungskonstanten ermittelte Speziation von Eu(III) in wässriger CS-Lösung ist in Abbildung 73 dargestellt. Die Diagramme zeigen deutlich, dass es sich bei CS um ein komplexes Ligandensystem handelt, da bei den gewählten experimentellen Parametern fast immer mehrere Eu(III)-Spezies nebeneinander vorliegen. Wie bei Cm(III) führt das unweigerlich zu Schwierigkeiten bei der Auswertung der gemessenen (Misch-)Spektren, zumal bei Eu(III) kaum Verschiebungen der Emissionswellenlängen auftreten, sondern sich meist nur die Feinstruktur und Aufspaltung der einzelnen Lumineszenzbanden ändert. Auch die Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten und der Emissionsspektren der Einzelspezies, denen eine Entfaltung der Mischspektren in ihre Einzelkomponenten zu Grunde liegt, gestaltet sich dadurch schwierig und kann z. T. fehlerbehaftet sein. Auch bei anderen Methoden führt das gleichzeitige Vorliegen mehrerer Spezies zu Problemen, was die zahlreichen Unstimmigkeiten und voneinander abweichenden Angaben in der Literatur erklärt (Tabelle 13 und Tabelle 14).

Zusammenfassend kann damit gesagt werden, dass sich im System Eu(III) + CS verschiedene Komplexspezies bilden, von denen vier identifiziert und charakterisiert werden konnten. Bei sauren pH-Werten dominiert die  $\text{EuCitH}$ -Spezies, die von allen Komplexen die stärkste Lumineszenzintensität im Bereich des  ${}^7\text{F}_0$ -Übergangs aufweist und insbesondere bei nahe äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis gebildet wird. Bei nahneutralem pH-Wert und Ligandüberschuss dominiert der  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Komplex mit einem Citrat- und einem Hydrogencitrat-Liganden, der sich vom ersten Komplex vor allem durch eine deutlichere Aufspaltung und Feinstruktur des  ${}^7\text{F}_1$ - sowie  ${}^7\text{F}_2$ -Übergangs unterscheidet und bei fast äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis nicht gebildet wird. Bei leicht basischen pH-Werten und Ligandüberschuss wird vor allem der  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex gebildet und die Komplexbildung tritt in

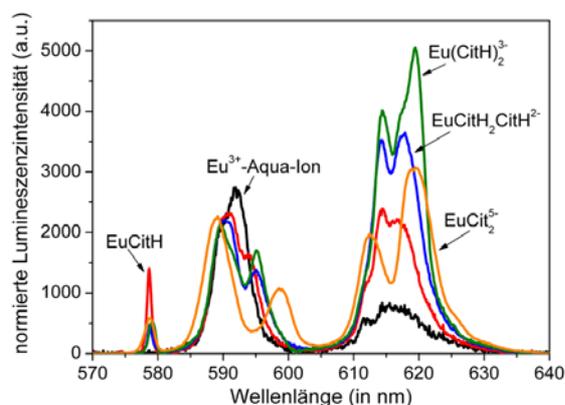


Abbildung 72: mittels Specfit und HypSpec entfaltete Lumineszenzspektren der einzelnen Spezies im Eu(III)-CS-System bei  $I = 0,1 \text{ M}$  und  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Inertbedingungen

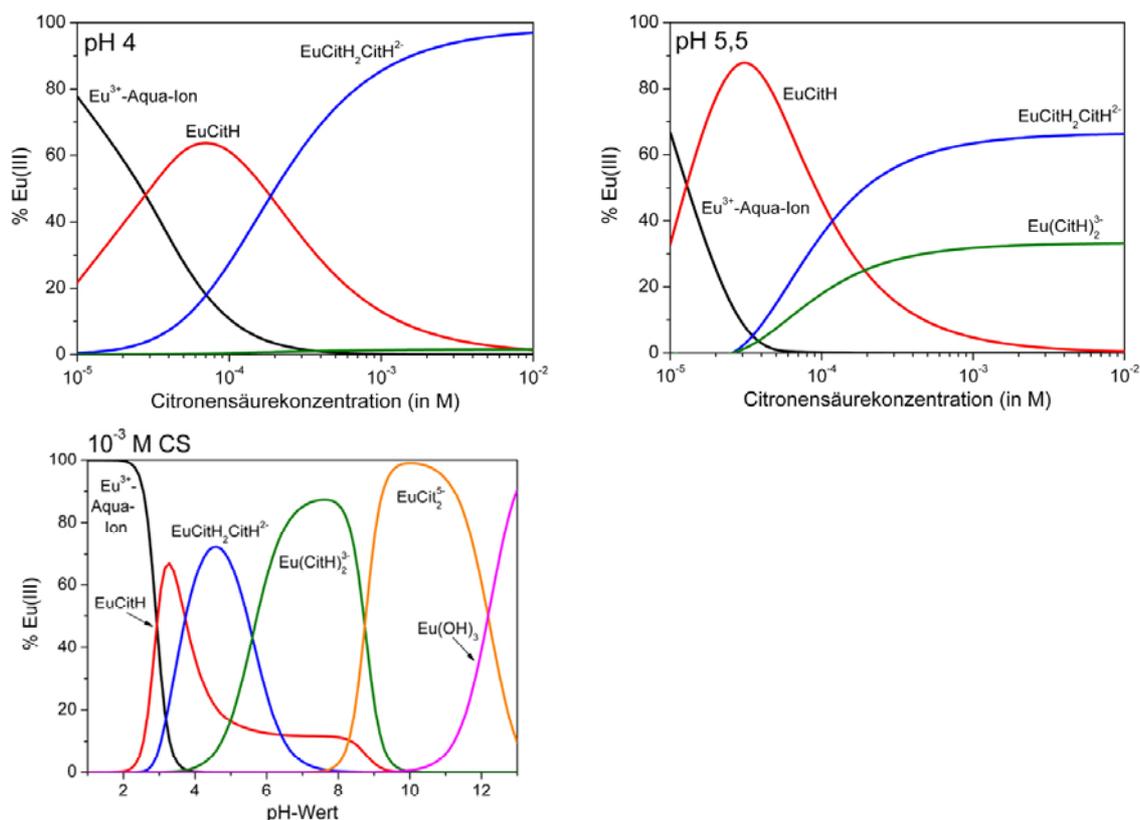


Abbildung 73: Speziationsdiagramm von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) in wässriger CS-Lösung bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C unter Inertbedingungen bei pH 4 (oben links) und pH 5,5 (oben rechts) in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration sowie bei  $10^{-3}$  M CS in Abhängigkeit vom pH-Wert (unten)

Konkurrenz zur Hydrolyse der Metallionen. Gegenüber den beiden anderen Komplexen weist das Lumineszenz-spektrum dieser Spezies eine völlig andere Feinstruktur der einzelnen Banden mit einer sehr großen Emissionsintensität des *hypersensitiven*  ${}^7F_2$ -Übergangs sowie eine leicht bathochrome Verschiebung des  ${}^7F_0$ -Übergangs auf. Bei stark basischen Werten  $\text{pH} \geq 12$  kommt es zur Bildung von Komplexen mit deprotonierter Hydroxyl-Gruppe des Liganden. Bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis wird dabei der EuCit-Komplex gebildet, bei Ligandüberschuss dagegen die  $\text{EuCit}_2^{5-}$ -Spezies.

Sowohl für Cm(III) als auch Eu(III) wurde folglich eine Komplexbildung mit dem ubiquitären Bioliganden CS nachgewiesen und die Bildung von jeweils vier analogen M(III)-CS-Spezies nachgewiesen. Da jedes Ligandmolekül vier sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen aufweist und damit nach dem HSAB-Prinzip [59] als harte Säure eingestuft werden kann (siehe Kapitel 2.1), handelt es sich folgerichtig um starke Komplexbildungsreaktionen. Dies zeigt sich bei beiden Metallen sowohl in den experimentellen Ergebnissen als auch den berechneten Konstanten.

Referenzwerte für die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit CS wurden bisher größtenteils mittels Flüssigextraktion ermittelt und sind in Tabelle 13 wiedergegeben. Dabei ist zu beachten, dass CS in der Literatur meistens als dreiprotonige Säure angesehen wird und die Bildungskonstanten für die entsprechend anders benannten Komplexe gelten (siehe Fußnote 28, Seite 50). Darüber hinaus sind gerade in älteren Referenzen oftmals die  $\text{pK}_s$ -Werte des/der Liganden nicht in die Berechnung einbezogen worden. Aus diesem Grund werden alle Komplexstabilitätskonstanten als  $\log K$ -Werte (gültig für Gl. (32) – (34)) verglichen und auf die in der vorliegenden Arbeit verwendete Bezeichnung der einzelnen Spezies übertragen. Die publizierten Bildungskonstanten der Cm(III)-CS-Spezies liegen im Bereich  $5,9 < \log K_{111} < 7,7$ ,  $10,2 < \log K_{123} < 13,4$  und  $10,3 < \log K_{122} < 11,9$ . Für Eu(III) betragen die

Tabelle 13: Komplexbildungskonstanten von Cm(III) und Eu(III) mit (Hydrogen-)Citrat

Spezies	Methode	Ionenstärke	log K <sup>a</sup>	Referenz
CmCitH	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	7,4 ± 0,2	diese Arbeit
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	7,6	[229]
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	7,7	[220]
	Flüssigextraktion	I = 6,6 M	5,9 ± 0,1	[231]
CmCitH <sub>2</sub> CitH <sup>2-</sup>	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	11,0 ± 0,3	diese Arbeit
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	10,7 ± 0,2	[216]
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	10,2	[220]
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	10,9	[222]
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	13,4	[229]
Cm(CitH) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	11,3 ± 0,7	diese Arbeit
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	10,9	[220]
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	11,9 ± 0,2	[216]
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	11,8	[222]
	Flüssigextraktion	I = 6,6 M	10,3 ± 0,1	[231]
EuCitH	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	7,5 ± 0,2	diese Arbeit
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	7,4	[229]
	Flüssigextraktion	I = 6,6 M	6,2 ± 0,1	[231]
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	7,8	[220]
	Potentiometrie	I = 0,1 M (KNO <sub>3</sub> )	8,0 ± 0,1	[237]
EuCitH <sub>2</sub> CitH <sup>2-</sup>	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	10,8 ± 0,5	diese Arbeit
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	10,3	[220]
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	11,1	[222, 223]
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	13,6	[229]
	Elektromigration	I = 0,025 M	8,2	[217]
Eu(CitH) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	11,4 ± 0,4	diese Arbeit
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	11,0	[220]
	Flüssigextraktion	I = 6,6 M	10,1 ± 0,1	[231]
	Potentiometrie	I = 0,1 M (KNO <sub>3</sub> )	12,8 ± 0,1	[237]
	Elektromigration	I = 0,025 M	9,8	[217]
EuCit <sub>2</sub> <sup>5-</sup>	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	21,0 ± 0,2	diese Arbeit

<sup>a</sup> ... z. T. auf log K umgerechnet

entsprechenden Werte  $6,2 < \log K_{111} < 8,0$ ,  $8,2 < \log K_{123} < 13,6$  und  $9,8 < \log K_{122} < 12,8$ . Damit liegen alle in dieser Arbeit bestimmten Komplexstabilitätskonstanten im Bereich der Literaturdaten. Die größten Abweichungen zeigen sich im Vergleich zur Arbeit von Mathur et al. [231], in der etwa eine Einheit kleinere Stabilitätskonstanten angegeben werden. Dies wird einerseits durch die hohe Ionenstärke der Referenzarbeit verursacht, andererseits kann auch die Tatsache, dass Mathur et al. nur die Komplexe mit CitH<sup>3-</sup>-Liganden berücksichtigten (MCitH und M(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup>), zu Abweichungen in den Konstanten führen. Letzteres verdeutlicht sich insbesondere beim Vergleich mit den Arbeiten von Stepanov [220] und Hubert [222], die im Gegensatz zu Mathur et al. auch die MCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup>-Komplexe mit in ihre Auswertung einbezogen und deren Werte in sehr guter Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Konstanten sind.

Literaturangaben zur Komplexierung anderer dreiwertiger Actinide und Lanthanide mit CS sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Auffällig sind auch hier die relativ großen Schwankungen in den Angaben für eine bestimmte Komplexspezies. Von dreiwertigen Actiniden ist Am(III) am besten untersucht. Die Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplexe weisen Werte von  $5,9 < \log K_{111} < 8,7$ ,  $10,2 < \log K_{123} < 13,4$  sowie  $9,7 < \log K_{122} < 14,0$  und damit starke Schwankungen von bis zu fünf Einheiten auf. Daher ist auch keine zuverlässige Aussage, ob die Komplexierung von Cm(III) nun stärker oder schwächer als die von Am(III) ist, möglich. Prinzipiell liegen die Stabilitätskonstanten beider Metalle jedoch jeweils im selben

Tabelle 14: Komplexbildungskonstanten anderer dreiwertiger Actinide und Lanthanide mit Citronensäure

Spezies	Metall	Methode	Ionenstärke	log K	Referenz	
MCitH	Am	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	7,6	[229]	
		Flüssigextraktion	I = 0,1 M	8,7	[226]	
		Flüssigextraktion	I = 0,1 M	7,7	[220]	
		Flüssigextraktion	I = 0,1 M (NaCl)	5,9 ± 0,1	[242]	
		Flüssigextraktion	I = 6,6 M	6,1 ± 0,1	[231]	
		Ionenaustausch	I = 0,1 M	6,7	[221]	
		Ionenaustausch	I = 1,0 M	7,1	[218, 225]	
		Potentiometrie	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	8,0	[226]	
		UV/vis	I = 1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	7,0 ± 0,1	[224, 227]	
		Tb	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	7,8	[220, 229]
			Potentiometrie	I = 0,1 M (KNO <sub>3</sub> )	8,2 ± 0,1	[237]
		La	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	7,2	[220]
			Potentiometrie	I = 0,1 - 0,9 M (NaNO <sub>3</sub> )	6,4	[233]
			Potentiometrie	I = 0,1 M (KNO <sub>3</sub> )	7,0 ± 0,1	[237]
		Nd	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	7,7	[241]
Potentiometrie	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )		7,0	[241]		
Potentiometrie	I = 0,1 M (KNO <sub>3</sub> )		7,7 ± 0,1	[237]		
Gd	Potentiometrie	I = 0,1 M (KNO <sub>3</sub> )	8,0 ± 0,1	[237]		
	MCitH <sub>2</sub> CitH <sup>2-</sup>	Am	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	13,4	[229]
			Flüssigextraktion	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	10,8 ± 0,2	[216, 222]
Flüssigextraktion			I = 0,1 M	10,2	[220]	
Gd		Flüssigextraktion	I = 0,1 M	13,3	[226]	
		Potentiometrie	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	10,6	[226]	
		Flüssigextraktion	I = 0,1 M	13,8	[229]	
Tb		Flüssigextraktion	I = 0,1 M	11,1	[222, 223]	
		Flüssigextraktion	I = 0,1 M	12,3	[229]	
La		Flüssigextraktion	I = 0,1 M	10,3	[220]	
		Flüssigextraktion	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	11,2	[222, 223]	
		Potentiometrie	I = 0,1 - 0,9 M (NaNO <sub>3</sub> )	9,8	[233]	
Nd		Flüssigextraktion	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	10,8	[222]	
		Flüssigextraktion	I = 0,1 M	9,9	[241]	
		Flüssigextraktion	I = 0,15 M	10,7	[223]	
M(CitH) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>		Am	Potentiometrie	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	10,7	[241]
	Flüssigextraktion		I = 0,1 M	14,3	[226]	
	Flüssigextraktion		I = 0,1 M	10,9	[220]	
	Flüssigextraktion		I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	12,2 ± 0,2	[216, 222]	
	Flüssigextraktion		I = 6,6 M	10,6 ± 0,1	[231]	
	Ionenaustausch		I = 0,1 M	11,6	[221]	
	Ionenaustausch		I = 1,0 M	9,7	[225]	
	Ionenaustausch		I = 1,0 M	14,0	[218]	
	Potentiometrie		I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	12,1	[226]	
	UV/vis		I = 1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	10,3 ± 0,2	[224, 227]	
	La		Flüssigextraktion	I = 0,1 M	10,2	[220]
			Potentiometrie	I = 0,1 - 0,9 M (NaNO <sub>3</sub> )	11,3 ± 0,1	[233, 237]
	Nd		Flüssigextraktion	I = 0,1 M	11,5	[241]
			Potentiometrie	I = 0,1 M (KNO <sub>3</sub> )	12,5 ± 0,1	[237]
			Potentiometrie	I = 0,1 M (LiClO <sub>4</sub> )	11,9	[241]
Tb	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	11,0	[220]		
	Flüssigextraktion	I = 0,1 M	11,7	[229]		
Gd	Potentiometrie	I = 0,1 M (KNO <sub>3</sub> )	13,1 ± 0,1	[237]		
	Potentiometrie	I = 0,1 M (KNO <sub>3</sub> )	12,8 ± 0,1	[237]		

<sup>a</sup> ... z. T. auf log K umgerechnet

Bereich. Vergleicht man die Komplexbildungskonstanten von Eu(III) mit den Referenzdaten für Nd(III), Gd(III) und Tb(III), weisen alle Elemente ebenfalls sehr ähnliche Werte auf. Eine Ableitung der Entwicklung der Konstanten innerhalb der Lanthaniden-Reihe ist auf Grund der erwähnten Schwankungen innerhalb der Literaturwerte jedoch nicht so ohne Weiteres möglich.

Die überwiegende Mehrzahl der zitierten Arbeiten wurde mittels Flüssigextraktion oder Ionenaustausch, z. T. auch mit Potentiometrie durchgeführt. Spektroskopische Methoden kamen dagegen bisher selten zum Einsatz. Lediglich Moattar und Eberle [224, 227] untersuchten die Komplexbildung von Am(III) und CS mittels UV/vis-Spektroskopie. Lumineszenzspektroskopische Referenzdaten existieren dagegen weder von Cm(III) noch von Am(III). Im Falle von Eu(III) gibt es eine Arbeit von Mathur et al. [231], die die Komplexbildung mit CS mittels TRLFS untersuchten. So wurden die  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Anregungsspektren von  $10^{-4}$  M Eu(III) bei pH 3,6 – 9,0 und  $I = 6,6$  M ( $\text{NaClO}_4$ ) in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration (0,003 – 0,008 M) gemessen. Die Spektren zeigen eine Verschiebung der Anregungsbande von 579,1 nm bei pH 3,6 zu 579,9 nm bei pH 9 [231], was der in der vorliegenden Arbeit beobachteten bathochromen Verschiebung der  ${}^7F_0$ -Bande entspricht. Die Lumineszenzlebensdauer ermittelten Mathur et al. [231] über das Abklingen der Eu(III)-Emission bei 616 nm nach Anregung des  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Übergangs. Sie verlängert sich mit steigender CS-Konzentration oder höherem pH-Wert [231], was ebenfalls mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit korreliert. Unterschiede zur Arbeit von Mathur et al. [231] ergeben sich jedoch bei der Interpretation der Ergebnisse bzw. der Identifikation der gebildeten Eu(III)-CS-Spezies. Während in dieser Arbeit im Bereich pH 3 – 9 drei verschiedene Komplexe nachgewiesen wurden, berücksichtigen Mathur et al. nur die Bildung der Citrat-Komplexe<sup>36</sup>  $\text{EuCitH}$  und  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$  [231]. Der  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Komplex wurde dagegen nicht berücksichtigt. Demzufolge geben die Autoren in Abhängigkeit vom pH-Wert für den  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex mit 213 – 640  $\mu\text{s}$  stark unterschiedliche Lebensdauern, die durch eine unterschiedliche Anzahl von Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle erklärt werden, an [231]. Beim Vergleich mit den eigenen Ergebnissen zeigt sich, dass die von Mathur et al. [231] bei pH 3,6 und 0,003 M CS zu  $180 \pm 6 \mu\text{s}$  publizierte Lumineszenzlebensdauer von  $\text{EuCitH}$  sehr gut mit dem in der vorliegenden Arbeit bei pH 4 – 5,5 ermittelten Wert von 160 – 170  $\mu\text{s}$  übereinstimmt. Die bei pH 4 – 7,5 bestimmte Lebensdauer der  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Spezies entspricht mit 250 – 260  $\mu\text{s}$  wiederum etwa dem von Mathur et al. [231] ermittelten Wert von  $213 \pm 8 \mu\text{s}$  für  $\text{Eu}(\text{CitH})_2(\text{H}_2\text{O})_3^{3-}$  bei pH 3,6 und 0,008 M CS. Für  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$  wurde in der vorliegenden Arbeit bei pH 8,5 – 10,0 eine Lebensdauer von 480 – 490  $\mu\text{s}$  ermittelt. Diese entspricht der von Mathur et al. [231] publizierten Lebensdauer der  $\text{Eu}(\text{CitH})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{3-}$ -Spezies von  $470 \pm 18 \mu\text{s}$  bei pH 7. Die bei pH 9 für  $\text{Eu}(\text{CitH})_2\text{H}_2\text{O}^{3-}$  publizierte Lumineszenzlebensdauer von Mathur et al. [231] ist mit  $636 \pm 10 \mu\text{s}$  schlussendlich dem in dieser Arbeit für  $\text{EuCit}_2^{5-}$  bei pH 13 ermittelten Wert von 670 – 680  $\mu\text{s}$  sehr ähnlich. Es steht daher zu vermuten, dass auch bei Mathur et al. neben den von ihnen in Betracht gezogenen  $\text{EuCitH}$ - und  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplexen die  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ - und  $\text{EuCit}_2^{5-}$ -Spezies gebildet wurden.

Mittels TRLFS gelang somit erstmals die lumineszenzspektroskopische Charakterisierung der dominanten Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe mit CS, obwohl es sich dabei um ein komplexes Ligandensystem handelt. Die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der einzelnen Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe sind in Kapitel 4.3, Tabelle 30 und Tabelle 31 noch einmal zusammengefasst. Die Diskussion der Ergebnisse in Hinblick auf die An(III)-Ln(III)-Analogchemie sowie die Relevanz von CS für die Speziation von Cm(III) und Eu(III) in menschlichem Urin erfolgt in Kapitel 5.1. Auf Grund der vorgestellten Ergebnisse ist davon auszugehen, dass CS eine durchaus signifikante Rolle für die Bindungsform der beiden Metalle im Urin spielt.

<sup>36</sup> Da Mathur et al. [244] eine Deprotonierung der Hydroxyl-Gruppe des Liganden ausschließen, werden die Komplexe als  $\text{EuCit}$  und  $\text{EuCit}_2^{3-}$  bezeichnet. Bei Betrachtung von CS als vierprotonige Säure entsprechen sie den im Text angegebenen Spezies. Der  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Komplex würde bei Mathur et al. [244]  $\text{EuCitHCit}^{2-}$  heißen.

### 3.3.2 Strukturelle Untersuchung der Komplexierung von Europium(III) mit Citronensäure

Zur Struktur der gebildeten CS-Komplexe mit An(III) bzw. Ln(III) gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben, v. a. was die Beteiligung der einzelnen funktionellen Gruppen betrifft. Dies schlägt sich auch in der eingangs erwähnten unterschiedlichen Bezeichnung der Komplexspezies nieder. Insbesondere die Frage, ob und wie die Hydroxyl-Gruppe des CS-Moleküls in die Metallbindung involviert ist, wird kontrovers diskutiert. Darüber hinaus existieren nur zu wenigen der in dieser Arbeit identifizierten Komplexe Strukturangaben und zwar vorrangig für die  $M(\text{CitH})_2^{3-}$ -Spezies.

Kieboom et al. und Vijverberg et al. untersuchten die entsprechenden Komplexe von Dy(III) und Gd(III) in  $\text{D}_2\text{O}$  mittels NMR<sup>37</sup> [234-236]. Ihre Ergebnisse deuten auf eine monodentate Bindung der zentralen und einer terminalen Carboxyl-Gruppe als auch auf die Beteiligung der Hydroxyl-Gruppe hin. Letztere wird bei der Komplexierung jedoch nicht deprotoniert und koordiniert daher nur. Die zweite terminale Carboxyl-Gruppe ist diesen Autoren zufolge nicht in die Metallbindung involviert, liegt aber dennoch deprotoniert vor. Die CS-Liganden schirmen die Metallionen daher fast vollständig ab und es verbleibt lediglich ein Wassermolekül in der ersten Hydrathülle [234-236]. Auch für die  $M(\text{CitH})_2^{3-}$ -Spezies von Fe(III) und Ga(III) wird eine analoge Struktur angenommen [245, 246]. Yuan et al. [247], die die Komplexierung von Pr(III) und CS in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pD } 7,4$  und  $I = 0,5 \text{ M}$  ebenfalls mittels NMR untersuchten, postulieren dagegen nur die Beteiligung der zentralen funktionellen Gruppen an der Metallbindung unter Deprotonierung der Hydroxyl-Gruppe. Ihrem Strukturmodell zufolge sind die beiden terminalen Carboxyl-Gruppen nicht involviert, liegen aber ebenfalls deprotoniert vor. Demgegenüber kommen Mathur et al. [231] auf Basis ihrer TRLFS-Daten zur Komplexierung von Eu(III) mit CS bei  $\text{pH } 3 - 9$  und  $I = 6,6 \text{ M}$  zu dem Schluss, dass das Metallion im  $M(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex von beiden CS-Liganden über je vier Bindungsstellen komplexiert wird. Demnach wären hier alle funktionellen Gruppen an der Reaktion beteiligt. Im Falle von Am(III) nehmen Eberle und Moattar [227] die Beteiligung der Hydroxyl-Gruppe wiederum nur bei der Bildung der  $\text{AmCit}$ -Spezies an, in der dann alle funktionellen Gruppen deprotoniert sind und das Metallion binden. Demnach existieren vier verschiedene Strukturmodelle in der Literatur. Allen Modellen ist gemeinsam, dass die Bindung über die Carboxyl-Gruppen monodentat erfolgt. Dass dies bei der Komplexierung von dreiwertigen Schwermetallen mit 2-Hydroxycarbonsäuren generell die bevorzugte Bindungsform und günstiger als eine bidentate Anbindung ist, zeigt zum Einen die quantenchemische Studie von Toraishi et al. [248] zur Komplexierung von Eu(III) mit Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure). Zum Anderen ist aus den Arbeiten von Vijverberg et al. [236] zur Komplexierung von Gd(III) mit verschiedenen organischen Säuren ersichtlich, dass die Carboxyl-Gruppen von 2-Hydroxycarbonsäuren immer monodentat binden, während z. B. Essigsäure, 3-Hydroxybuttersäure und 1,2,3-Propantricarbonsäure (Analogon der CS ohne Hydroxyl-Gruppe) bidentat binden.

Mittels TRLFS kann nicht direkt auf die Art der Carboxyl-Bindung geschlossen, sondern nur indirekt über die Anzahl der aus der ersten Hydrathülle verdrängten Wassermoleküle darauf geschlossen werden. Daher wurden ATR-FT-IR- und NMR-Untersuchungen durchgeführt, um strukturelle Aussagen über die in der vorliegenden Arbeit identifizierten  $M(\text{III})$ -CS-Komplexe zu erhalten und die verschiedenen Literaturmodelle zu prüfen. Auf Grund der hohen spezifischen Aktivität des Cm(III) erfolgten diese Messungen allerdings nur mit Eu(III).

#### *Strukturuntersuchung mittels ATR-FT-IR*

Das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion selbst ist mittels IR-Spektroskopie nicht detektierbar, da es keine Molekülschwingungen zeigt. Demgegenüber weist die CS ein charakteristisches IR-Spektrum auf. Um die Veränderung der einzelnen Absorptionsbanden bei der Deprotonierung der CS zu untersuchen, wurden die Spektren des

<sup>37</sup> Angaben zu pH oder Ionenstärke sind nicht vorhanden.

reinen Liganden in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten gemessen. Die jeweiligen Absorptionsspektren sind in Abbildung 74 dargestellt und die entsprechende Bandenzuordnung ist in Tabelle 15 aufgeführt. Bei pH 2 weist das Absorptionsspektrum zwei deutliche Schwingungsbanden bei 1722 und 1226  $\text{cm}^{-1}$  auf. Diese können der symmetrischen Streckschwingung ( $\nu_s(\text{HOC}=\text{O})$ ) sowie der gekoppelten Streck- und Deformationsschwingung ( $\nu(\text{OC}-\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ ) protonierter Carboxyl-Gruppen zugeordnet werden. Somit entspricht dieses ATR-FT-IR-Spektrum dem der vollständig protonierten  $\text{CitH}_4$ -Spezies, die bei diesem pH-Wert zu > 90 % dominiert (Abbildung 45). Dass jedoch auch ein kleiner Anteil der CS-Moleküle bereits teilweise deprotoniert vorliegt, ist an der schwachen Bande bei 1399  $\text{cm}^{-1}$ , die der symmetrischen Streckschwingung deprotonierter Carboxyl-Gruppen ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) zugeordnet werden kann, ersichtlich. Das Absorptionsspektrum bei pH 4 weist sowohl Banden des Spektrums bei pH 2 auf als auch zwei neue Banden bei 1568 und 1390  $\text{cm}^{-1}$ , die der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  und  $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) deprotonierter Carboxyl-Gruppen entsprechen. Demzufolge liegt bei pH 4 eine Mischung aus CS-Molekülen mit teilweise noch protonierten und bereits deprotonierten Carboxyl-Gruppen vor. Bei pH 6 - 12 weisen die gemessenen Absorptionsspektren insbesondere die zwei starken Banden deprotonierter Carboxyl-Gruppen auf. Darüber hinaus zeigen alle vier Absorptionsspektren drei charakteristische, schwache bis mittlere Banden bei 1292, 1280 und 1258  $\text{cm}^{-1}$ , die u. a. von Schwingungen der Hydroxyl-Gruppe stammen. Da diese Banden auch bei pH 12 keine Veränderungen aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die Hydroxyl-Gruppe der CS bei diesen pH-Werten noch nicht deprotoniert wird. Dies korreliert mit dem hohen  $\text{pK}_s$ -Wert von 13,54 für diese funktionelle Gruppe [215] (siehe Kapitel 6.5, Tabelle 39). Da bei  $\text{pH} \geq 6$  das  $\text{CitH}^3$ -Ion dominiert (Abbildung 45), können die identischen ATR-FT-IR-Spektren somit dieser Spezies zugeordnet werden. Ein Spektrum der vollständig deprotonierten  $\text{Cit}^4$ -Spezies konnte unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht gemessen werden. Alle Spektren und Bandenlagen stimmen sehr gut mit Literaturdaten überein [249-252].

Vergleicht man die Spektren miteinander, ist die Deprotonierung der CS durch folgende signifikante Veränderungen im ATR-FT-IR-Spektrum erkennbar: i) Abnahme der  $\nu_s(\text{HOC}=\text{O})$ - sowie der  $\nu(\text{OC}-\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ -Bande bei 1722 sowie 1226  $\text{cm}^{-1}$  von pH 2 zu pH 4 und Fehlen dieser Banden bei  $\text{pH} \geq 6$ , ii) Auftreten der  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ - und  $\nu_s(\text{COO}^-)$ -Banden bei 1568 und 1390  $\text{cm}^{-1}$  ab pH 4 und Zunahme dieser

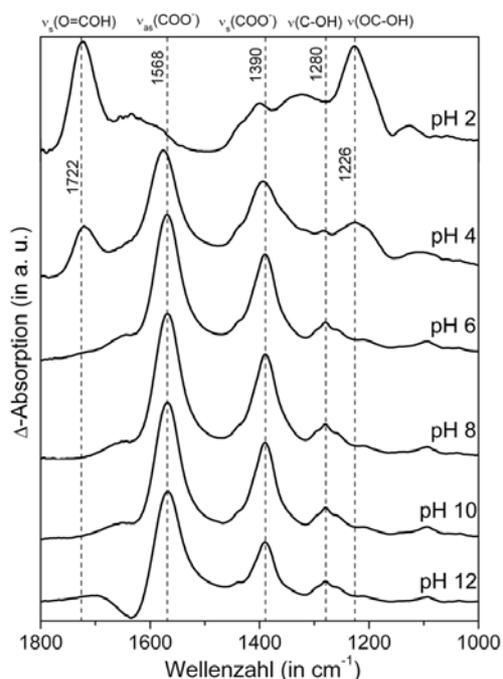


Abbildung 74: ATR-FT-IR-Absorptionsspektren von  $10^{-2}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C an Luft in Abhängigkeit vom pH-Wert

Tabelle 15: Zuordnung der ATR-FT-IR-Banden von Citronensäure in Wasser [249-251]

		Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>				Zuordnung <sup>b</sup>	
pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12		
1722 (s)	1722 (m)					$\nu_s(\text{HOC}=\text{O})$	
1633 (w)						$\delta(\text{H-O-H})$	
	1576 (s)	1568 (s)	1568 (s)	1568 (s)	1568 (s)	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	
1399 (w)	1396 (s)	1390 (s)	1390 (s)	1390 (s)	1390 (s)	$\nu_s(\text{COO}^-)$	
		1292 (w)	1292 (w)	1292 (w)	1292 (w)	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O})$ oder $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{H}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	
	1280 (w)	1280 (m)	1280 (m)	1280 (m)	1280 (m)	$\nu(\text{C}-\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	
		1258 (w)	1258 (w)	1258 (w)	1258 (w)	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O})$ oder $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{H}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	
1226 (s)	1226 (m)					$\nu(\text{OC}-\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	
	1106 (w)	1095 (w)	1095 (w)	1095 (w)	1095 (w)	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	

<sup>a</sup> ... s = stark, m = mittel, w = schwach

<sup>b</sup> ...  $\nu$  = Streckschwingung,  $\nu_s/\nu_{as}$  = symmetrische/asymmetrische Streckschwingung,  $\delta$  = Deformationsschwingung

Schwingungen bis pH 6 als auch iii) Ausprägung der schwachen, aber charakteristischen Banden bei 1292, 1280 und 1258  $\text{cm}^{-1}$ , die u. a. von Schwingungen der Hydroxyl-Gruppe herrühren, ab pH 6. Demzufolge werden für eine Beurteilung der Komplexierung mit Eu(III) besonders diese Absorptionsbanden der Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppe(n) aussagekräftig und von Interesse sein.

Da bei IR-Messungen die Komplexierungsreaktion von Seiten des Liganden und nicht wie bei TRLFS-Messungen von Seiten des Metalls betrachtet wird, ist bei Ligandüberschuss der Anteil von unkomplexierten CS-Molekülen groß. Dies wiederum kann aus der Bindung von Eu(III) resultierende Veränderungen im Absorptionsspektrum überdecken. Daher wurde die Komplexierung des Lanthanids bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis untersucht. Die mittels der in Kapitel 3.3.1 bestimmten Komplexbildungskonstanten berechnete Speziation von Eu(III) + CS bei äquimolaren Konzentrationen (Abbildung 75) diente dabei als Grundlage für die Interpretation der IR-Spektren. Die gemessenen Absorptionsspektren sowie Differenzspektren sind in Abbildung 76 in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Differenzspektren wurden dabei durch die Verrechnung des Einkanalpektrums der Komplexlösung mit dem des reinen Liganden bei gleichem pH-Wert und gleicher Konzentration erhalten. Negative Banden repräsentieren daher die Schwingungsmoden des reinen Liganden, positive Banden dagegen die des jeweiligen Komplexes. Die Zuordnung der Absorptionsbanden ist in Tabelle 16 zusammengefasst. Alle ATR-FT-IR-Spektren der Eu(III)-CS-Lösungen weisen signifikante Unterschiede zu den entsprechenden Spektren des reinen Liganden (Abbildung 74) auf und belegen die Komplexierung von Eu(III).

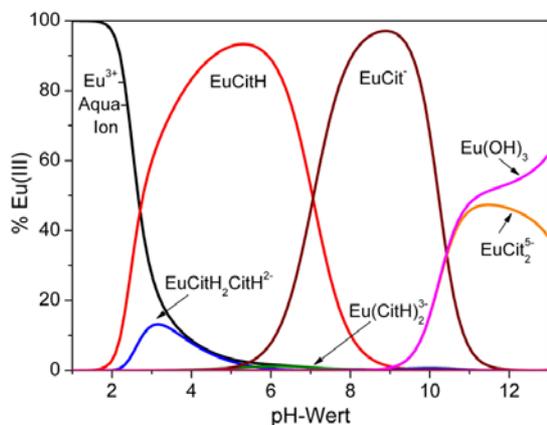


Abbildung 75: Speziationsdiagramm von  $10^{-2}$  M Eu(III) +  $10^{-2}$  M CS in wässriger Lösung bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C in Abhängigkeit vom pH-Wert

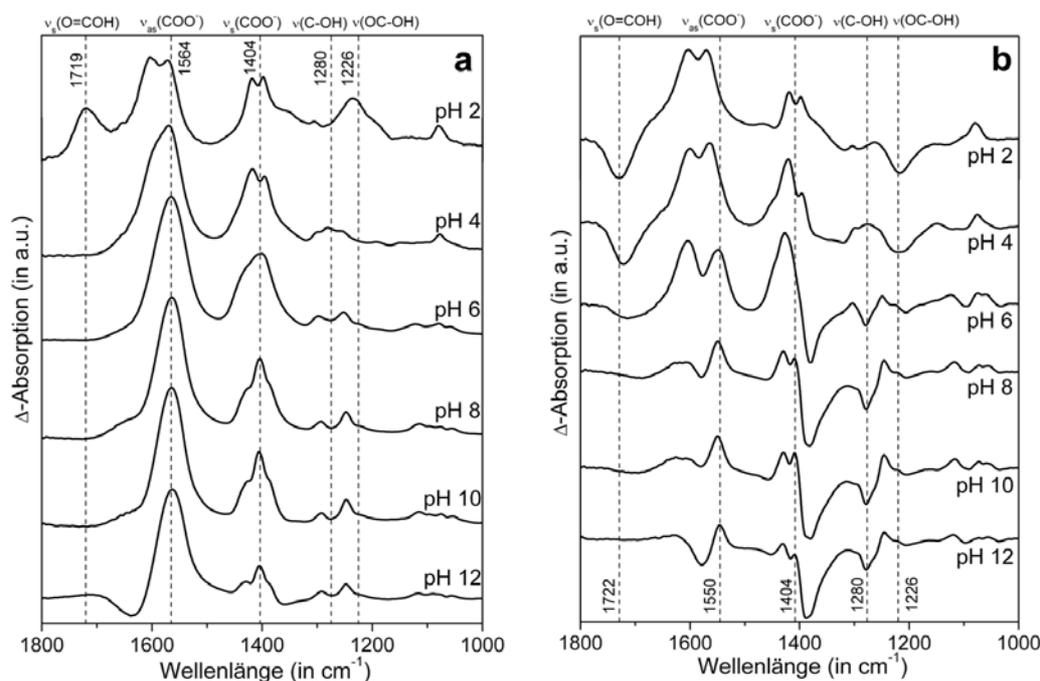


Abbildung 76: ATR-FT-IR-Absorptionsspektren (a) und ATR-FT-IR-Differenzspektren (b) von  $10^{-2}$  M Eu(III) +  $10^{-2}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C an Luft in Abhängigkeit vom pH-Wert

Bei pH 2 wird laut Modellrechnung nur ein geringer Teil der  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ionen komplexiert. Dies zeigt sich im Absorptionsspektrum der Lösung an Hand der deutlichen  $\nu_s(\text{HOC}=\text{O})$ - und  $\nu(\text{OC-OH}) + \delta(\text{C-O-H})$ -Banden bei  $1722$  und  $1226$   $\text{cm}^{-1}$ , die für viele freie CS-Moleküle sprechen. Trotzdem sind im Differenzspektrum bei denselben Wellenzahlen negative Banden zu verzeichnen. Demzufolge komplexiert ein kleiner Anteil der Ligandmoleküle doch und wird dabei deprotoniert. Dafür sprechen auch die im Absorptionsspektrum auftretenden Banden deprotonierter Carboxyl-Gruppen, die in jeweils zwei Maxima bei  $1603$  und  $1571$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ) sowie  $1418$  und  $1398$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) aufgespalten sind. Das Differenzspektrum zeigt bei denselben Wellenzahlen ebenfalls vier positive Banden, was bedeutet, dass alle Schwingungsmoden der CS im Komplex sind. Folglich liegen im Eu(III)-CS-Komplex zwei verschiedene Arten von deprotonierten Carboxyl-Gruppen vor. Da das Maximum bei jeweils kleinerer Wellenzahl ( $1571$  bzw.  $1398$   $\text{cm}^{-1}$ ) der  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ - bzw.  $\nu_s(\text{COO}^-)$ -Bande des reinen Liganden entspricht, ist davon auszugehen, dass nicht alle Carboxyl-Gruppen im Komplex an der Eu(III)-Bindung beteiligt sind.

Bei pH 4 dominiert die  $\text{EuCitH}$ -Spezies die berechnete Speziation. Im Absorptionsspektrum der Komplexlösung treten bei diesem pH-Wert die Schwingungsbänder protonierter Carboxyl-Gruppen nicht mehr auf und das Differenzspektrum weist negative Banden mit Minima bei  $1720$  und  $1224$   $\text{cm}^{-1}$  auf. Das heißt, dass alle Ligandmoleküle gebunden werden und die Komplexierung unter Deprotonierung der Carboxyl-Gruppen geschieht. Demzufolge weist das Absorptionsspektrum die Banden deprotonierter Carboxyl-Gruppen auf. Eine Aufspaltung wie bei pH 2 ist dabei nur für  $\nu_s(\text{COO}^-)$  deutlich zu erkennen, während  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  nur eine Bande, die jedoch eine Schulter bei höherer Wellenzahl besitzt, aufweist. Betrachtet man das Differenzspektrum, ist wie bei pH 2 die Aufspaltung beider Schwingungsbänder in jeweils zwei positive Banden zu sehen. Je eine der Banden weist dabei ein Maximum ( $1571$  bzw.  $1398$   $\text{cm}^{-1}$ ) bei gleicher Wellenzahl wie die  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ - bzw.  $\nu_s(\text{COO}^-)$ -Bande im Spektrum des reinen Liganden auf, während die andere hypsochrom verschoben ist. Analog pH 2 deutet dies darauf hin, dass sowohl bindende als auch nicht bindende, deprotonierte Carboxyl-Gruppen im Komplex vorliegen. Im Bereich  $1300 - 1250$   $\text{cm}^{-1}$  sind die zuvor für  $\text{CitH}^3$ - beschriebenen, charakteristischen drei Banden bei  $1304$ ,  $1282$  und  $1254$   $\text{cm}^{-1}$  im Absorptionsspektrum zu erkennen. Da sie im Differenzspektrum ebenfalls positiv sind, kann daraus geschlossen werden, dass die Hydroxyl-Gruppe an der Metallbindung nicht beteiligt ist, da sonst negative Banden in diesem Bereich zu erwarten wären.

Tabelle 16: Zuordnung der ATR-FT-IR-Banden im Eu(III)-CS-System in Wasser bei pH 2 – 6 (alle Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ )

pH 2		pH 4		pH 6		Zuordnung <sup>c</sup>	Ligand/Komplex
Abs. <sup>a</sup>	Diff. <sup>b</sup>	Abs. <sup>a</sup>	Diff. <sup>b</sup>	Abs. <sup>a</sup>	Diff. <sup>b</sup>		
1719 (m)	1723 (-)	-	1720 (-)	-	1711 (-)	$\nu_s(\text{HOC}=\text{O})$	Ligand
1603 (s)	1603 (+)	1600 (*)	1600 (+)	-	1604 (+)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Komplex bindend
1571 (s)	1571 (+)	1569 (s)	1564 (+)	1565 (+)	1550 (+)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Komplex nicht bindend
1418 (s)	1418 (+)	1417 (s)	1420 (+)	1430 (*)	1427 (+)	$\nu_s(\text{COO}^-)$	Komplex bindend
1398 (s)	1398 (+)	1396 (s)	1396 (+)	-	-	$\nu_s(\text{COO}^-)$	Komplex nicht bindend
-	-	-	-	1400	1380 (-)	$\nu_s(\text{COO}^-)$	Ligand
1306 (w)	1304 (+)	1301 (w)	1298 (+)	1297 (w)	1303 (+)	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)$ oder $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{H}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	Komplex nicht bindend
-	-	1282 (m)	1276 (+)	-	1279 (-)	$\nu(\text{C}-\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	Ligand
-	-	1254 (w)	1254 (+)	1252 (w)	1252 (+)	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)$ oder $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{H}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	Komplex nicht bindend
1237 (m)	1224 (-)	-	1220 (-)	-	1209 (-)	$\nu(\text{OC}-\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	Ligand
1080 (m)	1079 (+)	1077 (m)	1075 (+)	1078 (w)	1074 (+)	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	Komplex

<sup>a</sup> ... Absorptionsspektrum: s = stark, m = mittel, w = schwach, \* = Schulter

<sup>b</sup> ... Differenzspektrum: + = positive Bande (Komplex), - = negative Bande (Ligand)

<sup>c</sup> ...  $\nu$  = Streckschwingung,  $\nu_s/\nu_{\text{as}}$  = symmetrische/asymmetrische Streckschwingung,  $\delta$  = Deformationsschwingung

Bei pH 6 liegt laut Speziationsrechnung neben der  $\text{EuCitH}$ -Spezies zu kleinen Anteilen auch der  $\text{EuCit}$ -Komplex vor. Im Absorptionsspektrum sind die signifikanten Banden deprotonierter Carboxyl-Gruppen bei 1565 und  $1400 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Zwar ist die bei pH 2 und 4 beschriebene Aufspaltung nicht deutlich erkennbar, allerdings sind beide Banden signifikant verbreitert und weisen Schultern auf. Im Differenzspektrum wird ersichtlich, dass nur noch eine der beiden Schwingungsbanden aufgespalten ist. Während im Bereich der  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ -Schwingung wie bei pH 2 und 4 zwei positive Banden mit Maxima bei 1604 und  $1550 \text{ cm}^{-1}$  auftreten, weist die  $\nu_s(\text{COO}^-)$ -Schwingung eine positive Bande mit einem Maximum bei  $1427 \text{ cm}^{-1}$  und eine negative Bande mit einem Minimum bei  $1380 \text{ cm}^{-1}$  auf. Da die letztgenannte Wellenzahl der  $\nu_s(\text{COO}^-)$ -Schwingung freier, nicht bindender deprotonierter Carboxyl-Gruppen im Komplex entspricht, ist daraus abzuleiten, dass diese zunehmend in die Bindung des Metallions einbezogen werden. Darüber hinaus sind im Absorptionsspektrum der Komplexlösung von den drei charakteristischen Banden im Bereich  $1300 - 1250 \text{ cm}^{-1}$  nur noch zwei bei 1297 und  $1252 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Unter der Annahme, dass diese beiden schwachen Banden eher von Schwingungen der Methylengruppen stammen, die stärkere Bande bei  $1280 \text{ cm}^{-1}$  dagegen von der Hydroxyl-Gruppe, spricht dies für eine Beteiligung der letztgenannten Funktionalität an der Metallkomplexierung. Unterstützt wird diese Annahme vom Differenzspektrum, das bei diesem pH-Wert eine negative Bande mit einem Minimum bei  $1280 \text{ cm}^{-1}$  aufweist.

Bei Werten  $\text{pH} \geq 8$  dominieren Komplexe mit dem vollständig deprotonierten  $\text{Cit}^{4-}$ -Liganden die  $\text{Eu(III)}$ -Speziation, im stark basischen tritt darüber hinaus zusätzlich auch schwer lösliches  $\text{Eu(OH)}_3$  auf. Sowohl die Absorptions- als auch die Differenzspektren der Komplexlösung sind im Bereich pH 8 – 12 fast identisch. Bei 1564 und  $1404 \text{ cm}^{-1}$  treten die signifikanten Banden deprotonierter Carboxyl-Gruppen auf, wobei die  $\nu_s(\text{COO}^-)$ -Schwingung je eine Schulter bei höherer und niedrigerer Wellenzahl aufweist. Im Differenzspektrum sind im Bereich der  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ -Schwingung eine negative Bande mit einem Minimum bei  $1570 \text{ cm}^{-1}$  und eine positive mit einem Maximum bei  $1550 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Im Bereich der  $\nu_s(\text{COO}^-)$ -Schwingung treten zwei positive Banden mit Maxima bei 1427 und  $1406 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine negative mit einem Minimum bei  $1380 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dies bedeutet einerseits, dass alle deprotonierten Carboxyl-Gruppen im Komplex an der  $\text{Eu(III)}$ -Bindung beteiligt sind, andererseits aber auch, dass zwei verschiedene Arten von bindenden Carboxyl-Gruppen vorliegen. Bei  $1300 - 1250 \text{ cm}^{-1}$  treten im Absorptionsspektrum nur die beiden Banden bei 1294 und  $1248 \text{ cm}^{-1}$  auf. Im Differenzspektrum ist in diesem Bereich eine negative Bande mit einem Minimum bei  $1280 \text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen, was ein Hinweis auf die Deprotonierung der Hydroxyl-Gruppe und ihre Beteiligung an der Metallionbindung ist.

Tabelle 17: Zuordnung der ATR-FT-IR-Banden im Eu(III)-CS-System in Wasser bei pH 8 - 12 (alle Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ )

pH 8		pH 10		pH 12		Zuordnung	Ligand/Komplex
Abs. <sup>a</sup>	Diff. <sup>b</sup>	Abs. <sup>a</sup>	Diff. <sup>b</sup>	Abs. <sup>a</sup>	Diff. <sup>b</sup>		
1564 (s)	1550 (+)	1564 (s)	1550 (+)	1564 (s)	1546 (+)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Komplex bindend
1422 (*)	1427 (+)	1425 (*)	1428 (+)	1429 (m)	1429 (+)	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Komplex bindend
1404 (s)	1406 (+)	1406 (s)	1407 (+)	1404 (s)	1405 (+)	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Komplex bindend
1382 (*)	1382 (-)	1389 (*)	1379 (-)	1389 (*)	1389 (-)	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Ligand
1294 (w)	-	1292 (w)	-	1292 (w)	-	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O})$ oder $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{H}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	Komplex
-	1279 (-)	-	1277 (-)	-	1278 (-)	$\nu(\text{C}-\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	Ligand
1248 (w)	1248 (+)	1247 (w)	1246 (+)	1248 (w)	1246 (+)	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O})$ oder $\delta(\text{H}-\text{C}-\text{H}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	Komplex
-	1207 (-)	-	1207 (-)	-	-	$\nu(\text{OC}-\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	Ligand

<sup>a</sup> ... Absorptionsspektrum: s = stark, m = mittel, w = schwach, \* = Schulter

<sup>b</sup> ... Differenzspektrum: + = positive Bande (Komplex), - = negative Bande (Ligand)

<sup>c</sup> ...  $\nu$  = Streckschwingung,  $\nu_{\text{s}}/\nu_{\text{as}}$  = symmetrische/asymmetrische Streckschwingung,  $\delta$  = Deformationsschwingung

Die Untersuchung der Eu(III)-Komplexierung mit CS mittels ATR-FT-IR lieferte folglich Hinweise auf das Vorliegen von zwei verschiedenen Strukturen in der Komplexlösung. So ähneln sich einerseits die Absorptions- und Differenzspektren bei pH 2 und 4, andererseits auch die bei pH 8 - 12. Im Vergleich miteinander zeigen beide Spektrengruppen deutliche Unterschiede. Dies deutet darauf hin, dass Eu(III) bei sauren pH-Werten in einer anderen Komplexstruktur gebunden ist, als bei basischen. Bei pH 6 liegt eine Mischung der spektralen Anteile von beiden Koordinationsformen vor.

Zur Entscheidungsfindung, ob die Carboxyl-Gruppen mono- oder bidentat an das Lanthanid binden, werden die Streckschwingungen der deprotonierten Funktionalitäten herangezogen. Deacon und Phillips [253] sowie Kakihana et al. [254] etablierten an Hand der IR-Spektren zahlreicher Metall-Carboxylat-Komplexe Regeln zur Beurteilung der Art der Carboxyl-Bindung. Hiernach verschieben sich beide Schwingungsbanden im Falle einer bidentaten Anbindung signifikant und ihr spektraler Abstand verringert sich im Vergleich zum freien Liganden auf 42 - 77  $\text{cm}^{-1}$ , während er bei monodentater Anbindung mit 164 - 228  $\text{cm}^{-1}$  deutlich größer ist [253-255]. Darüber hinaus kann eine monodentate Komplexierung auch zu einer Vergrößerung des spektralen Abstandes beider Banden im Vergleich zum reinen Liganden führen [253, 254]. Im Falle der reinen CS liegen die  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ - und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ -Schwingungen bei 1568 sowie 1390  $\text{cm}^{-1}$  und der Abstand beider Banden beträgt damit 178  $\text{cm}^{-1}$ . Im ersten Komplex bei pH 2 - 4 sind die Schwingungsbanden aufgespalten und es liegen sowohl bindende als auch nicht bindende deprotonierte Carboxyl-Gruppen vor. Daher wird der spektrale Abstand zwischen den beiden Banden der bindenden Gruppen im Differenzspektrum bei 1603 und 1418  $\text{cm}^{-1}$  ermittelt. Er beträgt 185  $\text{cm}^{-1}$  und ist damit geringfügig größer als beim freien Liganden. Dies spricht für eine monodentate Koordination des Liganden in der ersten Eu(III)-CS-Spezies. Im zweiten Komplex bei pH 8 - 12 ist im Differenzspektrum nur noch die  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ -Schwingung aufgespalten. Da beide Banden von bindenden deprotonierten Carboxyl-Gruppen stammen, wird der spektrale Abstand beider Maxima zur  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ -Bande bestimmt. Er beträgt 123 bzw. 144  $\text{cm}^{-1}$  und ist damit in beiden Fällen etwas kleiner als im freien Liganden. Dennoch sind beide Abstände zu groß, als dass es sich um eine bidentate Koordination des Liganden handeln könnte [255]. Folglich kann auch bei hohen pH-Werten von einer vorrangig monodentaten Anbindung der CS ausgegangen werden. Die Ergebnisse stimmen für beide Komplexe sehr gut mit Literaturdaten überein [227, 234-236, 245-248].

Vergleicht man die ATR-FT-IR-Ergebnisse mit denen der TRLFS unter identischen Messbedingungen (siehe Kapitel 3.3.1), stimmen beide sehr gut überein. Bei sauren bis nahneutralen pH-Werten dominiert der EuCitH-Komplex das Emissionsspektrum und die Lumineszenzlebensdauer dieser Spezies entspricht einer Anzahl von sechs verbliebenen Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle des Metallions. Die Absorptionsspektren der Komplexlösung zeigen im selben pH-Bereich eine Deprotonierung aller drei Carboxyl-Gruppen im Ligandmolekül, während die Hydroxyl-Gruppe protoniert bleibt. Die ATR-FT-IR-Spektren deuten zudem darauf hin, dass nicht alle drei Carboxyl-Gruppen das Metallion im Komplex

binden. Die Verdrängung von drei Wassermolekülen aus der ersten Koordinationssphäre des Metallions lässt sich folglich dadurch erklären, dass entweder die Hydroxyl-Gruppe mit koordiniert oder der Ligand aus sterischen Gründen mehr Wassermoleküle verdrängt, als Donoratome an das  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ion binden. Bei nahneutralen bis basischen pH-Werten deuten die TRLFS-Spektren auf die Dominanz der  $\text{EuCit}$ -Spezies hin. Die Emissionslebensdauer dieses Komplexes entspricht zwei Wassermolekülen, die in der ersten Hydrathülle des Metallions verbleiben. Die ATR-FT-IR-Spektren in diesem pH-Bereich belegen, dass durch die Komplexbildung neben den drei Carboxyl-Gruppen auch die Hydroxyl-Gruppe deprotoniert wird. Darüber hinaus zeigen die Absorptionsspektren auch, dass in diesem Komplex alle drei Carboxyl-Gruppen an das Metallion binden. Folglich besitzt der Ligand in dieser Spezies vier mögliche Bindungsstellen, die auch alle an der Komplexbildung des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions beteiligt sind. Da sich somit alle vier Funktionalitäten eines CS-Moleküls um das Metallion anordnen müssen, werden sterisch mehr Wassermoleküle aus der ersten Koordinationssphäre verdrängt, als Donoratome binden.

Referenzdaten zur Lage und Verschiebung der einzelnen Schwingungsbanden im CS-Molekül sind bisher nur für die Komplexbildung mit U(VI), Al(III), Ga(III) und Tl(III) publiziert [250, 251, 256, 257]. Die von Pasilis und Pemberton [251, 257] untersuchten Komplexe von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit CS weisen dabei ähnliche IR-Spektren und Bandenlagen wie die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe von Eu(III) auf. Schlussfolgerungen bezüglich der Art der Carboxyl-Bindung oder der Beteiligung der Hydroxyl-Gruppe an der U(VI)-Bindung werden von diesen Autoren jedoch nicht gezogen. Die von Lindegren et al. [250] publizierten IR-Spektren der  $\text{AlCitH}$ - und  $\text{GaCitH}$ -Komplexe zeigen ebenfalls Ähnlichkeiten mit den in dieser Arbeit gemessenen Spektren von  $\text{EuCitH}$ . Bei genauerer Betrachtung weisen die IR-Spektren der Ga(III)- und Al(III)-Komplexe jedoch nur jeweils eine  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ - und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ -Schwingungsbande auf, während beim Eu(III)-Komplex je zwei Banden gemessen wurden. Das IR-Spektrum von an Goethit (Al-Mineral) adsorbierter CS weist dagegen ebenfalls eine Aufspaltung der  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ -Schwingung in je zwei Banden auf [250]. Lindegren et al. [250] interpretieren ihre Ergebnisse so, dass in den  $\text{AlCitH}$ - und  $\text{GaCitH}$ -Komplexen alle Carboxyl-Gruppen an der Komplexbildung beteiligt sind, während in den Oberflächenkomplexen an Goethit sowohl bindende als auch nicht bindende Carboxyl-Gruppen vorliegen. Dies unterstützt die in der vorliegenden Arbeit vertretene Interpretation der deprotonierten Carboxyl-Schwingungen in den Eu(III)-CS-Komplexen. Rastogi und Srivastava [256] untersuchten die Bindung von Tl(III) an CS und publizierten die Wellenzahlen der einzelnen Schwingungsbanden, jedoch nicht die Spektren selbst. Ihre Daten weisen z. T. signifikante Abweichungen zu denen der Eu(III)-, Al(III)-, Ga(III)- und U(VI)-Komplexe auf. So tritt z. B. die Schwingung protonierter Carboxyl-Gruppen bei  $1724 \text{ cm}^{-1}$  stark auf, die asymmetrische Streckschwingung deprotonierter Carboxyl-Gruppen wird dagegen gar nicht erwähnt und die symmetrische Streckschwingung liegt bei  $1373 \text{ cm}^{-1}$  [256]. Darüber hinaus wird die Summenformel des Komplexes mit  $\text{TlC}_6\text{H}_7\text{O}_6$  angegeben, was der  $\text{TlCitH}_3^{2+}$ -Spezies entspricht, und die Bindung wird von den Autoren als kovalent bezeichnet [256]. Demgegenüber liegen in den in dieser Arbeit untersuchten Eu(III)-CS-Komplexen ionische Wechselwirkungen vor.

#### *Strukturuntersuchung mittels NMR*

Die zweite Methode, mit der die Struktur der Komplexe und vor allem der Protonierungsgrad der einzelnen funktionellen Gruppen untersucht wurde, ist die NMR-Spektroskopie. Da es sich bei Eu(III) allerdings um ein paramagnetisches Element mit sechs ungepaarten Elektronen handelt, wurde Literaturangaben folgend das diamagnetische La(III) als Analogon für diese Messungen verwendet [258-260]. Wie bei den ATR-FT-IR-Untersuchungen wurden für die Experimente ein äquimolares Metall-Ligand-Verhältnis verwendet und bei pD 1,5, 2, 4, 6, 8, 10 und 12 jeweils ein  $^1\text{H}$ - und ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des reinen Liganden sowie der Komplexlösung gemessen. Um einerseits die Protonierung der einzelnen funktionellen Gruppen bestimmen zu können, andererseits aber weiterhin im wässrigen System zu arbeiten, wurde  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel verwendet. Die Kennzeichnung der unterschiedlichen NMR-Kerne eines CS-Moleküls ist in Abbildung 77 dargestellt.

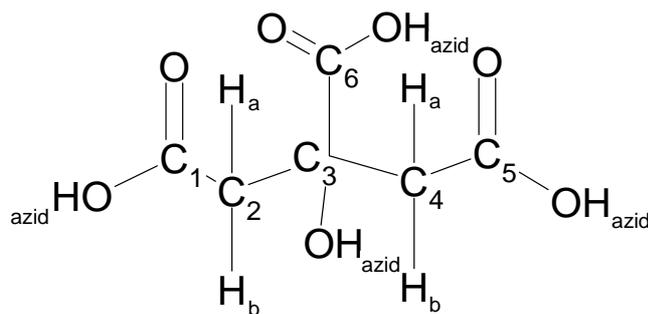


Abbildung 77: Kennzeichnung der unterschiedlichen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne im Citronensäure-Molekül

Betrachtet man die  $^1\text{H}$ -Kerne, lassen sich zwei verschiedene Arten unterscheiden. Die aziden, austauschbaren  $^1\text{H}$ -Kerne ( $\text{H}_{\text{azid}}$ ) der funktionellen Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppe(n) werden durch die elektronenziehenden Sauerstoffkerne (-I-Effekt) entschirmt, was zu einer großen chemischen Verschiebung durch das äußere Magnetfeld führt. Die  $^1\text{H}$ -Kerne der Methylen-Gruppen sind dagegen eher abgeschirmt, was in einer kleinen chemischen Verschiebung resultiert. Das  $^1\text{H}$ -Spektrum des reinen CS-Liganden<sup>38</sup> ist in Abbildung 78 beispielhaft für pD 2 und pD 12 dargestellt und auf Grund der vorgenannten Effekte treten die  $\text{H}_{\text{azid}}$ -Signale bei niedriger und die Methylen-Signale bei hoher Feldstärke auf. Da die chemische Umgebung der beiden  $^1\text{H}$ -Kerne einer Methylen-Gruppe<sup>39</sup> jedoch nicht identisch ist, treten im Hochfeld zwei scharfe Dupletts auf [261]. Die  $\text{H}_a$ -Kerne sind dabei geringfügig besser abgeschirmt, als die  $\text{H}_b$ -Kerne und daher dem Signal bei höchster Feldstärke zuzuordnen [261]. Die aziden  $^1\text{H}$ -Kerne liefern demgegenüber nur ein einziges Signal im Tieffeld. Das Integral der Fläche eines entsprechenden NMR-Signals entspricht der Anzahl an Kernen, die dieses Signal liefern. Für die beiden Methylen-Dupletts beträgt es jeweils 2, für das  $\text{H}_{\text{azid}}$ -Signal dagegen etwa 10. Letzteres deutet darauf hin, dass neben den vier  $^1\text{H}$ -Kernen der funktionellen Gruppen der CS auch etwa drei Moleküle des Lösungsmittels, das mit den aziden Gruppen des Liganden im Protonenaustausch steht, mit gemessen werden. Wird der pD-Wert der Lösung erhöht, verringert sich die chemische Verschiebung der Methylen- $^1\text{H}$ -Kerne und die Dupletts werden geringfügig hochfeldverschoben (Tabelle 18). So treten die  $\text{H}_a$ - bzw.  $\text{H}_b$ -Signale im Sauren bei 2,73 und 2,76 ppm bzw. 2,91 und 2,94 ppm auf, während sie im Basischen bei 2,42 und 2,44 ppm bzw. 2,56 und 2,58 ppm liegen. Demgegenüber bleibt die chemische Verschiebung der  $\text{H}_{\text{azid}}$ -Kerne über den gesamten untersuchten pD-Bereich konstant bei 4,70 ppm.

Bei Betrachtung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne des CS-Moleküls, lassen sich trotz der Anzahl von sechs C-Atomen nur vier unterschiedliche Arten unterscheiden. So sind die beiden  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Methylengruppen ( $\text{C}_2/\text{C}_4$ ) im Gegensatz zu den  $^1\text{H}$ -Kernen chemisch äquivalent, da sie eine identische chemische Umgebung aufweisen. Ebenso verhält es sich mit den  $^{13}\text{C}$ -Kernen der terminalen Carboxyl-Gruppen ( $\text{C}_1/\text{C}_5$ ). Daher sind im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum, das in Abbildung 78 für pD 2 und pD 12 exemplarisch dargestellt ist, nur vier Signale zu erkennen. Am besten abgeschirmt sind dabei die  $^{13}\text{C}$ -Kerne der Methylen-Gruppen, weshalb das  $\text{C}_2/\text{C}_4$ -Signal bei hoher Feldstärke auftritt. Etwas weniger abgeschirmt ist der quaternäre  $^{13}\text{C}$ -Kern ( $\text{C}_3$ ), der daher eine geringfügig größere chemische Verschiebung aufweist. Durch den -I-Effekt der Sauerstoffatome deutlich entschirmt sind die  $^{13}\text{C}$ -Kerne der terminalen und noch stärker der  $^{13}\text{C}$ -Kern der zentralen ( $\text{C}_6$ ) Carboxyl-Gruppe(n). Daher weisen die  $\text{C}_1/\text{C}_5$ - und  $\text{C}_6$ -Signale eine große chemische Verschiebung auf und treten bei niedriger Feldstärke auf. Wird der pD-Wert der Lösung erhöht, vergrößert sich die chemische Verschiebung aller  $^{13}\text{C}$ -Kerne und die Signale werden tieffeldverschoben. So verschiebt sich das  $\text{C}_2/\text{C}_4$ -Signal von 43,2 ppm im Sauren zu 45,8 ppm im Basischen, das  $\text{C}_3$ -Signal von 73,2 zu 75,2 ppm, das  $\text{C}_1/\text{C}_5$ -Signal von 173,3 zu 179,4 ppm und das  $\text{C}_6$ -Signal von 176,7 zu 181,4 ppm. Alle NMR-Daten stimmen gut mit Literaturdaten bei den entsprechenden pD-Werten überein [261-263].

<sup>38</sup> Die vollständigen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des reinen Liganden finden sich in Anhang VI und VII.

<sup>39</sup> Beide Protonen einer Methyl-Gruppe sind in Nachbarschaft zu einer terminalen Carboxyl-Gruppe, jedoch nur eines der beiden zur zentralen Carboxyl-Gruppe, das andere befindet sich in Nachbarschaft zur Hydroxyl-Gruppe.

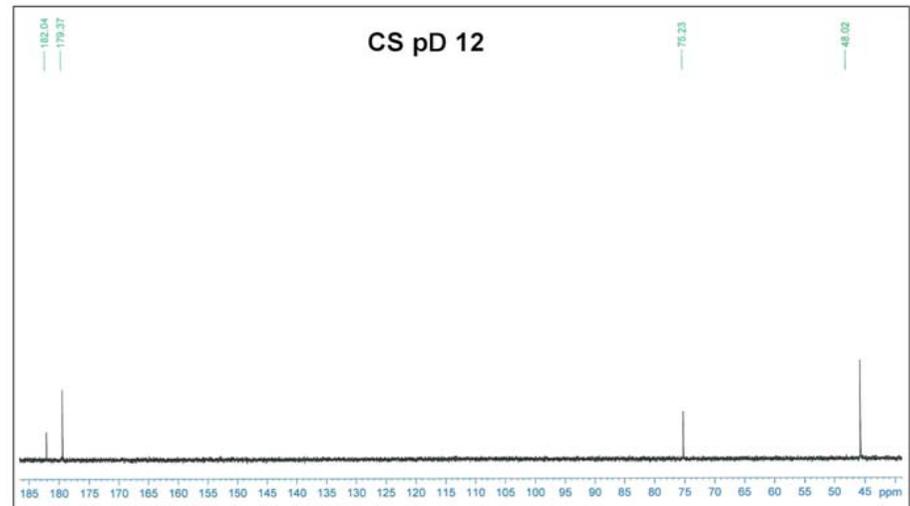
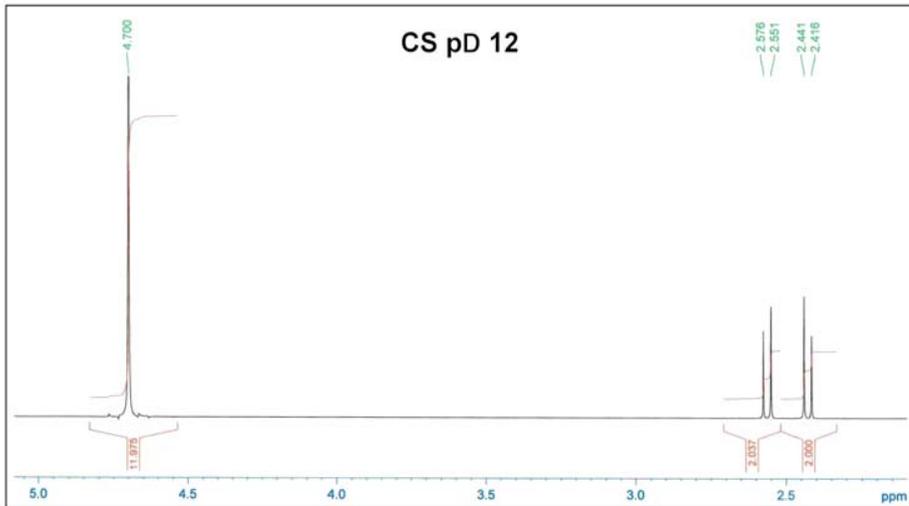
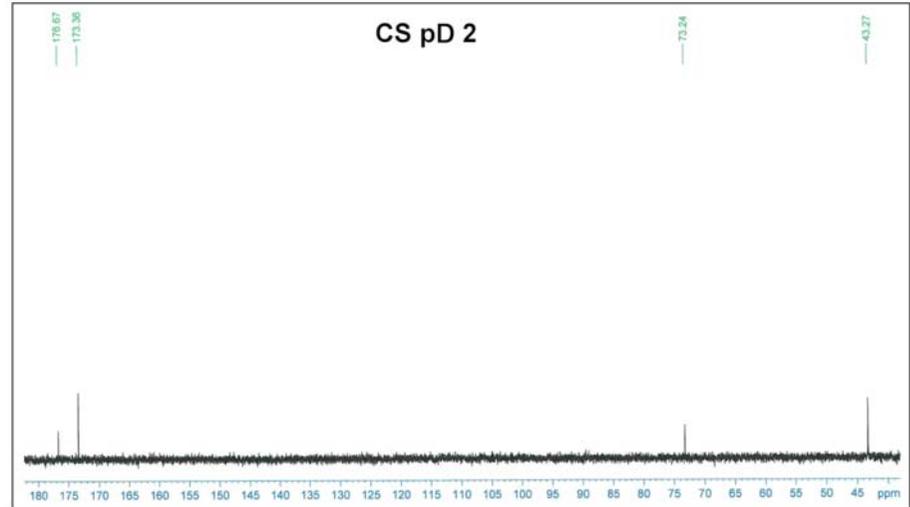
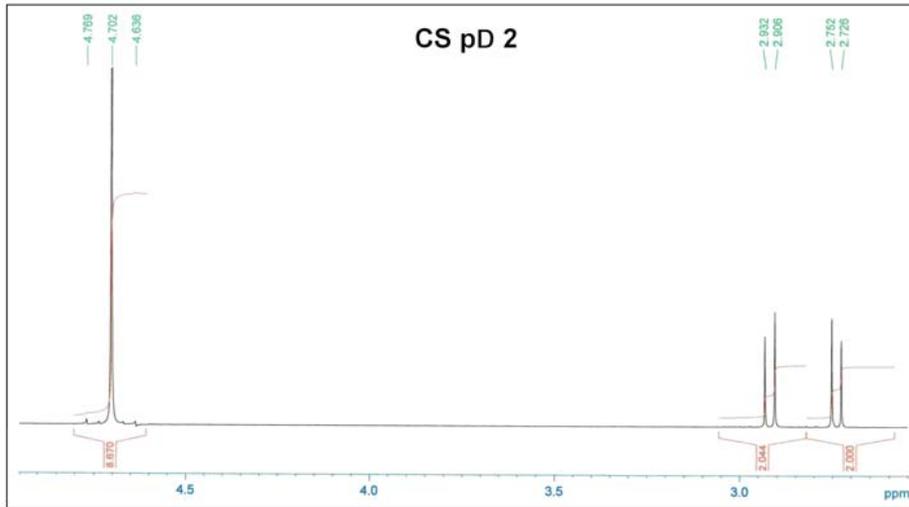


Abbildung 78:  $^1\text{H}$ - (links) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (rechts) von 0,1 M CS in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  an Luft in Abhängigkeit vom pD-Wert

Tabelle 18: chemische Verschiebung (in ppm) der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne von CS in  $\text{D}_2\text{O}$  in Abhängigkeit vom pD-Wert

	pD 1,5		pD 2		pD 4	pD 6	pD 8 – 12	Zuordnung <sup>a</sup>
	Ligand	Komplex	Ligand	Komplex	Ligand	Ligand	Ligand	
$^1\text{H}$ -NMR	2,74	2,68	2,73	2,72	2,63	2,46	2,42 ± 0,08	$\text{H}_a$ (d)
	2,77	2,71	2,75	2,75	2,65	2,48	2,44 ± 0,01	
	2,92	2,87	2,91	2,90	2,75	2,58	2,56 ± 0,01	$\text{H}_b$ (d)
	2,95	2,89	2,93	2,93	2,77	2,60	2,58 ± 0,01	
$^{13}\text{C}$ -NMR	4,70	4,70	4,70	4,70	4,70	4,70	4,70 ± 0,01	$\text{H}_{\text{azid}}$
	43,3	43,2	43,3	43,4	43,8	45,4	45,8 ± 0,1	$\text{C}_2/\text{C}_4$
	73,2	73,7	73,3	74,7	74,1	75,0	75,2 ± 0,1	$\text{C}_3$
	173,4	173,6	173,4	174,3	175,2	178,6	179,4 ± 0,1	$\text{C}_1/\text{C}_5$
	176,7	177,1	176,8	178,5	179,1	181,4	182,0 ± 0,1	$\text{C}_6$

<sup>a</sup> ...  $\text{H}_a$  = H-Kerne der Methylen-Gruppen, die der zentralen Carboxyl-Gruppe benachbart sind

$\text{H}_b$  = H-Kerne der Methylen-Gruppen, die der Hydroxyl-Gruppe benachbart sind

$\text{H}_{\text{azid}}$  = H-Kerne der Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen

(d) = Duplett

$\text{C}_2/\text{C}_4$  = C-Kerne der Methylen-Gruppen

$\text{C}_3$  = quaternärer C-Kern

$\text{C}_1/\text{C}_5$  = C-Kerne der terminalen Carboxyl-Gruppen

$\text{C}_6$  = C-Kern der zentralen Carboxyl-Gruppe

Im La(III)-CS-System in  $\text{D}_2\text{O}$  waren mittels  $^1\text{H}$ -NMR nur bei pD 1,5 und 2,0 auswertbare Spektren (Abbildung 79) messbar. Dabei ist für das Duplett der  $\text{H}_{a/b}$ -Kerne bei pD 1,5 ein diamagnetischer Effekt, das heißt eine Verringerung der chemischen Verschiebung zu beobachten (Tabelle 18). Die  $\text{H}_a$ -Signale werden von 2,73 und 2,76 ppm im reinen Liganden zu 2,68 und 2,71 ppm im Komplex hochfeldverschoben, die  $\text{H}_b$ -Signale von 2,92 und 2,94 ppm zu 2,87 und 2,89 ppm. Demgegenüber weisen sowohl die  $\text{H}_a$ - als auch die  $\text{H}_b$ -Signale der Komplexlösung bei pD 2 mit 2,72 und 2,75 ppm bzw. 2,90 und 2,93 ppm fast identische Werte wie im reinen Liganden auf. Das  $\text{H}_{\text{azid}}$ -Signal liegt in der Komplexlösung unverändert bei 4,70 ppm, ist aber breiter und von höherer Intensität als beim reinen Liganden. Beginnend bei pD 4 treten jedoch Probleme auf, die eine Auswertung der Spektren unmöglich machen. So zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dann ein sehr breites, intensives  $\text{H}_{\text{azid}}$ -Signal bei 4,0 – 5,5 ppm und die Duplett-Signale der Methylen- $^1\text{H}$ -Kerne verschwinden im Untergrund. Ursächlich ist sehr wahrscheinlich die Bildung eines Niederschlags<sup>40</sup> in der Komplexlösung. Zwar löst sich dieser bei basischen pD-Werten wieder auf, die  $^1\text{H}$ -Spektren zeigen jedoch auch dann nur eine breite, unaufgelöste  $\text{H}_{\text{azid}}$ -Bande im Bereich 4,0 – 5,5 ppm sowie eine völlig veränderte Struktur der  $\text{H}_{a/b}$ -Signale, die nicht interpretiert werden kann.

Ähnlich verhält es sich mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen im La(III)-CS-System. Diese lieferten ebenfalls nur bei pD 1,5 und 2,0 auswertbare Spektren (Abbildung 79). Dabei zeigt sich bei allen Signalen außer dem der  $\text{C}_2/\text{C}_4$ -Kerne bei beiden pD-Werten ein paramagnetischer Effekt, das heißt eine Vergrößerung der chemischen Verschiebung (Tabelle 18), wobei der Effekt bei pD 1,5 kleiner ausfällt als bei pD 2. Während das  $\text{C}_2/\text{C}_4$ -Signal demzufolge im Komplex auch bei pD 2 unverändert bei 43,3 ppm liegt, wird das  $\text{C}_1/\text{C}_5$ -Signal um 0,9 ppm tieffeldverschoben, das  $\text{C}_3$ -Signal um 1,4 ppm und das  $\text{C}_6$ -Signal sogar um 1,7 ppm. Das heißt, dass die Methylen-Gruppen durch die Komplexierung mit La(III) nicht beeinflusst werden, während die terminalen Carboxyl-Gruppen etwas und die zentrale Hydroxyl- sowie Carboxyl-Gruppe stark entschirmt werden. Ab pD 4 waren auf Grund der Niederschlagsbildung ebenfalls keine Spektren mehr messbar, auch nicht nachdem die Lösung im Basischen wieder klar war.

Die Untersuchung der La(III)-Komplexierung mit CS mittels NMR lieferte demnach Hinweise darauf, dass bei sauren pD-Werten die Bindung des Liganden vorrangig über die Carboxyl-Funktionalitäten

<sup>40</sup> Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen handelt es sich hierbei vermutlich um den neutralen  $\text{LaCitH}$ -Komplex.

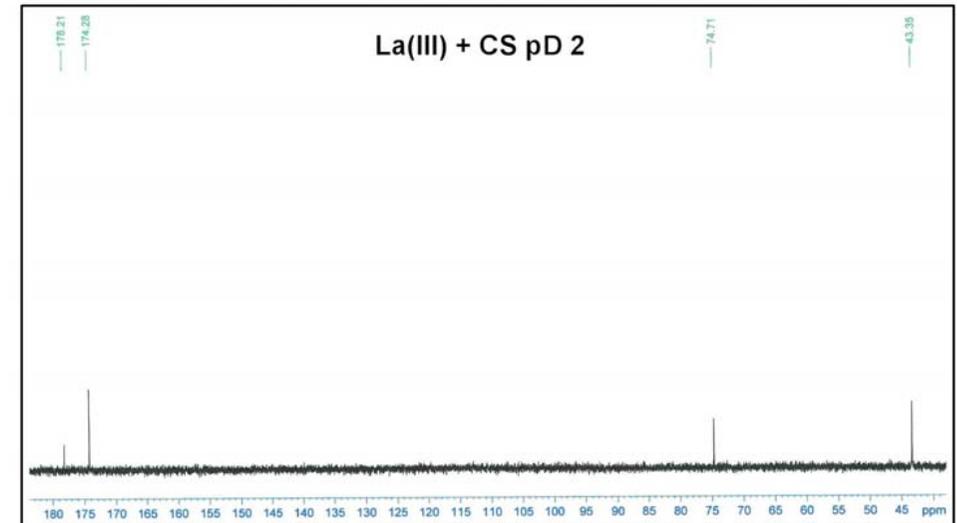
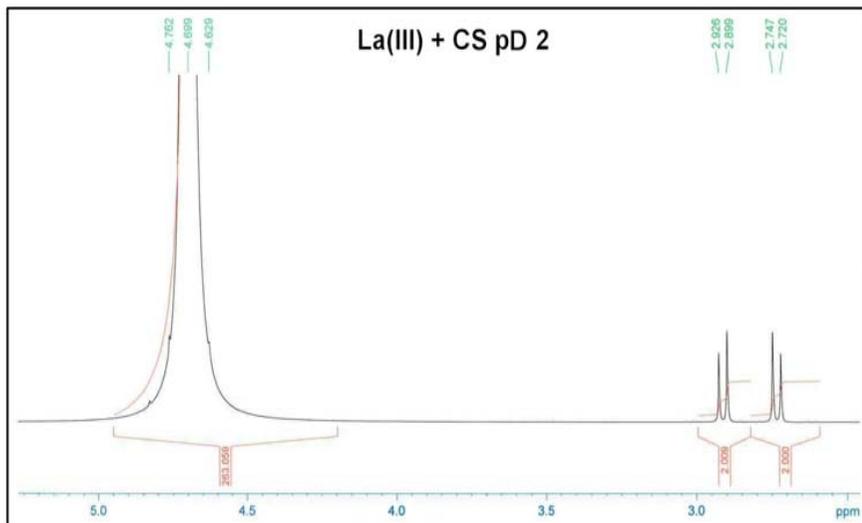
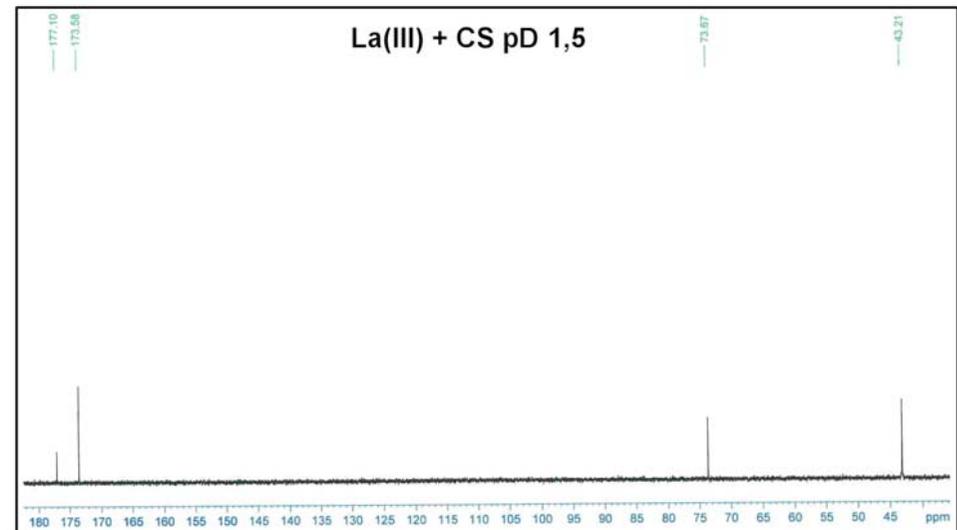
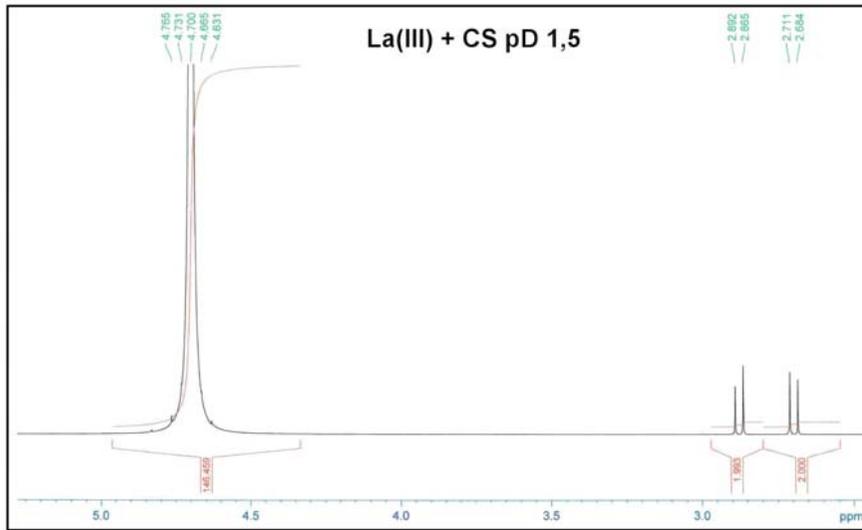


Abbildung 79:  $^1\text{H}$ - (links) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (rechts) von 0,1 M La(III) + 0,1 M CS in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  an Luft in Abhängigkeit vom pD-Wert

erfolgt, wobei die zentrale Carboxyl-Gruppe am stärksten bindet, da dieses  $^{13}\text{C}$ -Signal am stärksten tieffeldverschoben wird. Die Verschiebung des  $\text{C}_3$ -Signals deutet darüber hinaus auch eine Koordination der Hydroxyl-Gruppe an. Aussagen über den Protonierungsgrad des Liganden können auf Grund der erwähnten experimentellen Probleme nicht gemacht werden.

Referenzwerte für die Verschiebung der NMR-Signale von CS auf Grund der Komplexbildung mit Ln(III) finden sich z. B. für Pr(III). Yuan et al. [247] publizierten die  $^{13}\text{C}$ -Spektren des Liganden bei  $\text{pD}$  7,4 sowie  $I = 0,5 \text{ M}$  und zeigten, dass sich die chemische Verschiebung der einzelnen C-Atome mit steigender Metallkonzentration deutlich erhöht. Analog den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen mit La(III) fiel auch mit Pr(III) die Tieffeldverschiebung der  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_6$ -Signale am größten aus [247]. Dass die Autoren trotz des neutralen  $\text{pD}$ -Wertes auswertbare  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhielten, während in der vorliegenden Arbeit bei diesem  $\text{pD}$ -Wert keine mehr messbar waren, liegt am jeweils verwendeten Metall-Ligand-Verhältnis. Während Yuan et al. [247] bei 2- bis 40-fachem Ligandüberschuss arbeiteten, wurden die eigenen Messungen bei äquimolaren Konzentrationen durchgeführt. In den von Yuan et al. [247] publizierten  $^{13}\text{C}$ -Spektren ist jedoch auch deutlich eine signifikante Verbreiterung der Signale sowie ein starkes Verrauschen des Spektrums beim niedrigsten Metall-Ligand-Verhältnis von 1 : 2 zu verzeichnen.

#### *Untersuchung des ausgefällten Eu(III)-CS-Feststoffs*

Da sowohl bei den ATR-FT-IR- als auch den NMR-Messungen mit äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis die Bildung eines Niederschlags auftrat, erfolgten diesbezüglich weitere Untersuchungen. Hierzu wurden äquimolare Lösungen von Eu(III) + CS bei  $\text{pH}$  2 - 12 hergestellt und mittels UV/vis- sowie Photonen-Correlations-Spektroskopie (PCS) untersucht. Dabei wurden einerseits die Absorption der Lösung bei 218 nm (isosbestischer Punkt der CS), andererseits die Lichtstreuung in der Komplexlösung gemessen (Abbildung 80).

Die Absorption der Komplexlösung in Abhängigkeit vom  $\text{pH}$ -Wert zeigt im Bereich  $\text{pH}$  4 - 6 einen signifikanten Anstieg, was mit der Präzipitation des Komplexes einhergeht. Dass diese Reaktion reversibel ist, lässt sich daran erkennen, dass der Niederschlag sowohl im basischen Bereich bei  $\text{pH} > 6,5$  als auch im sauren Bereich bei  $\text{pH} < 3,5$  wieder in Lösung geht. Die PCS-Messung ergab für diese  $\text{pH}$ -Werte eine Lichtstreuung von  $< 6 \text{ kcps}$ , was dem Referenzwert von tridestilliertem Wasser entspricht. Dies bestätigt, dass die gebildeten Komplexe in diesem  $\text{pH}$ -Bereich vollständig gelöst vorliegen. Bei  $\text{pH}$  4,0 - 6,5 wurden wesentlich höhere Streuwerte von 115 - 2250 kcps, die die Bildung eines echten Niederschlags belegen, gemessen. Auffällig war bei allen Untersuchungen, dass die Ausfällung erst bei exakt äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis und millimolaren Konzentrationen auftrat. Wurde stattdessen ein geringer Ligandüberschuss von 1 : 1,1 verwendet, blieb das Präzipitat dagegen bereits aus. Auch bei den in den TRLFS-Experimenten verwendeten mikromolaren Konzentrationen trat eine sichtbare Präzipitation nicht auf. Dies deutet zum Einen darauf hin, dass bei Ligandüberschuss ein anderer, löslicher Komplex gebildet wird. Zum Anderen muss für die Ausfällung offensichtlich erst das Löslichkeitsprodukt überschritten werden, was bei mikromolaren Konzentrationen wohl noch nicht erreicht wird. Es ist anzunehmen, dass es sich bei dem Präzipitat um die  $\text{EuCitH}$ -Spezies handelt, da diese als einzige Komplexspezies keine Ladung aufweist, was die Ausfällung folglich begünstigt. Darüber hinaus dominiert diese Spezies wie bereits gezeigt bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis im sauren bis neutralen  $\text{pH}$ -Bereich (Abbildung 75). Bei Ligandüberschuss wird dagegen entweder der  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$  oder der  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex gebildet. Beide Spezies tragen negative Ladungen und sind daher wesentlich besser wasserlöslich.

Um die Ausfällung der  $\text{EuCitH}$ -Spezies zu bestätigen, wurden bei  $\text{pH}$  4, 5 und 6 hergestellte Komplexlösungen zentrifugiert, das Pellet mit Wasser gewaschen, erneut zentrifugiert und dann bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Die so erhaltenen Präzipitate waren alle weiß und fein pulvrig. Mittels Massenspektrometrie

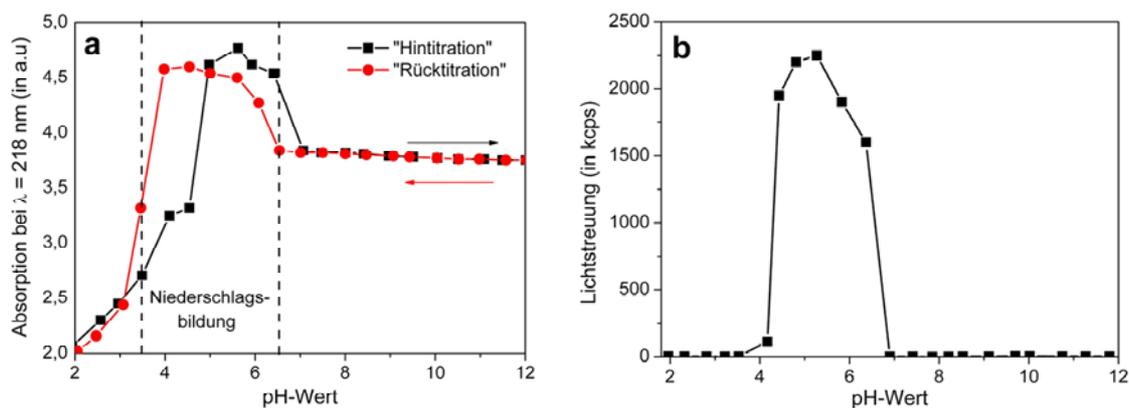


Abbildung 80: Absorption (a) und Lichtstreuung (b) von  $10^{-2}$  M Eu(III) +  $10^{-2}$  CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C an Luft in Abhängigkeit vom pH-Wert

(Inductive-Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) wurde die Zusammensetzung der Niederschläge bestimmt (Tabelle 19). Für alle drei pH-Werte wurde ein Metall-Ligand-Verhältnis von 1 : 1 nachgewiesen, was für die Bildung der EuCitH-Spezies spricht. Der amorphe Charakter der Präzipitate wurde durch Röntgenbeugungsanalysen<sup>41</sup> bestätigt, da keine der drei Proben signifikante Signale lieferte. Zur Untersuchung des Protonierungsgrads der einzelnen funktionellen Gruppen wurde von einem Niederschlag bei pH 4 je ein  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum<sup>42</sup> gemessen. Beide Spektren zeigen auf Grund der paramagnetischen Eigenschaften von Eu(III) nur ein sehr breites, unaufgelöstes Signal bei  $-50$  –  $+50$  ppm ( $^1\text{H}$ -Spektrum) bzw.  $-20$  –  $+60$  ppm ( $^{13}\text{C}$ -Spektrum) und sind nicht auswertbar. Die Elementaranalyse des Niederschlags ergab eine Zusammensetzung von 18,1 % C und 2,5 % H bei pH 4 sowie 17,4 % C und 2,4 % H bei pH 6 (Tabelle 19). Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Methode (etwa 1 Atom) entspricht dies bei beiden pH-Werten einer Anzahl von sechs C-Atomen und acht H-Atomen pro Komplex-Molekül. Demnach müssten alle funktionellen Gruppen der CS protoniert sein und die Komplexbildung hätte nicht bzw. mit der CitH<sub>3</sub>-Spezies stattgefunden. Diese Diskrepanz deutet auf das Vorhandensein von angelagerten Wassermolekülen hin.

Um das zu bestätigen, wurden zwei bei pH 4 hergestellte Präzipitate mittels Thermoanalyse untersucht (Abbildung 81a). Die Thermogravimetrie-Kurve (TG) stellt dabei den Verlauf der Masse des untersuchten Stoffes mit steigender Temperatur, die Differential-Thermogravimetrie-Kurve (DTG) die prozentuale Masseänderung über der Zeit und die Differential-Thermoanalyse-Kurve (DTA) den Energieumsatz beim Phasenübergang dar. An Hand der TG- und DTG-Kurven ist deutlich eine dreistufige Masseabnahme zu erkennen. Zwischen 60 und 300 °C verringert sich die Masse um 11 %, zwischen

Tabelle 19: Analyse-Ergebnisse der Eu(III)-CS-Niederschläge

		pH 4	pH 5	pH 6
ICP-MS	[Eu(III)] (in mM)	16,2	68,4	64,0
	[TOC] (in mM)	100,8	397,5	360,0
	[CS] (in mM)	16,8	66,3	60,0
	Eu(III)-CS-Verhältnis	1 : 1,0	1 : 1,0	1 : 0,9
Elementaranalyse	$C_{\text{real}}$ (in %) <sup>a</sup> / Anzahl C-Atome	18,1 / 5,2	-	17,4 / 5,0
	$C_{\text{theoretisch}}$ (in %) <sup>b</sup> / Anzahl C-Atome	20,9 / 6,0	-	20,9 / 6,0
	$H_{\text{real}}$ (in %) <sup>a</sup> / Anzahl H-Atome	2,5 / 8,6	-	2,4 / 8,3
	$H_{\text{theoretisch}}$ (in %) <sup>b</sup> / Anzahl H-Atome	1,5 / 5,0	-	1,5 / 5,0

<sup>a</sup> ... gemessener Kohlen- bzw. Wasserstoffanteil pro Molekül Niederschlag

<sup>b</sup> ... berechneter Kohlen- bzw. Wasserstoffanteil pro EuCitH-Molekül

<sup>41</sup> Die Röntgenbeugungsspektren sind in Anhang VIII abgebildet.

<sup>42</sup> Die Feststoff-NMR-Spektren befinden sich in Anhang IX.

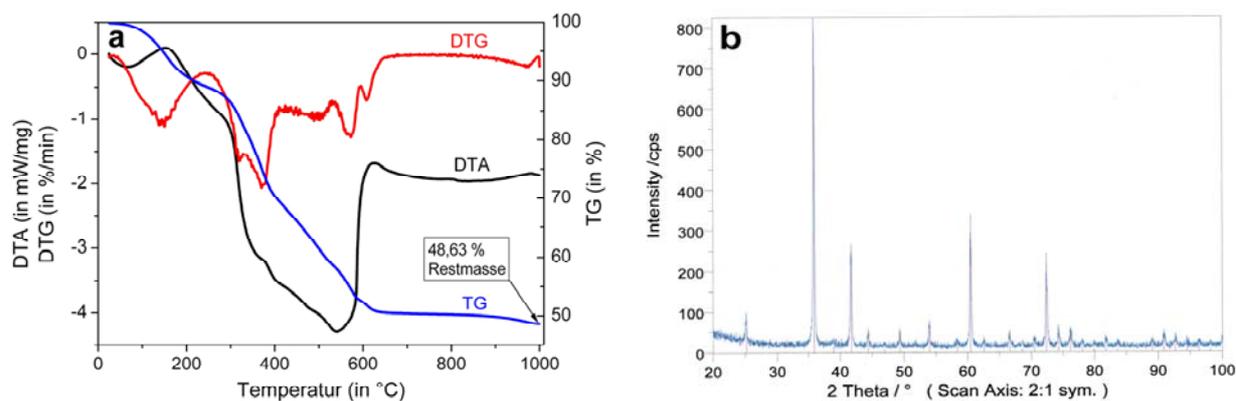


Abbildung 81: thermoanalytische Messkurven des Eu(III)-CS-Niederschlags bei pH 4 (links) und Röntgenreflektogramm des Endprodukts (rechts)

300 und 700 °C um weitere 39 %. Bei 700 – 950 °C tritt ein dritter, minimaler Masseverlust von 2 % auf. Bei Temperaturen > 950 °C ändern sich die Kurven nicht mehr und das Endprodukt der Zersetzung weist eine Restmasse von knapp 49 % auf. Dieses Endprodukt wurde röntgenografisch als reines  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nachgewiesen (Abbildung 81b). Die einzelnen Zersetzungsschritte lassen sich wie folgt zuweisen: i) Abspaltung von angelagerten Wassermolekülen aus dem Feststoff und beginnende Zersetzung der CS bei 60 – 300 °C, wobei die beiden Reaktionen nicht klar voneinander trennbar sind, ii) schrittweise Zersetzung der CS unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei 300 – 700 °C und iii) Zersetzung des Eu(III)-Oxycarbonats  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  bei 700 – 950 °C. Die Entstehung des Oxycarbonats ist in der Literatur auch bei der thermischen Zersetzung von Eu(III)-Oxalato- und Eu(III)-Formiato-Komplexen beschrieben [264]. Aus der prozentualen Restmasse des  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  lässt sich dann nach folgender Formel auf die molare Masse des Eduktes zurückrechnen:

$$M_{\text{Komplex}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_{\text{Eu}_2\text{O}_3}}{\% \text{Restmasse}} \cdot 100\%. \quad (39)$$

Für den untersuchten Eu(III)-CS-Niederschlag ergibt sich so eine Molmasse von 361,84 g/mol. Unter Berücksichtigung aller bisherigen Ergebnisse, die auf eine Präzipitation des  $\text{EuCitH}$ -Komplexes hindeuten, ergibt sich zu  $M_{\text{EuCitH}} = 341,06$  g/mol eine Differenz von 20,78 g/mol, was etwa einem Wassermolekül entspricht. Damit belegen die thermoanalytischen Untersuchungen, dass ein zusätzlich angelagertes Wassermolekül<sup>43</sup> im Eu(III)-CS-Präzipitat enthalten ist.

Abschließend wurden noch IR-Spektren (KBr-Pressling) des Eu(III)-CS-Niederschlags bei pH 4 sowie pH 6 gemessen (Abbildung 82). Diese zeigen große Ähnlichkeit zu den ATR-FT-IR-Spektren der Komplexlösung bei gleichen pH-Werten (Abbildung 76). So treten auch im Spektrum des Feststoffs bei 1573 und 1420  $\text{cm}^{-1}$  die  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ - und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ -Schwingungen auf. Ebenso sind auch die Absorptionsbanden bei 1298 und 1255  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar, während die Bande der Hydroxyl-Schwingung bei 1280  $\text{cm}^{-1}$  fehlt. Die beim Niederschlag deutlich auftretenden Absorptionsbanden im Bereich 1200 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  sind der  $\nu(\text{C-OH})$ -Schwingung zuzuordnen [251]. In Lösung sind sie zwar nicht so deutlich zu erkennen, allerdings ebenso vorhanden (Abbildung 76). Dieser Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, dass die Präzipitate als KBr-Pressling gemessen wurden. Prinzipiell sind sich die Spektren der Komplexlösung und des Niederschlags jedoch sehr ähnlich und belegen, dass die gleiche Eu(III)-CS-Spezies durch Überschreiten des Löslichkeitsproduktes aus der Lösung ausfällt.

Mittels verschiedener struktur- und elementaranalytischer Methoden konnte somit gezeigt werden, dass bei äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis die Bildung von 1 : 1-Komplexen dominiert. Bei sauren bis

<sup>43</sup> Da der Niederschlag keine kristallinen Strukturen zeigt, handelt es sich nicht um Kristallwasser im üblichen Sinn.

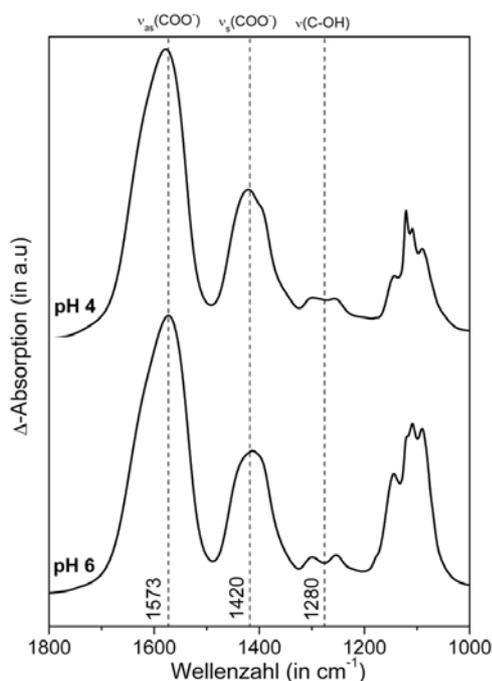


Abbildung 82: KBr-IR-Spektrum der Eu(III)-CS-Niederschläge bei pH 4 und 6

neutralen pH-Werten bildet sich der EuCitH-Komplex, der bei millimolaren Konzentrationen sein Löslichkeitsprodukt überschreitet und bei pH 4 – 6 als EuCitH · H<sub>2</sub>O ausfällt. Die Komplexbildung des Eu<sup>3+</sup>-Ions erfolgt in diesem Komplex monodentat über die zentrale und eine terminale Carboxyl-Gruppe, während die zweite terminale Carboxyl-Gruppe nicht beteiligt ist. Darüber hinaus gibt es Hinweise, dass auch die Hydroxyl-Gruppe mit koordiniert, allerdings nicht direkt ionisch gebunden, d. h. deprotoniert wird. Anders verhält es sich bei neutralen bis basischen pH-Werten, wo ein Komplex mit dem Cit<sup>4-</sup>-Anion dominiert. Für diese Spezies konnte zusätzlich zu den drei monodentat gebundenen Carboxyl-Gruppen eine direkte Bindung der Hydroxyl-Gruppe unter Deprotonierung der Funktionalität nachgewiesen werden. Die vorgestellten Ergebnisse sind daher in guter Übereinstimmung mit den Arbeiten von Eberle und Moattar, Kieboom et al. sowie Vijverberg et al. [227, 234-236] und bestätigen deren Strukturmodelle zur Komplexbildung von Ln(III) und An(III) mit CS (Abbildung 83).

### MCitH-Komplex

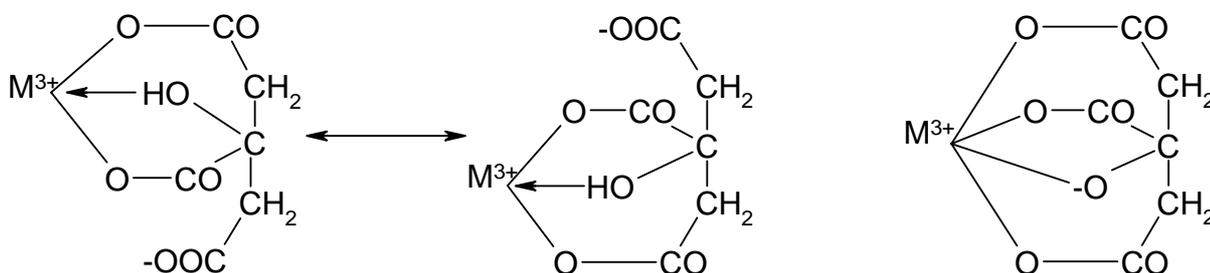


Abbildung 83: bestätigtes Strukturmodell des MCitH-Komplexes von Ln(III) nach Kieboom et al. und Vijverberg et al. [234-236] sowie des MCit-Komplexes von An(III) nach Eberle und Moattar [227]

### 3.4 Aminosäuren – Grundbausteine des Lebens

Aminosäuren (AS) sind eine Klasse organischer Verbindungen, die jeweils mindestens eine Carboxyl- und Amino-Gruppe enthalten. Die Unterscheidung der Aminosäuren erfolgt über die Seitenkette des Moleküls, die physikochemische Eigenschaften wie Ladung, Polarität, Wasserlöslichkeit und Säure-Base-Charakter bestimmt. Über die Stellung der Carboxyl- und Amino-Gruppe zueinander werden die Aminosäuren außerdem in verschiedene Gruppen eingeteilt. Bei der bedeutendsten Klasse befinden sich beide funktionellen Gruppen endständig am C<sub>1</sub>-Atom. Diese Aminosäuren werden demnach als  $\alpha$ -Aminosäuren oder proteinogene Aminosäuren bezeichnet und bilden die kleinsten Bausteine von Peptiden, Proteinen und Enzymen, für die sie als Edukte, Intermediate und Abbauprodukte fungieren. Die Synthese und der Abbau einzelner Aminosäuren sind eng mit dem Citrat- und dem Harnstoffzyklus verknüpft. Allerdings gibt es auch essentielle Aminosäuren, die vom menschlichen Körper nicht selbst produziert werden können. Da alle metabolischen Prozesse in Lebewesen von Enzymen und Proteinen geregelt und diese somit in jeder Zelle gebildet oder benötigt werden, sind Aminosäuren ubiquitärer Bestandteil aller Körperflüssigkeiten. Im menschlichen Urin bilden sie daher mit typischen Konzentrationen von  $10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  [21, 129, 140-142, 265, 266] nach organischen Säuren die zweitgrößte Klasse organischer Verbindungen (siehe Kapitel 2.2.2).

Grundsätzlich existieren Aminosäuren in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert in drei verschiedenen Formen (Abbildung 84). Bei sauren pH-Werten liegen beide funktionellen Gruppen protoniert, also die kationische Spezies  $\text{ASH}_2^+$ , vor. Bei Erhöhung des pH-Wertes, wird zuerst die Carboxyl-Gruppe deprotoniert und die formal neutrale zwitterionische Spezies  $\text{ASH}$  gebildet. Bei basischen pH-Werten wird dann auch die Amino-Gruppe deprotoniert und die anionische Spezies  $\text{AS}^-$  liegt vor. Der  $\text{pK}_s$ -Wert der Carboxyl-Gruppe aller  $\alpha$ -Aminosäuren liegt bei ungefähr 2, während der der Amino-Gruppe jeweils größer als 8 ist [267]. Daher ähnelt sich das Speziationsdiagramm aller  $\alpha$ -Aminosäuren und die zwitterionische Form dominiert im Bereich pH 3 – 7. In menschlichem Urin liegen AS folglich ausschließlich als formal neutrale zwitterionische  $\text{ASH}$ -Spezies vor.

Dennoch wurde die Komplexierung von Schwermetallen mit verschiedenen Aminosäuren bisher vorrangig mit der jeweils vollständig deprotonierten anionischen Form untersucht [268-273]. Eine Literaturrecherche zu bisherigen Studien mit der zwitterionischen Form lieferte dementsprechend auch nur eine sehr begrenzte Anzahl von Referenzen [274-278]. Da Zwitterionen allerdings zumindest eine negativ geladene funktionelle Gruppe aufweisen, die mit den Metallionen interagieren kann, wurde in dieser Arbeit auch die Komplexbildung von Eu(III) mit den zwitterionischen Formen ausgewählter Aminosäuren untersucht. Die im Folgenden vorgestellten Experimente wurden mittels TRLFS im Rahmen einer Diplomarbeit [279] durchgeführt sowie in *Applied Spectroscopy* veröffentlicht [280].

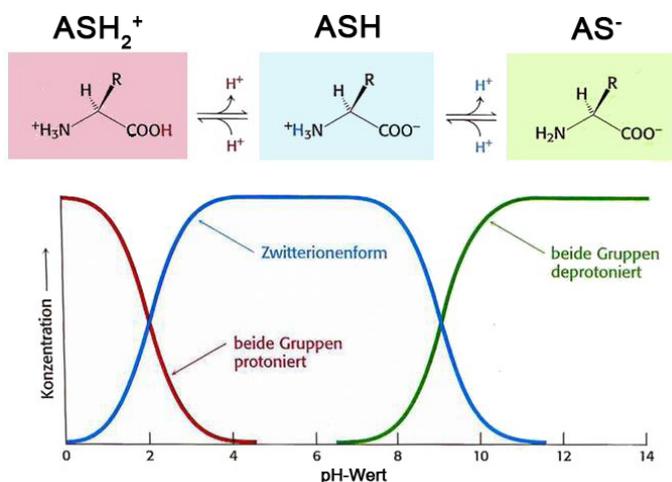


Abbildung 84: Speziationsdiagramm einer Aminosäure in Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert [267]

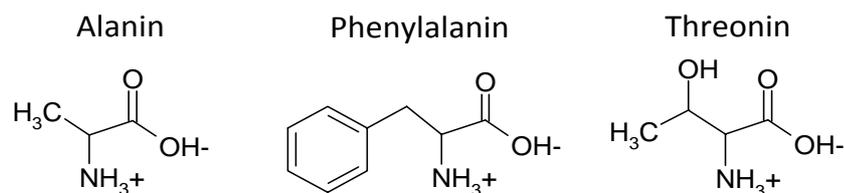


Abbildung 85: Strukturformeln der ausgewählten Aminosäuren

#### Komplexierung von Europium(III) mit zwitterionischen Aminosäuren

Von den 22 proteinogenen  $\alpha$ -AS wurden folgende als Liganden ausgewählt: Alanin (Ala) mit einer Methylgruppe als Seitenkette, das aromatisch substituierte Phenylalanin (Phe) und Threonin (Thr) mit einer substituierten Hydroxyl-Gruppe. Alle drei AS sind sich damit strukturell zwar sehr ähnlich (Abbildung 85), weisen aber jeweils eine andere strukturelle/funktionelle Gruppe in der Seitenkette auf. Die resultierenden physikochemischen Eigenschaften sowie die  $pK_S$ -Werte der drei ausgewählten AS sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Um das Vorliegen der zwitterionischen ASH-Spezies zu gewährleisten, wurde die Komplexierung von Eu(III) mit Ala, Phe und Thr bei pH 5 untersucht und jeweils die Ligandkonzentration variiert. Die statischen Emissionsspektren sowie die Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer sind für alle drei AS in Abbildung 86 und Abbildung 87 dargestellt. Bei der Zugabe von Ala und Phe treten erste signifikante Veränderungen ab einer Konzentration von etwa  $5 \cdot 10^{-2}$  M auf. Durch beide AS wird zum Einen die Lumineszenzintensität des *hypersensitiven*  ${}^7F_2$ -Übergangs erhöht, zum Anderen wird der Übergang aufgespalten und bei 614 nm entwickelt sich ein neues Emissionsmaximum. Ab etwa  $7 \cdot 10^{-2}$  M weisen die statischen Eu(III)-Spektren sowohl mit Ala als auch mit Phe jeweils keine signifikanten Unterschiede mehr auf. Die Lumineszenzmaxima liegen bei 590,5 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 614,2 und 616,3 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang). Das Intensitätsverhältnis beträgt für beide Liganden etwa 1 : 1,0. All das spricht für die Bildung einer *Eu(III)-Ala-* bzw. *Eu(III)-Phe-Spezies*. Da der Übergang in den  ${}^7F_0$ -Grundzustand nicht zu beobachten ist, scheint die Kugelsymmetrie des Metallions in den beiden Komplexspezies kaum gestört zu sein. Demgegenüber ist die Emissionsbande des  ${}^7F_0$ -Übergangs bei der Zugabe von Thr ab einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-2}$  M sehr deutlich zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass die sphärische Symmetrie des  $Eu^{3+}$ -Ions in der *Eu(III)-Thr-Spezies* stärker deformiert wird, als in den beiden anderen Komplexen. Auf Grund der Strukturformeln der einzelnen AS (Abbildung 85) ist es wahrscheinlich, dass dieser Unterschied zu Ala und Phe durch die bei Thr in der Seitenkette befindliche Hydroxyl-Gruppe verursacht wird. Ab  $7 \cdot 10^{-2}$  M Thr weisen die Emissionsspektren mit diesem Liganden ebenfalls keine signifikanten Änderungen mehr auf. Die Lumineszenzmaxima liegen bei 578,8 nm ( ${}^7F_0$ -Übergang), 590,5 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 614,8 und 616,4 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang), das Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 1,1. In Anbetracht des hohen Ligandüberschusses, der für die Komplexierung benötigt wird, lässt sich ähnlich wie bei HSt schlussfolgern, dass es sich um eine relativ schwache Reaktion handelt.

Die Lumineszenzlebensdauer des Eu(III) verlängert sich im Falle aller drei AS mit steigender Ligandkonzentration (Abbildung 87), bis sie konstante Werte von  $125,8 \pm 0,7 \mu s$  für die *Eu(III)-Ala-*,  $127,8 \pm 1,3 \mu s$  für die *Eu(III)-Phe-* und  $126,8 \pm 2,8 \mu s$  für die *Eu(III)-Thr-Spezies* erreicht. Bei allen drei AS entspricht

Tabelle 20: physikochemische Eigenschaften und  $pK_S$ -Werte der Aminosäuren bei I = 0 M und T = 24 °C [281-283]

AS	Seitenkette	Ladung	Polarität	Säure-Base-Charakter	Essentialität	$pK_{S1}^a$	$pK_{S2}^b$
Ala	-CH <sub>3</sub>	ungeladen	unpolar	neutral	nicht essentiell	2,35	9,87
Phe	-C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	ungeladen	unpolar	neutral	essentiell	2,20	9,31
Thr	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	ungeladen	polar	neutral	essentiell	2,09	9,10

<sup>a</sup> ...  $pK_S$ -Wert der  $\alpha$ -Carboxyl-Gruppe

<sup>b</sup> ...  $pK_S$ -Wert der  $\alpha$ -Amino-Gruppe

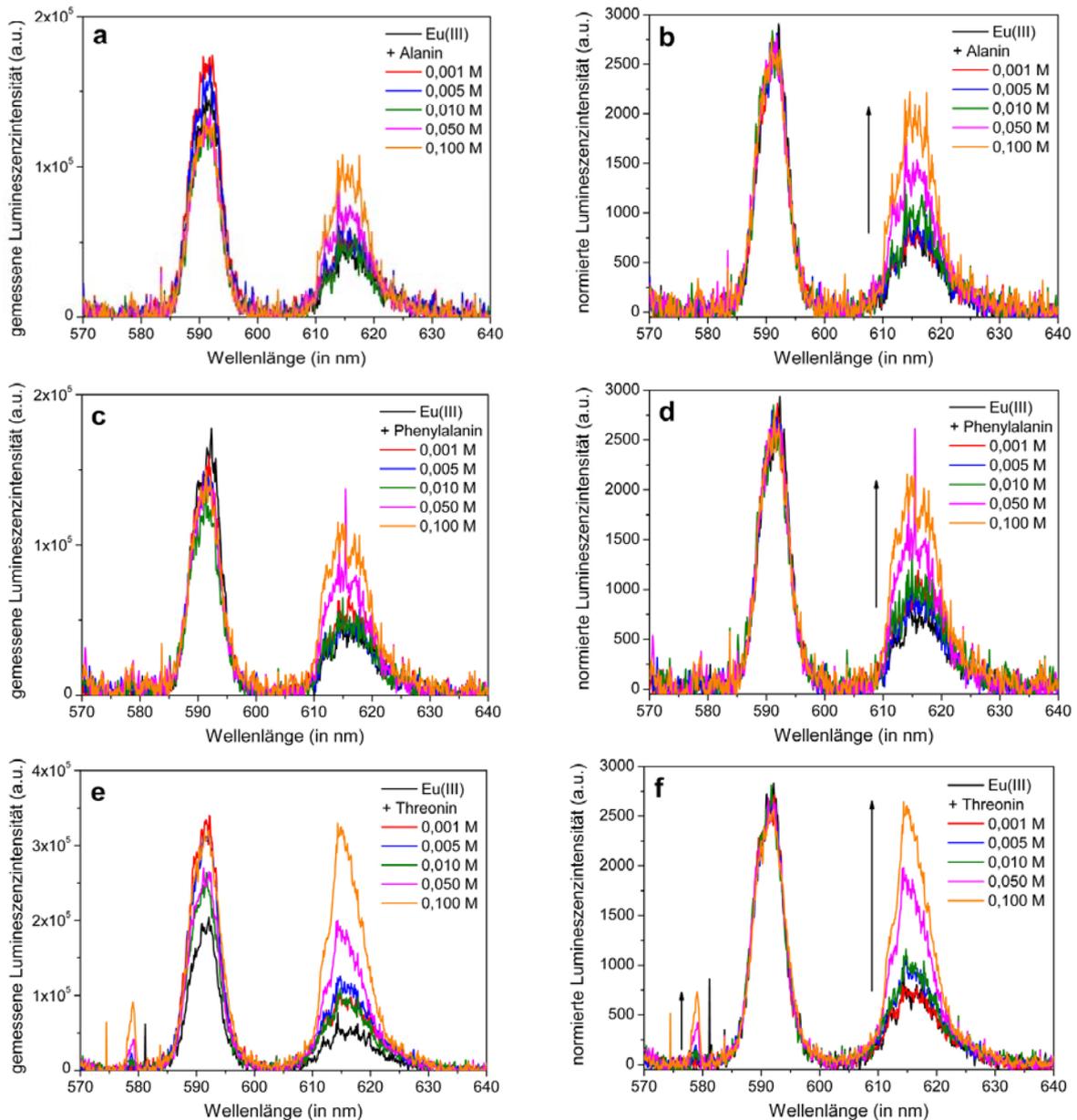


Abbildung 86: gemessene (a, c, e) und normierte (b, d, f) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + Ala (a, b), Phe (c, d) bzw. Thr (e, f) in Wasser bei pH 5,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C an Luft in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

dies einer Anzahl von acht verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions. Jede AS verdrängt damit jeweils ein Wassermolekül, was für die Bildung von Komplexen der Stöchiometrie 1 : 1 spricht.

Zur Berechnung der Komplexbildungskonstanten wurde daher die Bildung von  $\text{EuASH}^{3+}$ -Komplexen (111-Spezies) angenommen. Die berechneten Bildungskonstanten gelten für die Reaktionsgleichungen:



Für Ala und Thr als Liganden wurden folgende Werte berechnet:  $\log K_{111} = 1,0 \pm 0,2$  (beide) und  $\log \beta_{111} = 10,8 \pm 0,2$  (Ala) bzw.  $10,1 \pm 0,2$  (Thr). Im Falle von Phe betragen die Konstanten  $\log K_{111} = 1,3 \pm 0,1$  und  $\log \beta_{111} = 10,6 \pm 0,1$ . Die geringen  $\log K$ -Werte bestätigen damit die auf Grund des hohen Ligandüberschusses vermutete Bildung schwacher Komplexe. Darüber hinaus scheinen sie nahezu unabhängig von

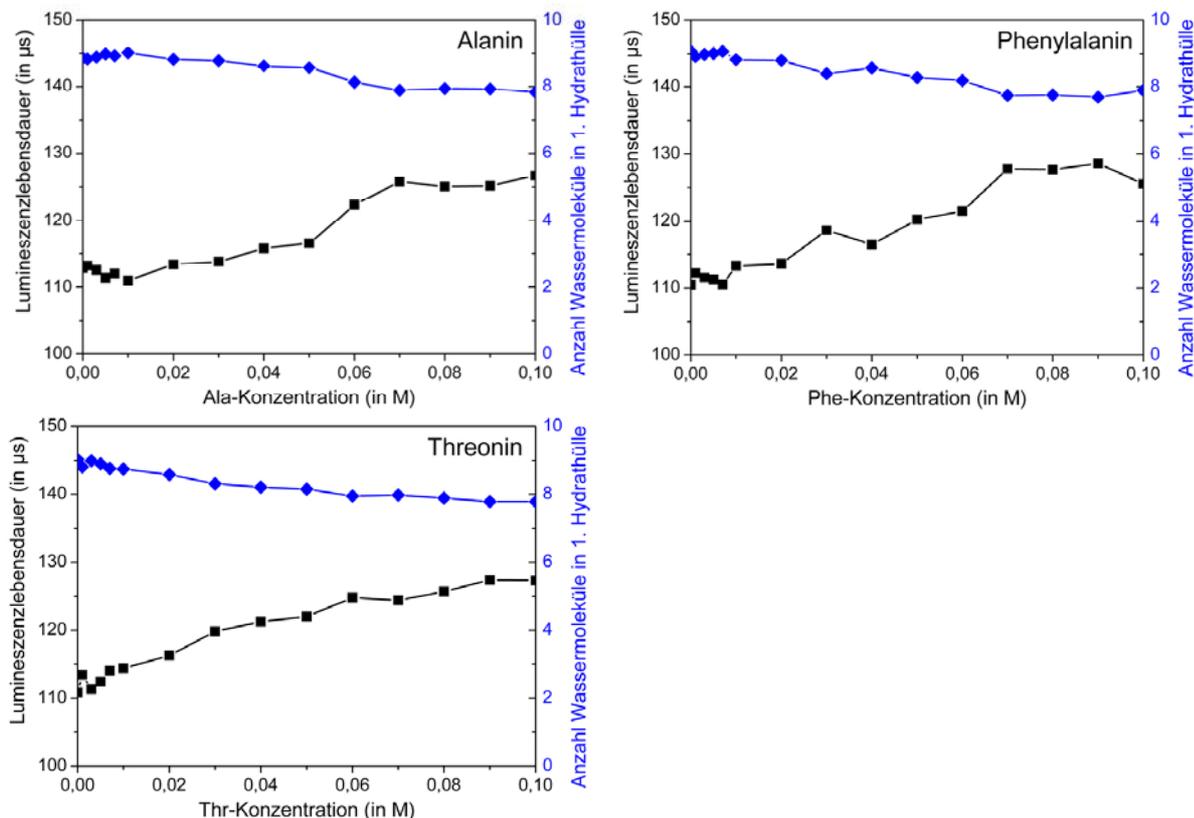


Abbildung 87: Entwicklung der Lebensdauer von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) + Ala, Phe bzw. Thr in Wasser bei pH 5,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C an Luft in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

der Art der einzelnen AS zu sein. Dies spricht dafür, dass die Komplexierung von Eu(III) ausschließlich über die funktionellen  $\alpha$ -Gruppen erfolgt und kaum von der jeweiligen Seitenkette beeinflusst wird. Die durch Faktorenanalyse und Entfaltung ermittelten Lumineszenzspektren der einzelnen Komplexspezies sind in Abbildung 88 dargestellt. Für alle drei Komplexe liegen die Emissionsmaxima bei 591,4 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 614,4 und 616,4 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang). Die Intensitätsverhältnisse betragen 1 : 1,6 für  $\text{EuAlaH}^{3+}$ , 1 : 1,4 für  $\text{EuPheH}^{3+}$  und 1 : 1,9 für  $\text{EuThrH}^{3+}$ .

Die mit Hilfe der ermittelten Komplexbildungskonstanten berechnete Speziation von Eu(III) in wässrigen AS-Lösungen ist in Abbildung 89 dargestellt. Während im Ala- und Thr-System bei der höchsten untersuchten AS-Konzentration gerade einmal die Hälfte der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen komplexiert wird, sind es bei Phe als Liganden immerhin 60 %. Eine vollständige Komplexierung von Eu(III) wird bei allen drei Liganden jedoch erst bei  $> 1$  M AS erreicht.

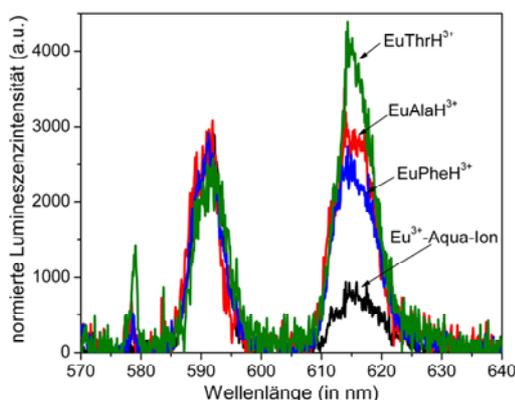


Abbildung 88: mittels Specfit und HypSpec entfaltete Lumineszenzspektren der einzelnen Spezies in den Eu(III)-AS-Systemen bei  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C an Luft

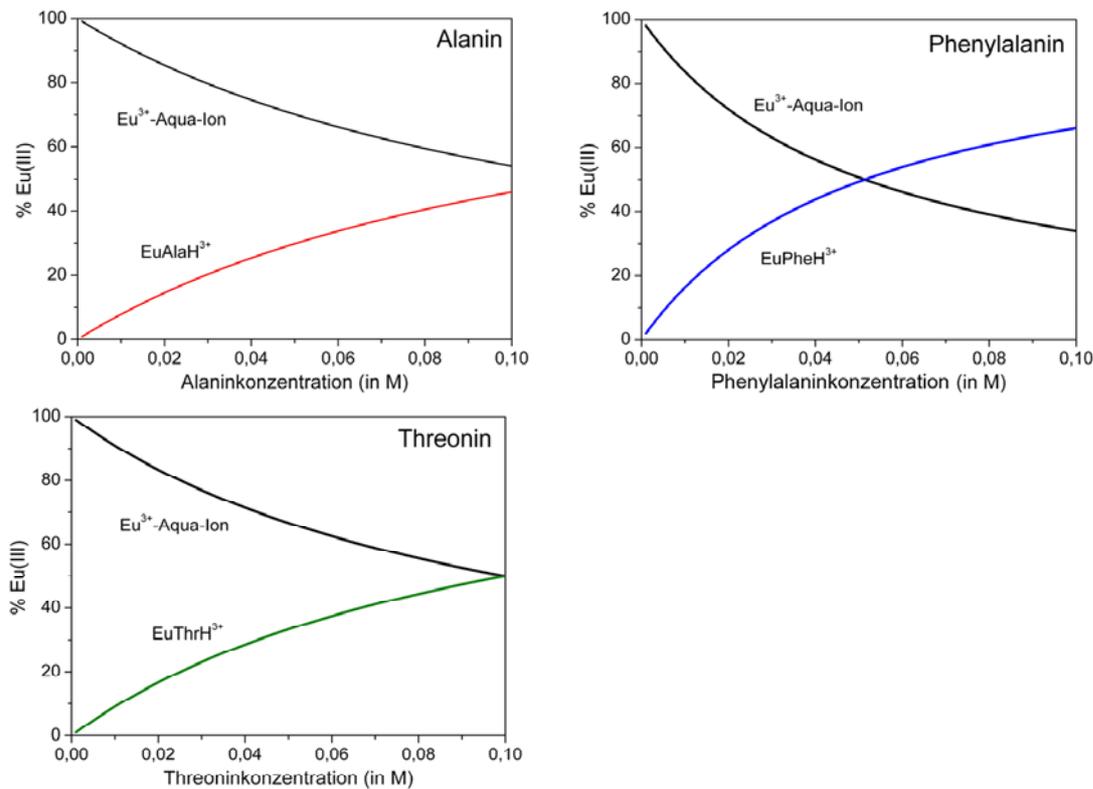


Abbildung 89: Speziationsdiagramm von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) in wässriger Ala-, Phe- bzw. Thr-Lösung bei pH 5,  $I = 0,1$  M und  $T = 24$  °C an Luft in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den drei untersuchten AS-Systemen jeweils ein analoger  $\text{EuASH}^{3+}$ -Komplex gebildet wird. Die drei Spezies weisen die gleichen Emissionsmaxima und Intensitätsverhältnisse auf, unterscheiden sich aber durch die unterschiedliche Feinstruktur der Lumineszenz des hypersensitiven  ${}^7\text{F}_2$ -Übergangs und das Vorhandensein der  ${}^7\text{F}_0$ -Bande voneinander. Die Lumineszenzlebensdauer ist für alle  $\text{EuASH}^{3+}$ -Komplexe sehr ähnlich und etwa  $20 \mu\text{s}$  länger als die des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions. Ebenso wurden für alle drei Komplexspezies innerhalb der Fehlergrenzen ähnliche Bildungskonstanten ermittelt.

Referenzwerte für die Komplexierung von Eu(III) mit der zwitterionischen Form von AS sind bisher nur für vier der 22 proteinogenen  $\alpha$ -AS publiziert und in Tabelle 21 zusammengefasst. Ein direkter Vergleich ist einzig im Falle von Ala als Ligand möglich. Die von Silber [274] veröffentlichte Komplexstabilitätskonstante ist dabei deutlich geringer als der in dieser Arbeit bestimmte Wert. Allerdings wurde erstgenannte Konstante mittels UV/vis bestimmt, was in diesem Fall eine sehr ungeeignete Methode darstellt, da Ala kein spezifisches Absorptionsspektrum aufweist [280, 284]. Der von Sovago et al. [275] ermittelte Wert erscheint daher zuverlässiger und stimmt zudem besser mit der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Konstante überein. Da er jedoch bei einer wesentlich höheren Ionenstärke von 2 M bestimmt wurde, ist auch er nicht direkt mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert vergleichbar. Auch die Referenzkonstanten für die Komplexierung von Eu(III) mit Glutamin (Gln), Glycin (Gly) und Serin (Ser) stimmen sehr gut mit den Werten dieser Arbeit für Ala, Phe und Thr als Liganden überein [276-278].

Literaturdaten zur Komplexierung anderer Ln(III) und An(III) mit zwitterionischen AS sind in Tabelle 22 aufgeführt. Während bei den Lanthaniden insbesondere Nd(III) und Sm(III) etwas umfassender untersucht sind, konnten für dreiwertige Actinide lediglich drei Publikationen gefunden werden. Generell liegen alle Referenzwerte unabhängig von Metallion und Ligand im Bereich  $0,7 < \log K < 1,5$  bzw.  $10 < \log \beta < 11$  und sind damit in sehr guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten Komplexstabilitätskonstanten von Eu(III). Geringfügig höhere  $\log K$ -Werte sind für die Komplexierung

Tabelle 21: Komplexbildungskonstanten von Eu(III) mit verschiedenen zwitterionischen Aminosäuren

AS	Methode	Parameter	log K	log $\beta$	Referenz
Ala	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	1,0 ± 0,2	10,8 ± 0,2	diese Arbeit, [279, 280]
	UV/vis	I = 1,0 M (Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	0,4 ± 0,1		[274]
	Potentiometrie	I = 2,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,7		[275]
Gln	UV/vis	I = 1,0 M (Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	1,6 ± 0,3		[278]
Gly	Flüssigextraktion	I = 2,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,7		[276, 277]
Phe	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	1,3 ± 0,1	10,6 ± 0,1	diese Arbeit, [279, 280]
	UV/vis	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	1,0 ± 0,1		[279, 280]
Ser	UV/vis	I = 1,0 M (Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	1,0 ± 0,1		[278]
Thr	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	1,0 ± 0,2	10,1 ± 0,2	diese Arbeit, [279, 280]

von Sm(III) publiziert [285, 286], was allerdings darauf zurückzuführen ist, dass diese Untersuchungen bei 37 °C durchgeführt wurden. Auch die mit Histidin (His) als Ligand bestimmten log  $\beta$ -Werte weisen auf Grund der hohen Ionenstärke von 3 M etwas größere Werte auf [287]. Darüber hinaus stimmen sowohl die für Am(III) [276, 277, 288] und Cm(III) [276, 277] publizierten Komplexstabilitätskonstanten mit denen der Lanthanide sehr gut überein. Auch die für U(VI) + Gly bzw. Thr publizierten Werte von

Tabelle 22: Komplexbildungskonstanten anderer Lanthanide und Actinide mit zwitterionischen Aminosäuren bei T = 20 - 25 °C

AS	Metallion	Methode	Parameter <sup>a</sup>	log K	log $\beta$	Referenz
Ala	Nd(III)	NMR	I = 0,2 M (KCl)	0,81		[289, 290]
		Potentiometrie	I = 0,2 M (KCl)	0,64		[290]
Gly	La(III)	Polarographie	I = 0,1 M	0,80		[288]
	Ce(III)	Flüssigextraktion	I = 2,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,53		[276, 277]
	Pm(III)	Flüssigextraktion	I = 2,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,67		[276, 277]
	Sm(III)	Potentiometrie	I = 0,15 M (NaClO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	1,60		[285]
	Gd(III)	Potentiometrie	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,73		[291]
	Am(III)	Polarographie	I = 0,1 M	1,00		[288]
		Flüssigextraktion	I = 2,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,69		[276, 277]
Cm(III)	Flüssigextraktion	I = 2,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,81		[276, 277]	
		TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )		10,84	[292]
	His	La(III)	Potentiometrie	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		11,75
Nd(III)	NMR	I = 0,2 M (KCl)	0,62		[290]	
		Potentiometrie	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		11,77	[287]
	Pr(III)	Potentiometrie	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		11,77	[287]
	Sm(III)	Potentiometrie	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		11,78	[287]
	Potentiometrie	I = 0,15 M (NaClO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>		11,63	[286]	
	Gd(III)	Potentiometrie	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		11,47	[287]
	Dy(III)	Potentiometrie	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		11,16	[287]
	Er(III)	Potentiometrie	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		11,18	[287]
	Yb(III)	Potentiometrie	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		11,40	[287]
	Phe	Sm(III)	Potentiometrie	I = 0,15 M (NaClO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>		11,49
Pro	Nd(III)	NMR	I = 0,2 M (KCl)	1,10		[290]
		Potentiometrie	I = 0,2 M (KCl)	0,99		[290]
Ser	Nd(III)	NMR	I = 0,2 M (KCl)	1,10		[290]
		Potentiometrie	I = 0,2 M (KCl)	0,99		[290]
	Sm(III)	Potentiometrie	I = 0,15 M (NaClO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>		11,05	[286]
Thr	Nd(III)	NMR	I = 0,2 M (KCl)	0,88		[290]
Trp	Sm(III)	Potentiometrie	I = 0,15 M (NaClO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	1,72		[285]
Val	Sm(III)	Potentiometrie	I = 0,15 M (NaClO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	1,64		[285]

<sup>a</sup> ... Ionenstärke (Medium)

<sup>b</sup> ... T = 37 °C

$\log K = 1,40$  bzw.  $\log \beta = 10,33$  stimmen mit den Konstanten dreiwertiger Actinide und Lanthanide gut überein [277, 288, 292, 293]. Da sich außerdem in allen vorhergehenden Untersuchungen zur Komplexbildung mit organischen Modellliganden keine prinzipiellen Unterschiede zwischen Cm(III) und Eu(III) ergaben, lässt sich schlussfolgern, dass sich die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Komplexbildungskonstanten für Eu(III) + Ala, Phe bzw. Thr auch auf Cm(III) übertragen lassen.

In Anbetracht der in dieser Arbeit ermittelten, ähnlichen Lebensdauern und Stöchiometrien der drei EuASH<sup>3+</sup>-Spezies sowie den von Metallion und Ligand nahezu unabhängigen Bildungskonstanten der unterschiedlichen MASH<sup>n+</sup>-Komplexe ist davon auszugehen, dass die Bindung der Metalle ausschließlich über die deprotonierte  $\alpha$ -Carboxyl-Gruppe stattfindet. Die vorgeschlagene Reaktionsgleichung für die Komplexbildung von Eu(III) ist in Abbildung 90 dargestellt. Auch Silber und Paquette [273], die die Komplexstabilitätskonstanten von Lanthaniden mit AS verglichen und unabhängig von Metallion und Ligand ähnliche Werte fanden, kamen zu dem Schluss, dass die Seitenkette keinen Einfluss auf die Bindung hat. Einzig Glutamin- und Asparaginsäure bilden eine Ausnahme, da sie in der Seitenkette eine zweite Carboxyl-Gruppe, die im Bereich  $3 < \text{pH} < 7$  ebenfalls deprotoniert vorliegt und damit zur Metallbindung beitragen kann, besitzen [273]. Folglich sind die mit diesen Liganden publizierten Konstanten im Schnitt zwei- bis viermal größer als die mit anderen AS.

Mittels TRLFS gelang somit der Nachweis der Komplexbildung von Eu(III) mit verschiedenen AS in ihrer zwitterionischen Form, obwohl es sich hierbei um schwache Liganden handelt. Wie im Falle von HSt unterstreicht dies noch einmal die hervorragenden analytischen Eigenschaften dieser Methode und die Spezifität für Eu(III). Die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der drei EuASH<sup>3+</sup>-Komplexe sind in Kapitel 4.3, Tabelle 31 noch einmal zusammengefasst. Im Rahmen der An(III)-Ln(III)-Analogchemie ist davon auszugehen, dass auch das Actinid analoge Spezies bildet. Eine Diskussion der Ergebnisse der AS-Komplexbildung in Hinblick auf die Relevanz für die Speziation beider Elemente in Biofluiden erfolgt in Kapitel 5.1. Auf Grund der vorgestellten Ergebnisse ist allerdings davon auszugehen, dass zwitterionische AS keine signifikante Rolle bei der Bindung von Cm(III) oder Eu(III) in menschlichem Urin spielen.

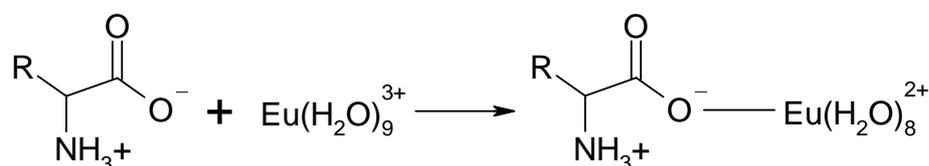


Abbildung 90: Vorgeschlagene Reaktionsgleichung der Komplexbildung von Eu(III) mit zwitterionischen Aminosäuren [280]

## 4 Speziation von Curium(III) und Europium(III) in menschlichen Urinproben

Die Speziation trivalenter Actinide in menschlichen Biofluiden wurde auf Grund ihrer hohen spezifischen Radioaktivität bisher vorrangig mittels thermodynamischer Modellierung in simulierten Körperflüssigkeiten wie Galle, Speichel und Magensaft untersucht [69, 70]. Da die Ergebnisse und Genauigkeiten solcher Vorhersagen immer sehr stark von der vorhandenen Datenlage und dem verwendeten Modell abhängen, treten jedoch mitunter große Unterschiede zwischen Berechnung und Realität auf. Daher sind experimentelle Untersuchungen zur Speziation trivalenter Actinide in Biofluiden unerlässlich.

Auf Grund der inhärenten, ethischen Probleme solcher Studien, gibt es keine Untersuchungen zur *in-vivo*-Speziation trivalenter Actinide im Menschen. Lediglich einige Kontaminations- und Unfälle mit Cm(III) und Am(III)<sup>44</sup> sind in der Literatur beschrieben [92, 95, 96, 98-100, 102, 103, 294-296]. Das Hauptaugenmerk dieser Veröffentlichungen lag allerdings insbesondere auf der Bestimmung des makroskopischen Verteilungsmusters im Organismus sowie der Menge an ausgeschiedenem und im Körper zurückgehaltenem Actinid (siehe Kapitel 2.2.1). Darüber hinaus sind auch einige Tierstudien mit derselben Zielsetzung publiziert [82-84, 87, 88, 90]. Überraschenderweise sind jedoch *in-vitro*-Studien zur Speziation von An(III) sehr rar. Während ihre Bindung in Blut etwas Interesse erregte und mittlerweile relativ gut bekannt ist [87, 106, 109], muss ihre Speziation in anderen Körperflüssigkeiten erst noch untersucht werden. So ist z. B. auch die chemische Ausscheidungsform dreiwertiger Actinide bisher noch nicht vollständig aufgeklärt. Zwar untersuchten Stradling et al. [107, 115] mittels Ultrafiltration und Gelpermeations-Chromatographie die Bindung von Cm(III), Pu(III) und Am(III) im Urin von Menschen *in vitro* sowie im Urin von Ratten *in vivo* und vermuteten die Bildung von Citrat-Spezies für alle drei Radionuklide, allerdings konnte die genaue chemische Form nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Andere experimentelle Studien zu dieser Fragestellung sind bis heute nicht veröffentlicht. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit die dominierenden Spezies von Cm(III) und Eu(III) in natürlichen, menschlichen Urinproben *in vitro* bestimmt.

Im Folgenden werden die mittels TRLFS durchgeführten Untersuchungen in natürlichem und synthetischem Urin eingehend behandelt und mit denen der Komplexbildung beider Schwermetalle mit Modellliganden (siehe Kapitel 3) verglichen. Die vorgestellten Ergebnisse wurden auf der 16<sup>th</sup> *Radiochemical Conference* präsentiert und in *Chemical Research in Toxicology* veröffentlicht [297].

### 4.1 Charakterisierung und Analyse der natürlichen menschlichen Urinproben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in drei Serien<sup>45</sup> insgesamt 14 Urinproben von freiwilligen Probanden gesammelt. Während die Proben 1 - 9 über einen Zeitraum von 24 h gesammelt wurden, um tageszeitliche oder nahrungsbedingte Schwankungen auszugleichen, handelt es sich bei den Proben 10 - 14 um Spontanproben am Vormittag. Zehn der 14 Proben stammen von Frauen (24 - 51 Jahre), die restlichen vier von Männern (26 - 31 Jahre).

Eine Zusammenfassung der makroskopischen Charakterisierung ist in Tabelle 23 und die Ergebnisse der Kontrollteststreifen in Tabelle 24 aufgeführt. Das Volumen der 24-h-Proben variierte zwischen 1,3 und 2,3 l, das der Spontanproben betrug 40 - 50 ml. Die Dichte aller Urinproben lag bei 1,005 - 1,025 g/l unabhängig vom Sammelzeitraum. Farbe und Geruch der Urinproben variierten in Abhängigkeit vom Volumen zwischen hell und geruchlos bei ausreichend Flüssigkeitszufuhr sowie dunkel und typisch

---

<sup>44</sup> Am bekanntesten ist der sogenannte Hanford-Unfall von 1976, bei dem eine Ionenaustauschersäule explodierte, wodurch ein Arbeiter mit einer hohen Dosis Am(III) kontaminiert wurde [201].

<sup>45</sup> Serie 1 wurde im Oktober 2008 gesammelt und umfasst die Proben 1 - 5, Serie 2 die Proben 6 - 9 vom September 2009 und die Proben 10 - 14 vom Juli 2010 bilden Serie 3.

Tabelle 23: makroskopische Charakterisierung der untersuchten Urinproben

Probe	Geschlecht	Alter (in a)	Volumen (in l)	Farbe <sup>c</sup>	Geruch	Trübung
1 <sup>a</sup>	weiblich	27	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt
2 <sup>a</sup>	männlich	26	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt
3 <sup>a</sup>	weiblich	51	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt
4 <sup>a</sup>	weiblich	24	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt
5 <sup>a</sup>	weiblich	25	2,3	hell (2)	geruchlos	klar
6 <sup>a</sup>	weiblich	26	1,9	hell (3)	geruchlos	klar
7 <sup>a</sup>	männlich	31	1,3	dunkel (6)	Urin	klar
8 <sup>a</sup>	männlich	27	1,5	dunkel (5)	Urin	klar
9 <sup>a</sup>	weiblich	51	2,3	hell (2)	geruchlos	klar
10 <sup>b</sup>	weiblich	28	0,05	hell (2)	geruchlos	klar
11 <sup>b</sup>	weiblich	26	0,04	hell (3)	geruchlos	klar
12 <sup>b</sup>	weiblich	27	0,05	hell (2)	geruchlos	klar
13 <sup>b</sup>	weiblich	26	0,05	dunkel (5)	Urin	klar
14 <sup>b</sup>	männlich	31	0,04	dunkel (6)	Urin	klar

<sup>a</sup> ... 24-h-Probe

<sup>b</sup> ... Spontanprobe

<sup>c</sup> ... (Farbfeld nach Armstrong [117], siehe Kapitel 2.2.2)

nach Urin riechend bei kleinerer Flüssigkeitsmenge. Alle Proben waren zum Zeitpunkt der Probennahme klar und durchsichtig, trübten sich aber innerhalb von 24 h und es setzte sich ein Niederschlag aus schwer löslichen Urinbestandteilen ab. Proteine, Nitrit, Glucose, Erythrozyten, Leukozyten, Bilirubin und Ketone wurden bei der Mehrheit der Proben nicht gefunden, nur vereinzelt traten geringfügig positive Befunde, die jedoch noch keine krankhaften Veränderungen des Urins darstellen, auf. Auch die Konzentration des Urobilinogens war in allen Proben normal. Angaben des Herstellers und der Literatur zufolge entsprechen damit alle Testparameter üblichen Normalwerten [298, 299].

Exemplarisch wurden einige der Proben zusätzlich unter dem Lichtmikroskop sowohl im Hellfeld als auch im Phasenkontrast betrachtet. Vereinzelt wurden dabei Leukozyten und Plattenepithelzellen gefunden (Abbildung 91), die durch die unsterile Probennahme bedingt wahrscheinlich aus dem Urogenitaltrakt der Probanden stammen. Der Fund von Leukozyten erklärt dabei das mitunter auftretende positive Ergebnis der Kontrollteststreifen. Darüber hinaus wurden in einigen Proben vereinzelt auch Kristalle gefunden. Auf Grund der typischen Form und Lichtbrechung im Phasenkontrast handelt es sich dabei höchstwahrscheinlich um dihydratisierte Calciumoxalat-Kristalle [298, 299]. All diese Zellen und Kristalle sind normale Bestandteile menschlichen Urins und andere signifikante Sedimente wurden nicht beobachtet. Demnach wurden keine pathologischen Abnormitäten, die die Speziation von Cm(III) und Eu(III) in den Urinproben verändern bzw. beeinflussen können, festgestellt.

Tabelle 24: Ergebnisse der Kontrollteststreifen Medi-Test Combi 10<sup>®</sup> SGL (Beispielfoto befindet sich in Anhang X)

Probe	Normwert	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>Leu<sup>a</sup></b>	neg	25 - 75	neg/25	neg	neg	neg	25	25	neg	neg	neg
<b>p<sup>b</sup></b>	1,015 - 1,025	1,005	1,010	1,015	1,025	1,005	1,005	1,005	1,005	1,010	1,020
<b>pH</b>	5 - 6	6 - 7	6 - 7	6	6	7	7	7	6 - 7	7	7
<b>Glc<sup>c</sup></b>	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
<b>Ket<sup>d</sup></b>	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
<b>Nit<sup>e</sup></b>	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
<b>Pro<sup>f</sup></b>	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg
<b>Bil<sup>g</sup></b>	neg	neg	neg/+	neg/+	neg/+	neg	neg	neg	neg	neg	neg
<b>Uro<sup>h</sup></b>	norm	norm	norm	norm	norm	norm	norm	norm	norm	norm	norm
<b>Ery<sup>i</sup></b>	neg	neg	neg	neg	neg	neg	neg	10	neg	neg	neg

<sup>a</sup> ... Leukozyten (in 1/μl)

<sup>b</sup> ... Dichte (in g/l)

<sup>c</sup> ... Glucose

<sup>d</sup> ... Ketone

<sup>e</sup> ... Nitrit

<sup>f</sup> ... Proteine (in mg/dl)

<sup>g</sup> ... Bilirubin

<sup>h</sup> ... Urobilinogen (in mg/dl)

<sup>i</sup> ... Erythrozyten (in 1/μl)



Abbildung 91: lichtmikroskopische Aufnahme einer Plattenepithelzelle aus Probe 6 (a), einer Leukozyte aus Probe 5 (b) und eines dihydratisierten Calciumoxalat-Kristalls aus Probe 7 (c) bei 400facher Vergrößerung im Phasenkontrast

Die mittels ICP-MS und Ionenchromatographie (IC) ermittelte chemische Zusammensetzung der Proben ist in Tabelle 25 sowie Abbildung 92a dargestellt. In dieser Arbeit wurde dabei auf die anorganischen Hauptelektrolytionen Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium sowie Chlorid, Nitrat, Sulfat, Carbonat und Phosphat eingegangen. Die Konzentrationen der einzelnen Ionen variieren zwischen den einzelnen Proben sehr stark um bis zu zwei Größenordnungen. So beträgt der niedrigste aufsummierte Gehalt an anorganischen Ionen gerade einmal 0,04 M, während der höchste bei 0,9 M liegt. Besonders geringe Konzentrationen ( $< 0,1$  M) weisen die Proben 3 und 10 auf, während in den Proben 13 und 14 die höchsten Gehalte ( $> 0,8$  M) gemessen wurden. Mit Ausnahme der Probe 3, die von einer fastenden Versuchsperson stammte, spiegeln alle Messwerte folglich die natürliche Variabilität anorganischer Urinhaltsstoffe bei normaler Ernährung wider (siehe Kapitel 2.2.2) und liegen im Referenzbereich der Literaturangaben [14, 16-19, 21, 119, 129, 300].

Stellt man die anorganische Zusammensetzung der Urinproben prozentual dar (Abbildung 92b), fallen trotz der stark schwankenden Absolutwerte einige Gemeinsamkeiten ins Auge. So weisen alle Proben eine ähnliche Zusammensetzung auf. Die Hauptbestandteile bilden Natrium und Chlorid, die im Verhältnis von etwa 1,5 : 1 vorliegen. Das zweithäufigste Kation ist Kalium, das bis auf Probe 11 immer in deutlich geringerer Konzentration vorliegt als Natrium (Verhältnis etwa 1 : 3). Demgegenüber kommen Magnesium und Nitrat nur in sehr geringen Mengen vor. Damit weisen alle Proben die für extrazelluläre

Tabelle 25: chemische Zusammensetzung der untersuchten Urinproben (Konzentrationen in mM)

Probe	pH	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	TN <sub>b</sub>
1	5,55	94,4	6,5	56,8	16,9	86,0	0,9	0,9	42,9	22,0	-	-
2	5,73	187,9	3,9	107,9	17,1	165,6	0,2	1,0	56,7	22,9	-	-
3	5,25	9,1	0,8	8,3	6,9	5,2	0,4	0,1	6,2	4,5	-	-
4	6,75	116,1	1,3	78,5	3,2	110,6	5,9	0,3	13,0	9,6	-	-
5	6,28	98,7	0,7	15,6	2,3	55,1	0,3	0,1	4,7	3,3	186,1	152,1
6	6,41	125,7	1,7	27,0	3,6	67,1	1,7	0,3	11,1	7,0	303,5	265,6
7	6,04	204,9	2,3	36,4	11,3	132,6	4,6	0,2	13,7	11,4	575,4	537,2
8	5,87	304,3	3,6	51,2	7,8	177,3	0,4	0,9	28,8	16,0	654,5	677,9
9	6,79	59,2	1,0	31,6	8,3	32,2	26,6	0,3	6,5	5,3	239,8	206,0
Bereich	5,3 – 6,8	9 – 305	1 – 7	8 – 108	1 – 4	5 – 177	1 – 27	0,1 – 1	5 – 57	5 – 23	186 – 655	152 – 678
MW	6,1	133	2	46	2	92	5	0,3	21	11	392	368
10	6,77	19,9	0,7	9,6	17,2	22,4	22,5	0,1	1,9	2,4	106,6	134,2
11	7,09	52,2	0,9	62,9	4,9	60,9	77,7	0,1	4,2	4,2	94,9	181,3
12	6,37	46,1	0,5	9,0	5,1	39,5	27,8	0,1	0,5	2,7	76,7	114,9
13	7,13	277,5	2,4	141,9	54,2	240,6	66,5	0,1	17,4	12,6	413,0	471,9
14	6,75	279,7	1,5	108,7	48,5	242,6	133,5	0,1	13,8	13,7	593,3	899,6
Bereich	6,4 – 7,1	20 – 280	1 – 3	9 – 142	1 – 14	22 – 243	23 – 134	0 – 0,1	1 – 17	2 – 14	77 – 593	115 – 900
MW	6,8	135	1	67	7	121	66	0,1	8	7	257	360

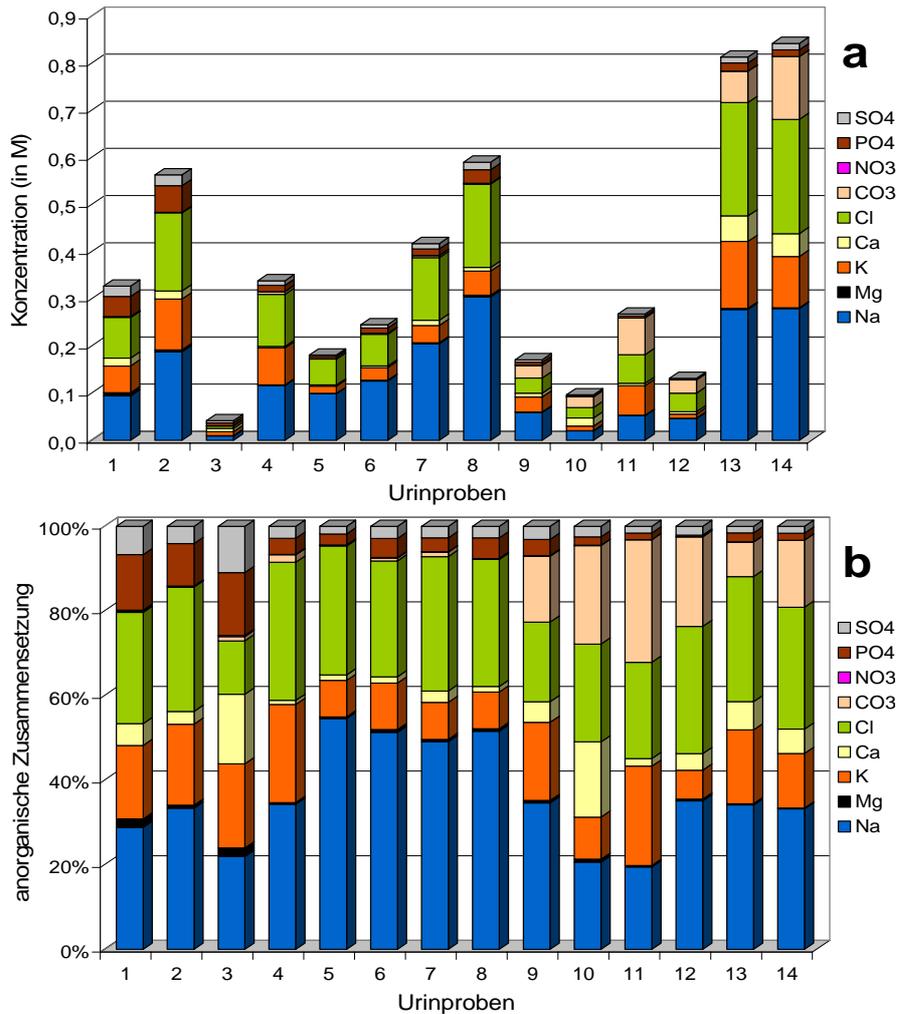


Abbildung 92: anorganische Zusammensetzung der untersuchten Urinproben in Absolutwerten (a) und Prozent (b)

Flüssigkeiten typischen Konzentrationen bzw. Verhältnisse der Hauptelektrolyte auf [13, 14]. Sehr variabel fallen dagegen die Absolutwerte und prozentualen Anteile von Calcium, Carbonat, Sulfat und Phosphat aus. Bei genauerer Betrachtung lassen sich alle Urinproben in sechs Gruppen einteilen. Sowohl die Proben 1 + 2 (Gruppe A) und 4 – 8 (Gruppe B), als auch die Proben 9, 13 + 14 (Gruppe C) sowie 11 + 12 (Gruppe D) ähneln sich innerhalb einer Gruppe bezüglich ihrer prozentualen Zusammensetzung (Abbildung 92b), während die Proben 3 (Gruppe E) und 10 (Gruppe F) ein ganz eigenes Muster aufweisen. Die Gehalte an organischem Kohlenstoff (Total Organic Carbon, TOC) und Stickstoff (Total Nitrogen bound, TN<sub>b</sub>) sind in Abbildung 93a dar- und der Konzentration der anorganischen Ionen gegenübergestellt. Beide organischen Summenparameter weisen ebenfalls Schwankungen im Bereich einer Größenordnung auf. Zudem scheint es eine Korrelation zwischen beiden Parametern zu geben, da Proben mit höherem TOC auch einen höheren TN<sub>b</sub> aufweisen (Ausnahmen bilden lediglich die Proben 13 und 14). Darüber hinaus besteht für beide Parameter anscheinend auch eine Korrelation mit dem Gehalt an anorganischen Ionen, da bis auf die erwähnten Ausnahmen alle Proben mit höherem TOC und TN<sub>b</sub> auch höhere Gehalte an anorganischen Ionen aufweisen.

Im Gegensatz zur chemischen Zusammensetzung zeigt der pH-Wert der Urinproben eine kleinere Variabilität. Alle Werte liegen im leicht sauren bis neutralen Bereich zwischen pH 5,25 und pH 7,13 (Tabelle 25). Im Durchschnitt lässt sich ein Mittelwert von pH  $6,4 \pm 0,6$  angeben, was gut mit Literaturwerten übereinstimmt [14, 16-19, 21, 119, 129, 300]. Eine direkte Korrelation der anorganischen oder organischen Summenparameter mit dem pH-Wert wurde nicht festgestellt (Abbildung 93b).

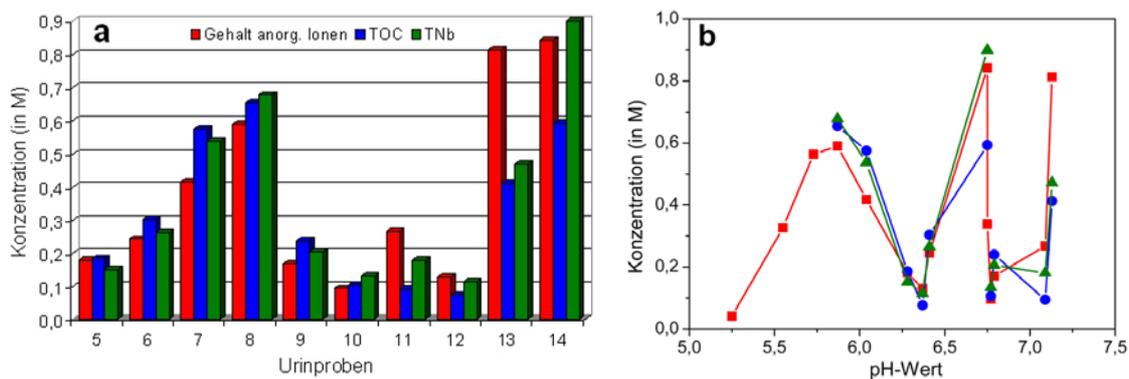


Abbildung 93: organische und anorganische Summenparameter der untersuchten Urinproben (a) und ihre Abhängigkeit vom pH-Wert (b)

## 4.2 Bestimmung der Speziation von Curium(III) und Europium(III) in Modellurin

Um die dominierenden Cm(III)- und Eu(III)-Spezies in natürlichen menschlichen Urinproben identifizieren zu können, wurde zuvor auch die Bindungsform beider Metallionen in anorganischem Modellurin untersucht. Da es in der Literatur auf Grund der natürlicherweise stark schwankenden Gehalte der Urininhaltsstoffe kein einheitliches Modell für eine synthetische Urinlösung gibt, wurden eigene Zusammenstellungen auf der Grundlage durchschnittlicher Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe gewählt. Es wurden drei verschiedene Lösungen, die jeweils alle anorganischen Hauptelektrolyte, jedoch keinerlei organische Urinbestandteile enthielten, hergestellt. Die Zusammensetzung von Lösung 1 orientierte sich dabei an Mittelwerten verschiedener Literaturangaben zur normalen Konzentration der anorganischen Hauptelektrolyte im Urin [14, 16-19, 21, 124], während Modellurin 2 jeweils die doppelte Konzentration aufwies. Demgegenüber wurde die Zusammensetzung der Modelllösung 3 an die eigenen, in Kapitel 4.1 vorgestellten ICP-MS- und IC-Ergebnisse<sup>46</sup> der Urinproben 1 – 9 angelehnt. Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Lösungen ist in Tabelle 26 wiedergegeben.

### Lumineszenzspektren von Curium(III) in Modellurin

Die Speziation von Cm(III) wurde nur in Modelllösung 3 untersucht. Die gemessenen und normierten Emissionsspektren sind in Abbildung 94 dargestellt. Verglichen mit dem Cm<sup>3+</sup>-Aqua-Ion nimmt sowohl die Lumineszenzintensität als auch die Breite der Bande im anorganischen Modellurin deutlich zu. Darüber hinaus weist die Lumineszenz in der Modelllösung bei pH 2,6 – 3,6 zwei Maxima bei 593,5 bzw. 599,0 nm mit einer Halbwertsbreite<sup>47</sup> von 8,5 bzw. 6,0 nm auf. Die erste Wellenlänge entspricht dabei der des Aqua-Ions, die zweite lässt sich einer Cm(III)-Modellurin-Spezies 1 zuweisen. Bei Erhöhung des pH-Wertes von 2,6 auf 3,6, verschiebt sich das Verhältnis der beiden Emissionsbanden etwas und die Intensität nimmt leicht ab. Eine weitere pH-Erhöhung resultiert dagegen in einem drastischen Abfall der Lumineszenz, sodass bei pH 4,7 kein auswertbares Spektrum mehr messbar ist. Dies deutet auf die Ausfällung von Cm(III) in anorganischem Modellurin hin.

Tabelle 26: chemische Zusammensetzung der Modellurininlösungen (Konzentrationen in mM)

Modellurin	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1	60	0,4	22	1	4	60	1	0,4	22	4
2	120	0,8	44	2	8	120	2	0,8	44	8
3	90	2	50	3	30	90	3	2	50	30

<sup>46</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup> wurde in eigenen Analysen nicht bestimmt, aber nach Literaturangaben als Gegenion zu SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gewählt.

<sup>47</sup> Wie bei der Komplexbildung mit organischen Modellliganden bezieht sich die Angabe der Halbwertsbreite auf die entfalteten Spektren (siehe Kapitel 3.2, Abbildung 35).

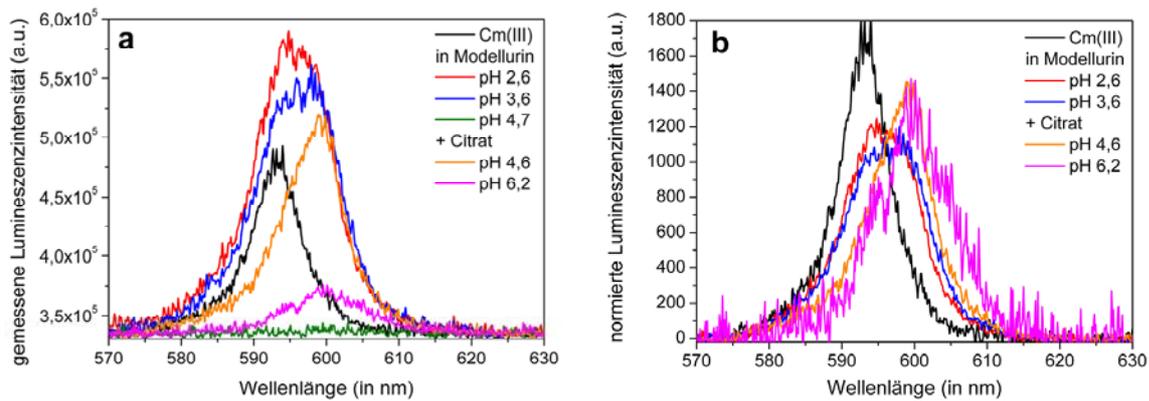


Abbildung 94: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) in Modellurin 3 bei  $T = 24$  °C in Abhängigkeit von pH-Wert und Citratzugabe

Werden dagegen  $10^{-3}$  M CS zur anorganischen Modelllösung zugegeben, ist wieder ein Emissionsspektrum messbar. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der organische Ligand ausgefällte Metallionen wieder in Lösung bringt. Im Vergleich zum Spektrum der *Cm(III)-Modellurin-Spezies 1* ist die Lumineszenzbande jedoch zu höherer Wellenlänge verschoben und wesentlich schmaler. Das Emissionsmaximum liegt bei 599,6 nm mit einer Halbwertsbreite von 5,9 nm. Das lässt darauf schließen, dass mit CS-Zugabe eine neue *Cm(III)-Modellurin-Spezies 2* gebildet wird. Bei nochmaliger Erhöhung des pH-Wertes bis pH 6,2 kommt es erneut zu einer deutlichen Abnahme der Lumineszenzintensität, wodurch die Spektren stark verrauschen, und die Emissionsbande wird wieder breiter. All das spricht für die abermalige Ausfällung von Cm(III).

Die Abklingkurve der gemessenen Lumineszenzspektren in Modellurin verläuft in allen Fällen monoexponentiell (Abbildung 95). Die Emissionslebensdauer der *Cm(III)-Modellurin-Spezies 1* in anorganischem Modellurin beträgt  $75,8 \pm 3,3$   $\mu$ s. Nach Citratzugabe verlängert sie sich bei pH 4,6 auf  $114,5 \pm 1,3$   $\mu$ s für die *Cm(III)-Modellurin-Spezies 2*, verkürzt sich bei pH 6,2 allerdings wieder auf  $80,7 \pm 4,7$   $\mu$ s. Vergleicht man die beiden Cm(III)-Spezies in Modellurin mit dem  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ion verlängert sich die Lumineszenzlebensdauer um etwa 8 bzw. 45  $\mu$ s, was jeweils acht bzw. fünf Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions entspricht. Demnach wird in der *Cm(III)-Modellurin-Spezies 1* ein Wassermolekül von Liganden verdrängt, während es in der *Cm(III)-Modellurin-Spezies 2* vier Moleküle sind.

Die genaue Zusammensetzung der in Modellurin gebildeten Cm(III)-Komplexe konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vollständig ermittelt werden, allerdings lassen die Ergebnisse einige Schlussfolgerungen zu. In Anbetracht der Zusammensetzung des anorganischen Modellurins (Tabelle 26) kommen auf Grund ihrer Konzentration insbesondere Sulfat und Phosphat als Liganden in Frage, Nitrat kann dagegen vernachlässigt werden. Mit Sulfat bildet das Actinid ausschließlich lösliche Komplexe,

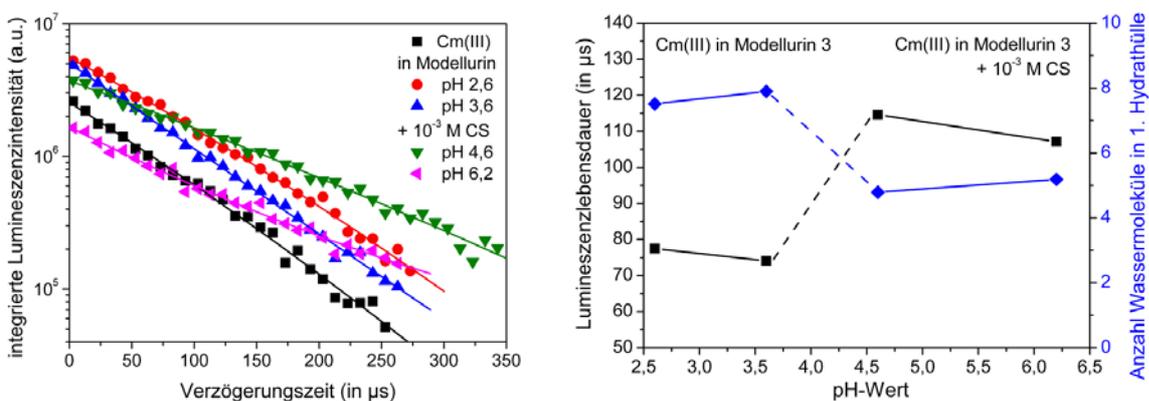


Abbildung 95: Entwicklung der Lumineszenzabklingkurve (links) und der Emissionslebensdauer (rechts) von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) in Modellurin 3 bei  $T = 24$  °C in Abhängigkeit von pH-Wert und CS-Zugabe

deren Lumineszenzspektroskopische Parameter nicht mit denen der *Cm(III)-Modellurin-Spezies 1* übereinstimmen (Tabelle 27). So liegt das Lumineszenzmaximum von  $\text{CmSO}_4^+$ ,  $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$  bzw.  $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$  bei 596,2, 599,5 bzw. 602,2 nm und die Emissionslebensdauer beträgt  $88 \pm 2$ ,  $95 \pm 8$  bzw.  $195 \pm 3 \mu\text{s}$  [186]. Auch die lumineszenzspektroskopischen Daten der Cm(III)-Komplexe mit Carbonat sind bekannt und unterscheiden sich deutlich (Tabelle 27). Die Emissionswellenlängen der  $\text{CmCO}_3^+$ ,  $\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$  und  $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ -Komplexe liegen bei 598,0, 605,9 sowie 607,6 nm und die Lebensdauern betragen  $85 \pm 4$ ,  $105 \pm 5$  und  $215 \pm 6 \mu\text{s}$  [183]. Darüber hinaus kann eine Komplexbildung mit Chlorid bei millimolaren Ligandkonzentrationen ausgeschlossen werden [150]. Demgegenüber ist die Komplexbildung mit Phosphat bisher noch nicht vollständig untersucht und relevante lumineszenzspektroskopische Daten der entsprechenden Komplexe fehlen teilweise noch [301, 302]. Jüngste Untersuchungen von Moll et al. [244] zeigen, dass im System  $\text{Cm(III)} + \text{H}_3\text{PO}_4$  bei pH 1 – 6 verschiedene Komplexe gebildet werden. Neben löslichen Spezies, die insbesondere bei  $\text{pH} < 5$  vorliegen, wiesen die Autoren auch die Bildung von Cm(III)-Phosphat-Kolloiden nach, was zu einem deutlichen Abfall der Lumineszenzintensität führte [244]. Darüber hinaus ist für Am(III) die Bildung der schwer löslichen, amorphen  $\text{AmPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Spezies bekannt [303] und es ist anzunehmen, dass für Cm(III) eine analoge Spezies existiert. Vergleicht man die in der vorliegenden Arbeit bestimmten lumineszenzspektroskopischen Parameter von Cm(III) in anorganischem Modellurin mit denen der einzelnen Cm(III)-Phosphatspezies von Moll et al. [244], ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der *Cm(III)-Modellurin-Spezies 1* und dem  $\text{CmH}_2\text{PO}_4^{2+}$ -Komplex. Darüber hinaus zeigen Modellrechnungen<sup>48</sup>, dass sich mit steigender Ligandkonzentration die Bildung

Tabelle 27: Vergleich der lumineszenzspektroskopischen Parameter der *Cm(III)-Modellurin-Spezies 1* und 2 mit relevanten Referenzdaten

Spezies	$\lambda$ (in nm)	FWHM (in nm) <sup>a</sup>	$\tau$ (in $\mu\text{s}$ )	n H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Quelle
$\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ion	593,3	7,7	68	8,8	diese Arbeit
$\text{CmOH}^{2+}$	598,8	11	72	8,1	[195]
$\text{Cm}(\text{OH})_2^+$	603,5	11	80	7,3	[195]
$\text{CmCl}^{2+}$	594,9	-	-	-	[312]
$\text{CmCl}_2^+$	598,3	-	-	-	[312]
$\text{CmSO}_4^+$	596,2	9,5	88	6,5	[186]
$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	599,5	8,0	95	6,0	[186]
$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	602,2	5,5	195	2,5	[186]
$\text{CmCO}_3^+$	598,0	10,0	85	6,8	[183]
$\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$	605,9	8,6	105	5,3	[183]
$\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	607,1	9,1	215	2,1	[183]
$\text{CmH}_2\text{PO}_4^{2+}$	599,6	6,8	71	8,3	[244]
$\text{CmHPO}_4^+$	600,8	9,3	126	4,3	[244]
Cm(III)-Phosphat-Kolloide	603,1	-	220	2,1	[244]
$\text{CmCitH}$	597,0	8,1	90	6,3	diese Arbeit
$\text{CmCitH}_2\text{CitH}^{2-}$	600,0	6,9	110	5,0	diese Arbeit
$\text{Cm}(\text{CitH})_2^{3-}$	604,0	8,2	220	2,1	diese Arbeit
<i>Cm(III)-Modellurin-Spezies 1</i>	599,0	6,0	76	7,7	diese Arbeit
<i>Cm(III)-Modellurin-Spezies 2</i>	599,6	5,9	115	4,8	diese Arbeit

<sup>a</sup> ... Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum Height)

<sup>b</sup> ... Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions nach Kimura et al. [174] mit einer Standardabweichung von  $\pm 0,5$

<sup>48</sup> Unter Verwendung des Löslichkeitsproduktes von  $\text{AmPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  anstelle des unbekanntes Wertes für  $\text{CmPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bildet sich diese schwer lösliche Spezies im System  $3 \cdot 10^{-7} \text{ M Cm(III)} + 10^{-4} \text{ M PO}_4^{3-}$  ab pH 5,1 [304, 305]. Bei einer Erhöhung der Ligandkonzentration auf  $10^{-2} \text{ M PO}_4^{3-}$  verschiebt sich der Beginn der Bildung zu pH 4,9 [306-311]. In der vorliegenden Arbeit wurde mit einer noch höheren Konzentration von  $3 \cdot 10^{-2} \text{ M PO}_4^{3-}$  gearbeitet.

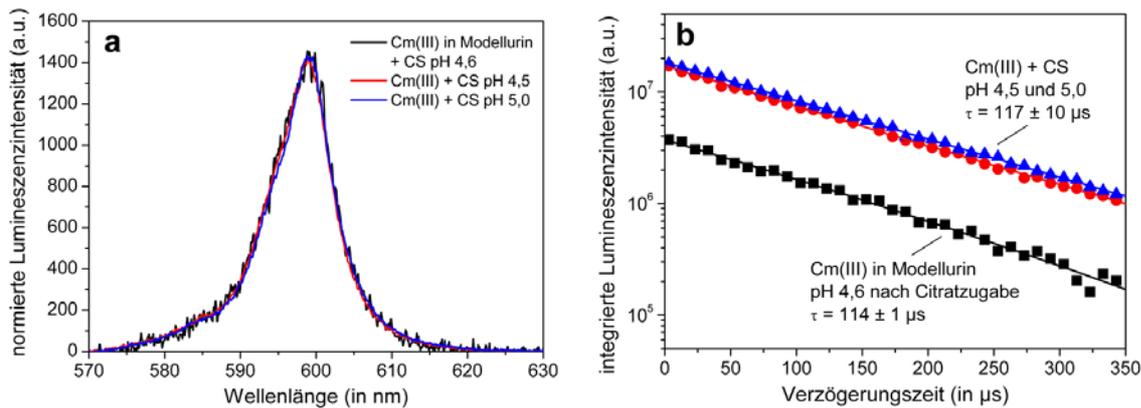


Abbildung 96: statische Emissionsspektren (a) und Lumineszenzabklingkurven (b) von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) in Modellurin 3 bei pH 4,6 nach Citratzugabe sowie in wässriger Citratlösung bei pH 4,5 und pH 5,0

der unlöslichen, amorphen Phosphatspezies zu niedrigeren pH-Werten verschiebt [244]. Es ist daher plausibel, anzunehmen, dass das Erlöschen der Lumineszenz in anorganischem Modellurin bei pH 4,7 auf die Ausfällung dieser schwer löslichen Cm(III)-Phosphatspezies zurückzuführen ist.

Die wiederkehrende Lumineszenz nach Zugabe von CS bei gleichem pH-Wert belegt, dass das organische Molekül komplexiert und die Löslichkeit des Cm(III) wieder erhöht. Ein Vergleich von Emissionswellenlänge und Lumineszenzlebensdauer der *Cm(III)-Modellurin-Spezies 2* mit den Referenzwerten von Cm(III) in CS-Lösung bei vergleichbarem pH-Wert zeigt, dass die lumineszenzspektroskopischen Parameter in beiden Lösungen nahezu identisch sind (Abbildung 96) und die *Cm(III)-Modellurin-Spezies 2* demzufolge dem  $\text{CmCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Komplex entspricht (Tabelle 27). Darüber hinaus ist dies zudem ein Indiz dafür, dass die Komplexbildung von Cm(III) mit Citrat stärker ist als die mit Phosphat (siehe Kapitel 5.1). Demgegenüber weist das Spektrum von Cm(III) in Modellurin nach CS-Zugabe bei pH 6,2 deutliche Charakteristika einer beginnenden Hydrolyse des Metallions bzw. des Komplexes auf (siehe Kapitel 3.1). Die neuerliche Lumineszenzlöschung bei diesem pH-Wert kann daher durch die Ausfällung entweder des schwer löslichen  $\text{Cm}(\text{OH})_3$  oder aber wieder einer Phosphatspezies begründet sein.

Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass Cm(III) in anorganischem Modellurin hauptsächlich an Phosphatspezies gebunden wird und bei  $\text{pH} > 4$  ausfällt. Nach der Zugabe von Citrat bildet sich der stärkere  $\text{CmCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Komplex und bringt das Cm(III) wieder in Lösung. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes fällt das Cm(III) allerdings auf Grund der Bildung schwer löslicher Hydroxide und/oder Phosphate erneut aus.

#### Lumineszenzspektren von Europium(III) in Modellurin

Die Speziation des Lanthanids wurde in allen drei anorganischen Modelllösungen im urinrelevanten Bereich pH 4 – 7 bestimmt und damit auch der Einfluss der Zusammensetzung des Modellurins untersucht. Die statischen Lumineszenzspektren sind in Abbildung 97 dargestellt und sind sich sehr ähnlich. Alle Spektren weisen Emissionsmaxima bei 578,7 nm ( ${}^7\text{F}_0$ -Übergang), 590,0 und 594,6 nm ( ${}^7\text{F}_1$ -Übergang) sowie 613,7 und 617,4 nm ( ${}^7\text{F}_2$ -Übergang) auf, das Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 1,3. Geringfügige Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren treten lediglich in zwei Punkten auf: i) leichte Intensitätszunahme der  ${}^7\text{F}_2$ -Bande mit steigendem pH-Wert und daher ii) minimale Erhöhung des Intensitätsverhältnisses (Abbildung 97). Daraus lässt sich schließen, dass in allen drei anorganischen Modellurininlösungen unabhängig vom pH-Wert die gleiche *Eu(III)-Modellurin-Spezies 1* gebildet wird. Im Vergleich zum  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ion zeigt das Komplexspektrum eine Aufspaltung sowohl des  ${}^7\text{F}_1$ - als auch des  ${}^7\text{F}_2$ -Übergangs in jeweils zwei Einzelpeaks. Zusätzlich nimmt die Intensität des *hypersensitiven*  ${}^7\text{F}_2$ -Übergangs in

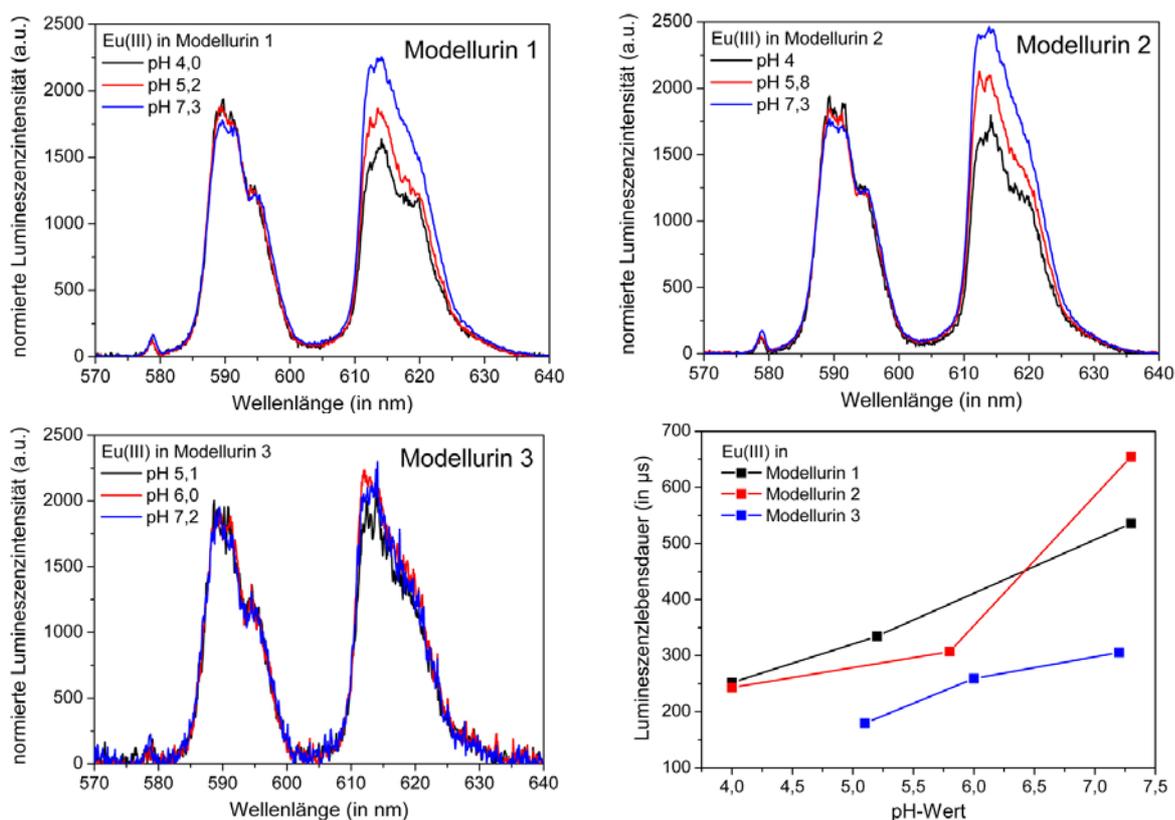


Abbildung 97: statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) in Modellurin (oben + links unten) und Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer (rechts unten) bei  $T = 24$  °C in Abhängigkeit vom pH-Wert

anorganischem Modellurin wie schon bei der Komplexbildung mit organischen Modellliganden (siehe Kapitel 3) deutlich zu, was in einer Inversion des Intensitätsverhältnisses resultiert. Darüber hinaus tritt auch der im Aqua-Ion verbotene  ${}^7F_0$ -Übergang auf, was für eine Deformation der sphärischen Symmetrie des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions durch die gebundenen Modellurin-Liganden spricht. Da die Intensität dieser Bande allerdings sehr klein ist, scheint es sich jedoch nur um eine unwesentliche Symmetriestörung zu handeln.

Zeitaufgelöste Messungen ergaben für alle Modellurininlösungen mit Eu(III) ausnahmslos monoexponentielle Lumineszenzabklingkurven sowie eine Abhängigkeit der Lumineszenzlebensdauer vom pH-Wert (Abbildung 97). So verlängert sich die Lebensdauer mit steigendem pH-Wert von 240 auf 550  $\mu$ s in Modellurin 1, von 240 auf 650  $\mu$ s in Modellurin 2 und von 180 auf 310  $\mu$ s in Modellurin 3. Dies entspricht dem Verbleib von einem bis maximal vier Wassermolekül(en) in der ersten Hydrathülle des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions in Modellurin 1 und 2 sowie von drei bis fünf Molekülen in Modelllösung 3. Dies deutet zwar einerseits darauf hin, dass die in anorganischem Modellurin gebildeten Komplexe nicht völlig identisch sind, andererseits weisen die statischen Emissionsspektren außer einer geringfügigen Intensitätserhöhung des  ${}^7F_2$ -Übergangs keine signifikanten Unterschiede auf. Erklärbar sind diese Ergebnisse damit, dass sich die prinzipielle Zusammensetzung des Komplexes nicht ändert (statische Spektren), der/die Liganden jedoch mit steigendem pH-Wert deprotoniert werden (zeitaufgelöste Spektren).

In Analogie zu den Cm(III)-Messungen wurde auch für das Lanthanid der Einfluss von Citrat exemplarisch in Modellurin 3 untersucht. Die statischen Emissionsspektren von Eu(III) in Modellurin nach der Zugabe von  $10^{-3}$  M CS sind in Abbildung 98a dargestellt und unterscheiden sich kaum von denen in anorganischem Modellurin. Die Lumineszenzmaxima liegen bei 578,3 ( ${}^7F_0$ -Übergang), 590,1 und 594,2 nm ( ${}^7F_1$ -Übergang) sowie 613,2 und 616,7 nm ( ${}^7F_2$ -Übergang), das Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 1,4. Lediglich bei pH 7 weisen die statischen Lumineszenzspektren in Modellurin ohne und mit Citrat einen leichten Unterschied auf, da bei Zugabe von CS die Emissionsintensität des hypersensitiven  ${}^7F_2$ -Übergangs

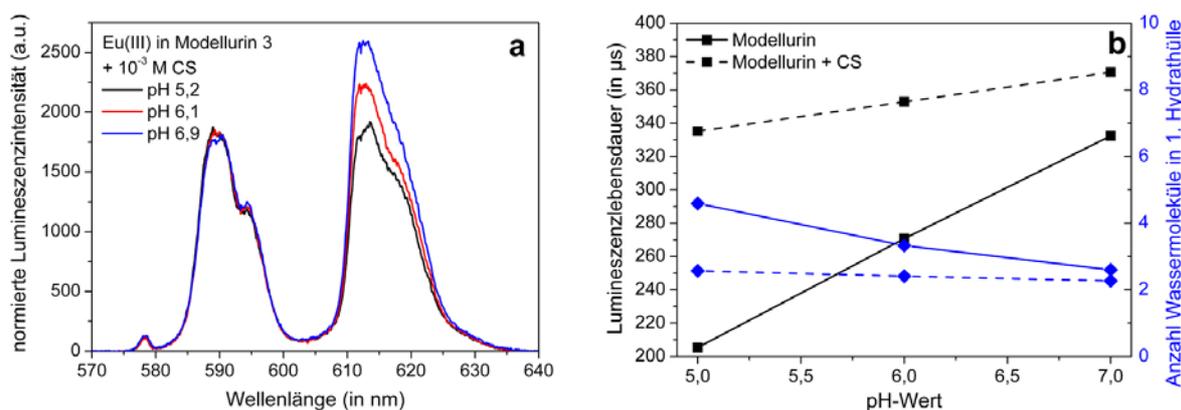


Abbildung 98: statische Emissionsspektren (a) sowie Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer (b) von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) in Modellurin 3 vor und nach Citrat-Zugabe bei  $T = 24$  °C in Abhängigkeit vom pH-Wert

geringfügig höher ist als in anorganischem Modellurin. Vergleicht man dagegen die Lumineszenzlebensdauer (Abbildung 98b), zeigt sich ein klarer Einfluss des organischen Liganden, da er bei allen drei pH-Werten zu einer signifikanten Verlängerung der Lebensdauer führt. So beträgt die sie nach Citratzugabe 330  $\mu\text{s}$  bei pH 5 und 370  $\mu\text{s}$  bei pH 7. Diese Werte entsprechen zwei bis drei verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions und belegen eine zusätzliche Verdrängung von mindestens einem Molekül aus der *Eu(III)-Modellurin-Spezies 1* unter Bindung von Citrat. Folglich wird bei Zugabe von CS eine neue *Eu(III)-Modellurin-Spezies 2* gebildet. Der grundsätzliche, schon in reinem Modellurin beobachtete Trend, dass sich die Lebensdauer mit steigendem pH-Wert verlängert, tritt auch bei Citratzugabe auf, ist allerdings nicht mehr so ausgeprägt<sup>49</sup>.

Um den oder die an der Komplexbildung beteiligten Liganden zu identifizieren, wurde das Lumineszenzspektrum von Eu(III) mit jeweils einem der auf Grund der Zusammensetzung des Modellurins (Tabelle 26) in Frage kommenden anorganischen Anionen (Carbonat, Chlorid, Phosphat und Sulfat) bei pH 6 und 7 gemessen (Abbildung 99) und mit den Spektren in Modellurin verglichen (Tabelle 28). Da Nitrat gegenüber den anderen Anionen lediglich in vernachlässigbar kleinen Konzentrationen vorhanden und seine Komplexbildung mit dem Lanthanid nicht sehr stark ist [147, 176, 313-315], wurde dieser Ligand in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht. Im Falle von Chlorid weist das Eu(III)-Spektrum keine Veränderungen zu dem des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions auf, da dieser Ligand erst ab molaren Konzentrationen, d. h. sehr hohem Ligandüberschuss, *inner-sphere*-Komplexe mit dem Lanthanid bildet [176]. Die mit Carbonat bzw. Sulfat gemessenen Spektren stimmen mit den Literaturdaten der jeweiligen 1 : 1-Komplexe überein [183, 199, 200, 316], sind allerdings nicht mit den Eu(III)-Spektren in anorganischem Modellurin vergleichbar. Demgegenüber weisen die Lumineszenzspektren mit Phosphat die gleiche(n) Emissionsmaxima und Feinstruktur wie die *Eu(III)-Modellurin-Spezies 1* und 2 auf, allerdings ist das Intensitätsverhältnis mit 1 : 1,1 etwas kleiner. Zeitaufgelöste Messungen wurden daher nur mit Phosphat durchgeführt und ergaben biexponentielle Abklingkurven<sup>50</sup> mit  $\tau_1 = 85,6 \pm 8,0$   $\mu\text{s}$  und  $\tau_2 = 277,8 \pm 5,4$   $\mu\text{s}$  (Daten nicht gezeigt). Dies belegt, dass in wässriger Lösung von Eu(III) und Phosphat zwei verschiedene Komplexe gebildet werden, von denen allerdings keiner der *Eu(III)-Modellurin-Spezies 1* oder 2 entspricht. Demzufolge kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei den in Modellurin gebildeten Eu(III)-Spezies um binäre Komplexe mit nur einem Liganden handelt. Es ist daher plausibel, anzunehmen, dass in beiden Fällen ternäre oder höhere Spezies mit mindestens zwei verschiedenen Liganden vorliegen, von denen einer aber zweifelsfrei Phosphat ist.

<sup>49</sup> Während sich die Lebensdauer in reinem Modellurin 3 von pH 5 auf pH 7 um 130  $\mu\text{s}$  verlängert, entspricht die Differenz zwischen beiden pH-Werten nach Citratzugabe nur noch etwa 60  $\mu\text{s}$ .

<sup>50</sup> Bei der kurzlebigen Spezies wird es sich um einen Komplex mit einem protonierten Liganden ( $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$ ) handeln. Die im Ligandmolekül enthaltene(n) OH-Gruppe(n) kann/können in diesem Fall wie im Wassermolekül als Quencher wirken, was die Lumineszenzlebensdauer im Vergleich zum  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ion verkürzt.

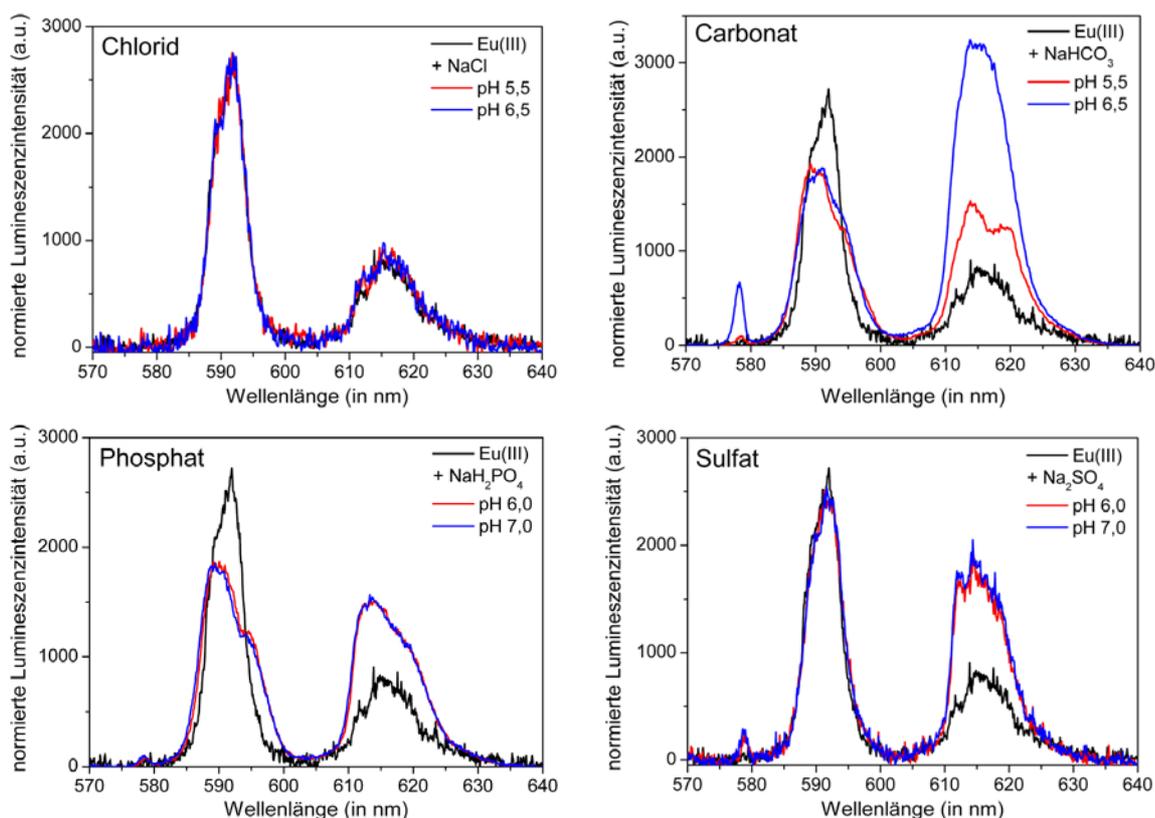


Abbildung 99: statische Emissionsspektren von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) mit anorganischen Liganden (100 mM NaCl, 3 mM NaHCO<sub>3</sub>, 50 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 25 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei I = 0,1 M und T = 24 °C an Luft

Um diese Hypothese weiter zu prüfen wurde das Lumineszenzspektrum von Eu(III) jeweils in einer Lösung mit Phosphat + Carbonat, Phosphat + Citrat sowie Phosphat + Carbonat + Citrat gemessen (Daten nicht gezeigt) und mit den übrigen Eu(III)-Spektren verglichen (Tabelle 28). Da Eu<sup>3+</sup>-Ionen auf Grund ihres sehr ähnlichen Ionenradius sehr gute Ca<sup>2+</sup>-Analoge sind (siehe Kapitel 2.1, [79, 170, 317]), wurde darüber hinaus durch Verwendung von entweder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder CaCO<sub>3</sub> auch der Einfluss des Alkalimetallions untersucht. Neben Phosphat wurde als weiterer möglicher Ligand Carbonat gewählt, da diese Komplexe von Lanthaniden und Actiniden gemeinhin als stark gelten [183, 318, 319] und das Spektrum von Eu(III) + NaHCO<sub>3</sub> als einziges eine signifikante <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Bande sowie ein deutlich invertiertes Intensitätsverhältnis aufweist (Abbildung 99). Citrat wurde gewählt, da die Zugabe dieses organischen Liganden zu anorganischem Modellurin wie bereits gezeigt eine signifikante Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer bewirkt. In allen Lösungen weist das statische Emissionsspektrum von Eu(III) nahezu identische Lumineszenzmaxima wie das in Modellurin oder reiner Phosphatlösung auf (Tabelle 28). Das Intensitätsverhältnis ist mit 1 : 1,1 ebenfalls in allen Lösungen gleich und damit etwas kleiner als bei den *Eu(III)-Modellurin-Spezies 1* und 2. Lediglich in der Lösung mit Phosphat, Calcium, Carbonat und Citrat als Liganden ist das Intensitätsverhältnis mit 1 : 1,3 höher und erreicht den Wert der Modellurin-Spezies. Anders als die statischen Lumineszenzspektren unterscheiden sich die zeitaufgelösten in den jeweiligen Lösungen mitunter deutlich. Während in reiner Phosphatlösung ein biexponentielles Abklingen der Eu(III)-Lumineszenz beobachtet wurde, sind die Abklingkurven in allen genannten Referenzlösungen ausnahmslos monoexponentiell. Die Bindung eines zusätzlichen Liganden führt demzufolge dazu, dass nur noch eine statt zwei Eu(III)-Spezies gebildet wird. Auch der Wert der Lumineszenzlebensdauer unterscheidet sich in den einzelnen Lösungen. Bei Eu(III) + Phosphat + Carbonat beträgt sie  $232,2 \pm 17,0$  und die lumineszenzspektroskopischen Parameter ähneln damit denen der *Eu(III)-Modellurin-Spezies 1*. Wird statt Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jedoch CaCO<sub>3</sub> verwendet, ist die Lebensdauer mit  $381,2 \pm 15,9$   $\mu$ s wesentlich länger

Tabelle 28: Vergleich der lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der *Eu(III)-Modellurin-Spezies 1* und *2* mit relevanten Referenzdaten

Spezies/Lösung <sup>a</sup>	$\lambda$ (in nm) <sup>b</sup>			$I_1 : I_2^c$	$\tau$ (in $\mu$ s)	nH <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	Quelle
	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	<sup>7</sup> F <sub>2</sub>				
Eu <sup>3+</sup> -Aqua-Ion	-	591,7	616,4	1 : 0,5	110	8,9	diese Arbeit
EuOH <sup>2+</sup>	580	593	615	1 : 1,0	50	-	[200]
					118		[201]
Eu(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	580	593	615	1 : 1,0	40	8,6	[200]
Eu(OH) <sub>3</sub>	580	593	615	1 : 1,0	40	-	[200]
Eu(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	580	593	616	1 : 1,0	30	-	[200]
EuCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	580	591	616	1 : 2,0	180	5,3	[200]
	579	592	617	-	170	5,7	[183]
Eu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	580	592	616	1 : 3,0	290	3,1	[200]
	580	592	617	-	230	4,0	[183]
Eu(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	580	594	617	1 : 4,0	440	1,8	[200]
	-	592	615	-	385	2,2	[183]
	580	593	614/618	1 : 6,0	400	2,1	[199]
Eu(III) + NaCl	-	591,6	616,4	1 : 0,6	-	-	diese Arbeit
Eu(III) + NaHCO <sub>3</sub>	577,7	590,2/593,1	613,0/616,0	1 : 2,0	-	-	diese Arbeit
Eu(III) + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	591,4	611,8/616,8	1 : 1,1	-	-	diese Arbeit
Eu(III) + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	578,6	590,1/594,4	613,6/617,1	1 : 1,1	80 / 275	- / 3,3	diese Arbeit
Eu(III) + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + CS	578,7	590,2/594,4	613,6/617,0	1 : 1,1	240	3,8	diese Arbeit
Eu(III) + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	578,7	590,1/594,5	613,7/617,1	1 : 1,1	232	4,0	diese Arbeit
Eu(III) + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + CaCO <sub>3</sub>	578,7	590,1/594,5	613,6/617,1	1 : 1,1	381	2,2	diese Arbeit
Eu(III) + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CS	578,6	590,2/594,8	613,6/617,0	1 : 1,1	290	3,1	diese Arbeit
Eu(III) + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + CaCO <sub>3</sub> + CS	578,7	590,1/595,1	613,8/616,9	1 : 1,3	563	1,3	diese Arbeit
<i>Eu(III)-Modellurin-Spezies 1</i>	578,7	590,0/594,6	613,7/617,4	1 : 1,3	271	3,3	diese Arbeit
<i>Eu(III)-Modellurin-Spezies 2</i>	578,3	590,1/594,2	613,2/616,7	1 : 1,4	353	2,4	diese Arbeit

<sup>a</sup> ... selbstbestimmte Daten von Eu(III) + verschiedene anorganische Liganden gültig für pH = 6 und I = 0,1 M

<sup>b</sup> ... Wellenlänge der Lumineszenz in die angegebenen Grundzustände

<sup>c</sup> ... Verhältnis der Emissionsintensitäten der Übergänge in die <sup>7</sup>F<sub>1</sub>- und <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Grundzustände (berechnet über die integrierten Peakflächen)

<sup>d</sup> ... Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des Eu<sup>3+</sup>-Ions nach Kimura et al. [174] mit einer Standardabweichung von  $\pm 0,5$

und das Ca<sup>2+</sup>-Ion demnach mit an der Komplexbildung beteiligt. Bei Phosphat + Citrat als Liganden beträgt die Emissionslebensdauer  $240,4 \pm 7,7 \mu$ s. Dieser Komplex ist damit an Hand der lumineszenzspektroskopischen Parameter nicht von dem mit Phosphat + Carbonat zu unterscheiden. Stehen beide zusätzlichen Liganden zur Verfügung (Eu(III) + Phosphat + Carbonat + Citrat), verlängert sich die Lebensdauer der Eu(III)-Lumineszenz auf  $290,2 \pm 8,9 \mu$ s, was die Bindung beider Anionen im Komplex belegt. Dieser Wert ist dem der Emissionslebensdauer von Eu(III) in Modellurin nach Citratzugabe ähnlich und deutet darauf hin, dass es sich bei der *Eu(III)-Modellurin-Spezies 2* um einen ternären Eu(III)-Komplex mit Phosphat, Carbonat und Citrat handelt. Wird statt Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erneut CaCO<sub>3</sub> verwendet, verlängert sich die Lumineszenzlebensdauer noch einmal signifikant auf  $563,3 \pm 14,4 \mu$ s.

All diese Ergebnisse zeigen, dass in anorganischem Modellurin sowohl mit als auch ohne Citrat-Zugabe ternäre oder höhere Eu(III)-Komplexe gebildet werden. Der Hauptligand ist dabei immer Phosphat, welches Form und Feinstruktur der Eu(III)-Lumineszenzspektren bestimmt. Die Bindung weiterer Liganden, von denen v. a. Carbonat und Citrat wahrscheinlich sind, macht sich besonders in der Emissionslebensdauer bemerkbar, da zusätzliche Liganden mehr Wassermoleküle aus der ersten Hydrathülle des Eu<sup>3+</sup>-Ions verdrängen. Dies erklärt auch, warum die Lumineszenzspektren von Eu(III) in allen Modellurininlösungen nahezu identisch sind, während die Lebensdauer von pH-Wert und Citratzugabe abhängig ist (Ligandmoleküle des ternären Komplexes deprotonieren schrittweise mit steigendem pH-Wert).

Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass Eu(III) in anorganischem Modellurin unabhängig von der Komposition der Lösung einen ternären Komplex mit Phosphat und Carbonat bildet, der über den gesamten pH-Bereich stabil ist. Lediglich die anionischen Liganden scheinen mit steigendem pH-Wert schrittweise zu deprotonieren, was zur Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer führt. Bei Zugabe von CS zum Modellurin wird dieser Ligand ebenfalls gebunden und eine zweite ternäre Spezies gebildet. Das Emissionsspektrum dieses Komplexes unterscheidet sich kaum von dem der rein anorganischen Spezies, weist durch den zusätzlichen, organischen Liganden jedoch eine längere Emissionslebensdauer auf. Darüber hinaus kann  $\text{Ca}^{2+}$  an der Komplexbildung beteiligt sein, was eine Erhöhung des Intensitätsverhältnisses und eine weitere, signifikante Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer zur Folge hat.

Sowohl für Cm(III) als auch Eu(III) konnten mittels TRLFS folglich zwei verschiedene Komplexe identifiziert werden. Das Actinid bildet in anorganischem Modellurin verschiedene, z. T. schwer lösliche Phosphat-Komplexe und fällt bei  $\text{pH} > 4$  aus. Das Lanthanid bildet dagegen einen ternären Komplex mit Phosphat und vermutlich Carbonat, der über den gesamten untersuchten pH-Bereich in Lösung bleibt. Nach der Zugabe von CS geht das Actinid unter Bildung des binären  $\text{CmCitH}_2\text{CitH}^2$ -Komplexes wieder in Lösung, während das Lanthanid den organischen Liganden zusätzlich zu den anorganischen bindet und eine zweite ternäre Spezies bildet. Bei beiden Elementen verlängert die Zugabe von CS die Lebensdauer der gemessenen Lumineszenz, die zudem abhängig vom pH-Wert des Modellurins ist. Referenzdaten für die Komplexbildung beider Schwermetalle in anorganischem oder organischem Modellurin sind bisher nicht publiziert. Die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der jeweiligen Cm(III)- und Eu(III)-Modellurin-Spezies sind in Kapitel 4.3, Tabelle 30 und Tabelle 31 noch einmal zusammengefasst.

### 4.3 Bestimmung der Speziation von Curium(III) und Europium(III) in menschlichem Urin

Aliquote der frischen, charakterisierten und analysierten Urinproben (siehe Kapitel 4.1) wurden ohne weitere Vorbehandlung *in vitro* mit  $\text{Cm}^{3+}$ - oder  $\text{Eu}^{3+}$ -Lösung versetzt und der pH-Wert aller Proben noch einmal gemessen. Dabei trat in allen Fällen ein Absinken des pH-Wertes um 0,1 – 0,9 pH-Einheiten auf (Tabelle 29), weil die Stammlösungen beider Schwermetalle Säure enthielten. Dass die Änderungen beim

Tabelle 29: Vergleich der pH-Werte vor und nach der Zugabe von Eu(III) bzw. Cm(III) zu den Urinproben

Urinprobe	Eu(III) <sup>a</sup>			Cm(III) <sup>b</sup>	
	pH <sub>0</sub> <sup>c</sup>	pH <sub>Eu</sub> <sup>d</sup>	Differenz	pH <sub>Cm</sub> <sup>d</sup>	Differenz
1	5,55	5,45	0,10	5,27	0,28
2	5,73	5,64	0,09	5,71	0,02
3	5,25	4,80	0,47	5,21	0,04
4	6,75	6,53	0,22	6,73	0,02
5	6,28	5,70	0,58	-	-
6	6,41	6,09	0,32	-	-
7	6,04	5,89	0,15	-	-
8	5,87	5,78	0,09	-	-
9	6,79	6,56	0,23	-	-
10	6,77	6,34	0,43	-	-
11	7,09	6,64	0,45	-	-
12	6,37	5,49	0,88	5,77	0,60
13	7,13	6,98	0,15	6,96	0,17
14	6,75	6,30	0,45	6,70	0,05

<sup>a</sup> ... alle Proben frisch und innerhalb 24 h nach Probennahme untersucht

<sup>b</sup> ... Proben 1 – 4 bei -20 °C gelagert und bei Raumtemperatur aufgetaut; Proben 12 – 14 frisch

<sup>c</sup> ... pH-Wert vor Metallzugabe

<sup>d</sup> ... pH-Wert nach Metallzugabe

Actinid im Schnitt geringer ausfielen als beim Lanthanid, liegt an dem kleineren zugegebenen Volumen Metalllösung. Vergleicht man Tabelle 29 mit Abbildung 93, scheint es zudem eine Korrelation zwischen den organischen Summenparametern und der pH-Differenz zugeben, da die Änderung des pH-Wertes in Urinproben mit höherer Konzentration organischer Bestandteile tendenziell kleiner ausfällt. Folglich haben die Urinproben mit einem höheren TOC anscheinend eine größere Pufferkapazität. Da die Abweichungen vom pH-Wert der Originalproben daher in den meisten Fällen sehr gering ausfielen, wurde auf eine nachträgliche Korrektur auf den Ausgangswert verzichtet. Im Folgenden werden die Lumineszenzspektren von Cm(III) und Eu(III) in den natürlichen Urinproben vorgestellt und mit Referenzspektren verglichen. Die angegebenen pH-Werte beziehen sich dabei immer auf die Urinproben nach Zugabe der Metallionen.

#### *Speziation von Curium(III) in natürlichen Urinproben*

Die dominierende Bindungsform des Actinids in menschlichem Urin wurde exemplarisch in ausgewählten Proben der Serien 1 und 3 bestimmt. Die statischen Lumineszenzspektren sind in Abbildung 100 dargestellt und lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Dabei bilden die Urinproben 1, 2, 3 und 12, in denen jeweils ein identisches Cm(III)-Spektrum gemessen wurde, die Gruppe 1. Das Emissionsspektrum dieser Gruppe zeichnet sich durch ein Lumineszenzmaximum bei 600,1 nm mit einer Halbwertsbreite von 6,9 nm aus. Folglich wird in allen diesen Urinproben dieselbe *Cm(III)-Urin-Spezies 1* gebildet. Demgegenüber weist die Gruppe 2 mit den Proben 4, 13 und 14 abweichende Lumineszenzspektren auf, die untereinander zwar sehr ähnlich, jedoch nicht völlig identisch sind. Die Hauptemissionswellenlänge dieser Spektren beträgt 604,5 nm mit einer Halbwertsbreite von 7,7 nm, allerdings sind in jedem Spektrum noch zwei Schultern bei etwa 598 und 609 nm zu erkennen. Dies spricht für die Bildung einer anderen *Cm(III)-Urin-Spezies 2* in den Proben dieser Gruppe. Beide Urinspezies unterscheiden sich neben dem Emissionsmaximum auch in Breite und Intensität der Lumineszenzbande. So sind die Cm(III)-Spektren in den Urinproben der Gruppe 2 zum Einen breiter als die der Gruppe 1, was darauf hindeutet, dass eine Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Komplexen vorliegt. Zum Anderen ist innerhalb einer Serie die gemessene Lumineszenzintensität der Gruppe 2 jeweils deutlich geringer und die Cm(III)-Spektren daher wesentlich verrauschter als die der Gruppe 1. Dies deutet darauf hin, dass die *Cm(III)-Urin-Spezies 2* im Gegensatz zur *Cm(III)-Urin-Spezies 1* schwer löslich ist und z. T. ausfällt.

Die Lumineszenzabklingkurven zeigen dieselbe Einteilung wie die statischen Emissionsspektren (Abbildung 100). Während die Cm(III)-Emission in allen Urinproben der Gruppe 1 monoexponentiell abnimmt, weist sie in zwei von drei Proben der Gruppe 2 ein biexponentielles Abklingen auf, was erneut auf eine Mischung aus zwei verschiedenen Komplexen hinweist. Die Lebensdauer der *Cm(III)-Urin-Spezies 1* beträgt  $121,1 \pm 3,1 \mu\text{s}$ , was vier bis fünf verbliebenen Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions entspricht. Demzufolge werden bei der Komplexbildung von Cm(III) in Urinproben der Gruppe 1 etwa vier bis fünf Wassermoleküle durch den/die Urinliganden aus der ersten Hydrathülle des Actinids verdrängt. In den Proben 4 und 14 der Gruppe 2 beträgt die kürzere Lebensdauer  $\tau_1 = 71$  und  $\tau_1 = 143 \mu\text{s}$ . Diese Werte entsprechen der Emissionslebensdauer des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions bzw. der *Cm(III)-Urin-Spezies 1*. Dies spricht dafür, dass jeweils eine dieser beiden Spezies in kleinen Anteilen noch vorhanden ist. Demgegenüber kann die längere Lebensdauer von  $\tau_2 = 466 \mu\text{s}$  und  $\tau_2 = 471 \mu\text{s}$  der *Cm(III)-Urin-Spezies 2* zugeordnet werden. Im Falle der Urinprobe 13 weist die Lumineszenz zwar einen monoexponentiellen Zerfall, mit  $538 \mu\text{s}$  jedoch eine vergleichbare Lebensdauer wie die langlebige Spezies in den Urinproben 4 und 14 auf. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass in dieser Probe die *Cm(III)-Urin-Spezies 2* ohne größere Anteile des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ions oder der anderen Urinspezies vorliegt. Die mittlere Lumineszenzlebensdauer der *Cm(III)-Urin-Spezies 2* beträgt damit  $491,4 \pm 40,1 \mu\text{s}$ . Dies entspricht einer Anzahl von maximal einem verbleibenden Wassermolekül in der ersten Hydrathülle des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions und damit einer Verdrängung von fast allen Molekülen durch den/die

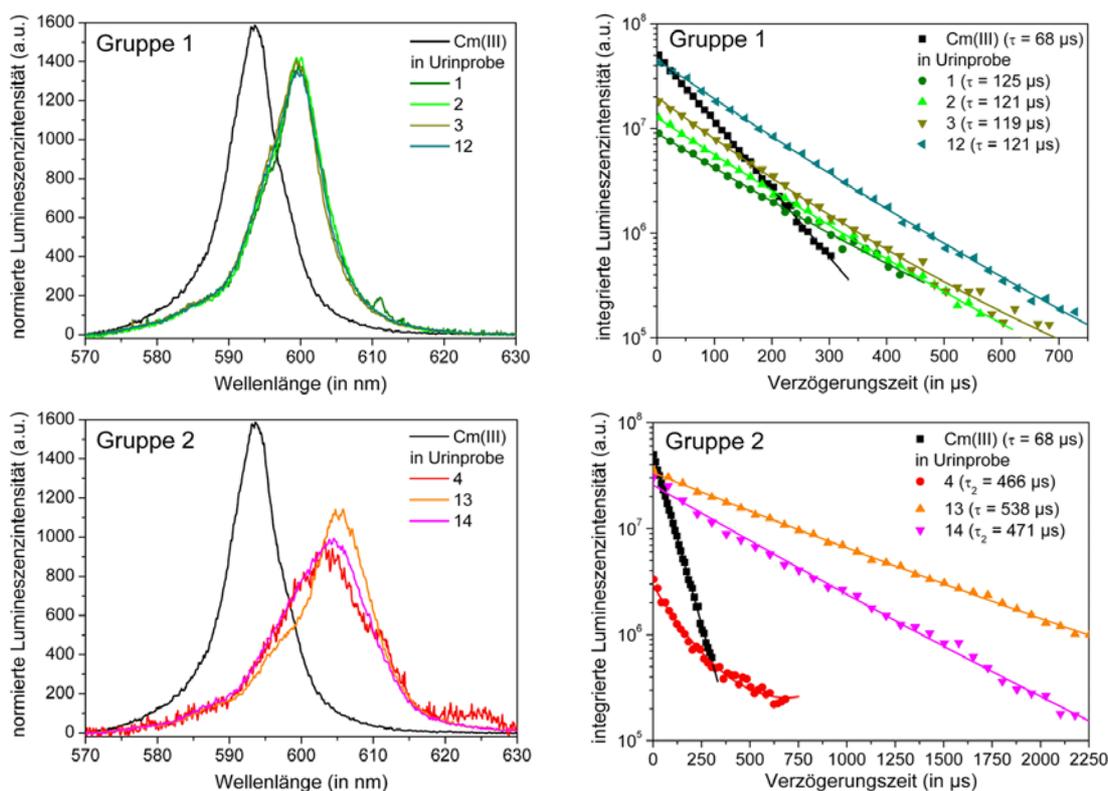


Abbildung 100: statische Emissionsspektren (links) und Lumineszenzabklingkurven (rechts) von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) in natürlichen Urinproben

Urinliganden. Der fast vollständige Ausschluss von Wasser aus der ersten Koordinationssphäre des Metallions deutet sehr stark darauf hin, dass in dieser langlebigen Spezies mehr als nur eine Art von Ligand gebunden ist und sich folglich ein ternärer oder höherer Komplex bildet. Die Schwankung der Lumineszenzlebensdauer und die nicht identischen Emissionsmaxima der *Cm(III)-Urin-Spezies 2* wiederum deuten an, dass sich die gebildeten Komplexe geringfügig voneinander unterscheiden. Bei einem ternären Komplex wird das v. a. dem unterschiedlichen Protonierungsgrad der gebundenen Anionen<sup>51</sup> geschuldet sein.

Um die beiden dominierenden *Cm(III)-Urin-Spezies 1* und *2* zu identifizieren und zuzuweisen, werden ihre lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften mit denen von Cm(III) in Modellurin (siehe Kapitel 4.2) als auch mit denen der in dieser Arbeit bestimmten Komplexe mit organischen Modellliganden (siehe Kapitel 3) und Literaturdaten zu relevanten anorganischen Cm(III)-Spezies verglichen (Tabelle 30). Für die *Cm(III)-Urin-Spezies 1* ergibt diese Gegenüberstellung eine hervorragende Übereinstimmung mit der *Cm(III)-Modellurin-Spezies 2* und dem  $\text{CmCitH}_2\text{CitH}^2$ -Komplex. Alle drei Spezies weisen innerhalb der Fehlergrenzen identische Emissionswellenlängen sowie Halbwertsbreiten auf und die Lumineszenzlebensdauern unterscheiden sich um maximal  $10 \mu\text{s}$ , was ebenfalls innerhalb des Fehlerbereiches aller Werte liegt. Da folglich sowohl die statischen, als auch die zeitaufgelösten Spektren dieser Spezies übereinstimmen, ist damit zweifelsfrei nachgewiesen, dass es sich bei der *Cm(III)-Urin-Spezies 1* wie auch

<sup>51</sup> Vergleiche Abschnitt 4.2, Lumineszenzspektren von Eu(III) in Modellurin: Die Lebensdauern der *Eu(III)-Modellurin-Spezies 1* und *2* verlängern sich mit steigendem pH-Wert auf Grund der Deprotonierung der Liganden. Zwar sind im statischen Eu(III)-Spektrum kaum Unterschiede zu sehen, doch das Cm(III)-Spektrum weist im Gegensatz zu dem des Lanthanids nur eine Lumineszenzbande auf, die sich zudem abhängig von der chemischen Umgebung des Metallions verschiebt. Sowohl die geringfügig unterschiedlichen Hauptemissionswellenlängen als auch die schwankende Lebensdauer von Cm(III) in Urinproben der Gruppe 2 spricht demnach dafür, dass die einzelnen Spektren nicht von unterschiedlichen Spezies herrühren, sondern dem unterschiedlichen Protonierungsgrad der Liganden in der ternären *Cm(III)-Urin-Spezies 2* geschuldet sind.

bei der *Cm(III)-Modellurin-Spezies 2* um den  $\text{CmCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Komplex handelt. Demnach wird das Actinid in den Urinproben der Gruppe 1 vorrangig über den organischen Liganden CS gebunden. Die aus der Literatur bekannten Komplexe mit anorganischen Liganden scheinen in diesen Urinproben keine dominierende Rolle zu spielen.

Beim Vergleich der *Cm(III)-Urin-Spezies 2* findet sich keine Übereinstimmung mit irgendeiner der Referenzen. Sowohl die in Kapitel 3 ermittelten Spezies mit organischen Modellliganden, als auch die aus der Literatur bekannten Komplexe mit relevanten anorganischen Liganden (Tabelle 27) zeigen in mindestens einem der Parameter deutliche Abweichungen von der Urinspezies. Am ehesten vergleichbar sind die von Moll et al. [244] publizierten Daten der Cm(III)-Phosphat-Kolloide und die des  $\text{Cm}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplexes, da sie in Hinblick auf Emissionswellenlänge und Lumineszenzlebensdauer den Werten der *Cm(III)-Urin-Spezies 2* am Nächsten kommen. Auch die Spektren von Cm(III) in anorganischem Modellurin entsprechen nicht denen in den Urinproben der Gruppe 2. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es folglich nicht möglich, diese Cm(III)-Spezies zu identifizieren oder näher zu bestimmen. Dennoch lassen sich aus den erhaltenen Ergebnissen einige Hinweise auf die Zusammensetzung der *Cm(III)-Urin-Spezies 2* ableiten. Auf Grund der sehr langen Lumineszenzlebensdauer, die einem fast vollständigen Ausschluss von Wassermolekülen aus der ersten Hydrathülle des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions entspricht, ist es sehr unwahrscheinlich, dass es sich bei dieser Spezies um einen binären Komplex mit nur einem organischen oder anorganischen Liganden handelt. Die Lebensdauer spricht daher für die Bildung einer ternären oder höheren Spezies mit mindestens zwei verschiedenen Liganden. Ein Hinweis auf die möglicherweise beteiligten Liganden sind die starke Verrauschung und die geringe Lumineszenzintensität der Cm(III)-Spektren in Urinproben der Gruppe 2. Diese deuten auf eine schwer lösliche und u. U. präzipitierende Spezies hin, was wiederum auf Phosphat-Komplexe zutrifft (siehe Abschnitt 4.2). Da zudem die lumineszenzspektroskopischen Parameter des kolloidalen Cm(III)-Phosphat-Komplexes denen der *Cm(III)-Urin-Spezies 2* am Nächsten kommen, ist daher anzunehmen, dass Phosphat auf alle Fälle an der Komplexbildung des Actinids in der unbekanntem Urinspezies beteiligt ist. Als zweiter möglicher Ligand kommt Citrat in Frage, da im Gegensatz zur Modellurininlösung in natürlichen Urinproben ein Cm(III)-Spektrum bei  $\text{pH} > 4$  gemessen werden konnte und CS ausgefallenes Cm(III) wieder in Lösung bringen

Tabelle 30: Zusammenfassung und Vergleich der lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der in dieser Arbeit bestimmten Cm(III)-Urin-Spezies mit relevanten Referenzdaten

Spezies	$\lambda$ (in nm)	FWHM (in nm) <sup>a</sup>	$\tau$ (in $\mu\text{s}$ )	n H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Quelle
$\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ion	593,3	7,7	68	8,8	diese Arbeit
	593,8	8,2	68	8,7	[192]
$\text{CmHS}^{3+}$	598,7	3,8	80 – 90	7,3 – 6,3	diese Arbeit, [206]
$\text{CmCitH}$	597,0	8,1	90	6,3	diese Arbeit
$\text{CmCitH}_2\text{CitH}^{2-}$	600,0	6,9	110	5,0	diese Arbeit
$\text{Cm}(\text{CitH})_2^{3-}$	604,0	8,2	220	2,1	diese Arbeit
$\text{CmH}_2\text{PO}_4^{2+}$	599,6	6,8	71	8,3	[244]
$\text{CmHPO}_4^+$	600,8	9,3	126	4,3	[244]
Cm(III)-Phosphat-Kolloide	603,1	-	220	2,1	[244]
<i>Cm(III)-Modellurin-Spezies 1</i>	599,0	6,0	76	7,7	diese Arbeit
<i>Cm(III)-Modellurin-Spezies 2</i>	599,6	5,9	115	4,8	diese Arbeit
<i>Cm(III)-Urin-Spezies 1</i>	600,1	6,9	121	4,5	diese Arbeit
<i>Cm(III)-Urin-Spezies 2</i>	604,5 <sup>c</sup>	7,7	491 <sup>d</sup>	0,4	diese Arbeit

<sup>a</sup> ... Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum Height)

<sup>b</sup> ... Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions nach Kimura et al. [174] mit einer Standardabweichung von  $\pm 0,5$

<sup>c</sup> ... Angabe der Hauptemissionsbande (ohne Schultern)

<sup>d</sup> ... Angabe von  $\tau_2$  (biexponentielle Abklingkurve bei  $2/3$  der Proben)

kann. Wie im Folgenden noch gezeigt wird, sind diese Annahmen auch in Analogie zu den Ergebnissen der Eu(III)-Bindung in menschlichem Urin. Welche(r) zusätzliche(n) Ligand(en) darüber hinaus noch beteiligt ist/sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht bestimmt werden. Die genaue Zusammensetzung und Stöchiometrie der *Cm(III)-Urin-Spezies 2* bleibt daher vorerst ungeklärt und muss mit weiteren Experimenten und Methoden noch ermittelt werden.

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass Cm(III) in menschlichen Urinproben zwei verschiedene dominante Komplexspezies, deren Lumineszenzspektren sich deutlich voneinander unterscheiden, bildet. Die Spezies, die in Urinproben der Gruppe 1 gebildet wurde, konnte zweifelsfrei identifiziert werden und weist alle lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften des  $\text{CmCitH}_2\text{CitH}^2$ -Komplexes auf. Demgegenüber war eine Identifizierung der in Proben der Gruppe 2 dominierenden Spezies nicht möglich und dieser Komplex bedarf noch weiterer Untersuchungen. Allerdings gibt es Hinweise, dass es sich hierbei um einen ternären oder höheren Cm(III)-Komplex mit Phosphat und weiteren Liganden (möglicherweise Citrat) handelt.

#### *Speziation von Europium(III) in natürlichen Urinproben*

Die dominierende Bindungsform des Lanthanids in menschlichem Urin wurde in allen Proben der Serien 1 – 3 untersucht. Wie aus Abbildung 101 ersichtlich ist, lassen sich die statischen Emissionsspektren wie bei Cm(III) klar in zwei Gruppen einteilen. Gruppe 1 bilden die Urinproben 1 – 3, 5 und 12, in denen jeweils ein sehr ähnliches Eu(III)-Spektrum gemessen wurde. Dieses weist Lumineszenzmaxima bei 578,7 nm ( ${}^7\text{F}_0$ -Übergang), 590,2 und 594,5 nm ( ${}^7\text{F}_1$ -Übergang) sowie 613,9 und 616,7 nm ( ${}^7\text{F}_2$ -Übergang) auf. Das Intensitätsverhältnis beträgt für Eu(III)-Spektren dieser Gruppe etwa 1 : 2,1. Demzufolge wird in allen diesen Urinproben dieselbe *Eu(III)-Urin-Spezies 1* gebildet. Demgegenüber weist das Lanthanid in den Urinproben 4, 6 – 11, 13 und 14, welche die Gruppe 2 bilden, ein deutlich anderes, innerhalb der Gruppe jedoch identisches Lumineszenzspektrum auf. Dies belegt die Bildung einer *Eu(III)-Urin-Spezies 2* in allen Urinproben der Gruppe 2. Zwar weisen die Emissionsmaxima dieser Spezies mit 578,5 nm ( ${}^7\text{F}_0$ -Übergang), 590,4 und 593,9 nm ( ${}^7\text{F}_1$ -Übergang) sowie 613,4 und 616,9 nm ( ${}^7\text{F}_2$ -Übergang) fast identische Werte wie die der *Eu(III)-Urin-Spezies 1* auf, allerdings ist das Intensitätsverhältnis mit 1 : 1,6 deutlich kleiner. Darüber hinaus weist die *hypersensitive*  ${}^7\text{F}_2$ -Bande auch eine andere Feinstruktur auf und die Lumineszenzintensität des  ${}^7\text{F}_0$ -Übergangs ist signifikant schwächer. Beide Urinspezies lassen sich daher sehr gut voneinander unterscheiden.

Die zeitaufgelösten Messungen ergaben in allen Proben beider Gruppen ausschließlich monoexponentielle Emissionsabklingkurven (Abbildung 101). Die Lumineszenzlebensdauer der *Eu(III)-Urin-Spezies 1* beträgt  $159,5 \pm 12,1 \mu\text{s}$ , was fünf bis sechs verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions und damit der Verdrängung von drei bis vier Molekülen durch den/die Urinliganden, entspricht. Demgegenüber variiert die Eu(III)-Lebensdauer in den Urinproben der Gruppe 2 sehr stark und liegt zwischen 311 und 1182  $\mu\text{s}$ . Dies deutet einerseits auf die Bildung unterschiedlicher Spezies in den jeweiligen Urinproben hin, andererseits weisen die statischen Emissionsspektren wie bereits erwähnt kaum Unterschiede auf. Insbesondere letzteres spricht somit dafür, dass sich die in Urinproben der Gruppe 2 gebildeten Eu(III)-Spezies nur geringfügig (z. B. über den Protonierungsgrad des/der Liganden) voneinander unterscheiden sich aber in der prinzipiellen Zusammensetzung gleichen und einer *Eu(III)-Urin-Spezies 2* entsprechen. Darüber hinaus entsprechen die vorgenannten Lumineszenzlebensdauern trotz der großen Schwankungen maximal drei verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle des Metallions und somit einer Verdrängung von mindestens sechs bis allen Wassermolekülen durch den/die Urinliganden. Folglich ist davon auszugehen, dass in dieser *Eu(III)-Urin-Spezies 2* mehr als nur eine Art von Ligand an der Bindung des Metallions beteiligt ist und sich ein ternärer oder höherer Komplex bildet. Die variierenden Lumineszenzlebensdauern lassen sich demzufolge wie beim

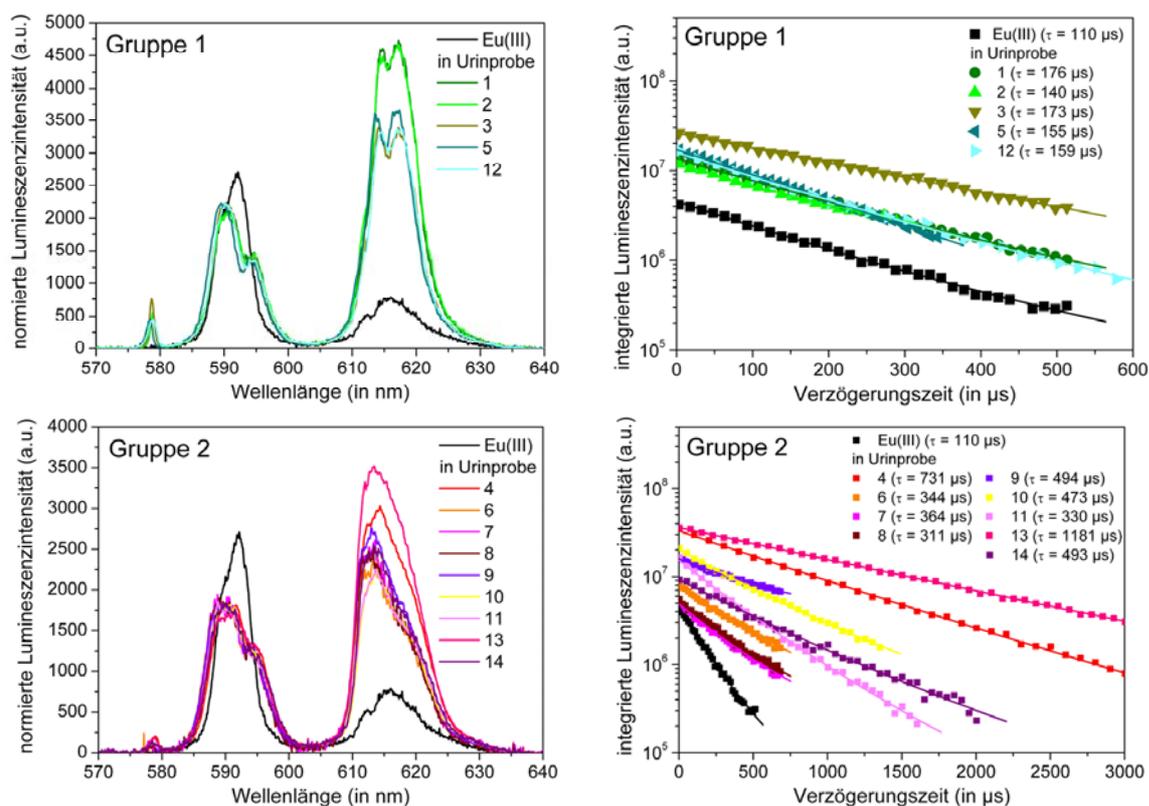


Abbildung 101: statische Emissionsspektren (links) und Lumineszenzabklingkurven (rechts) von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) in natürlichen Urinproben

Actinid bzw. wie bei den Experimenten in Modellurin durch den unterschiedlichen Protonierungsgrad der einzelnen Anionen erklären (siehe Kapitel 4.2). Dass somit eine direkte Korrelation zwischen dem pH-Wert der Urinproben und der Emissionslebensdauer der ternären Eu(III)-Spezies besteht, wird am Ende dieses Kapitels noch eindeutig gezeigt (Abbildung 102c).

Die Identifizierung der beiden dominierenden *Eu(III)-Urin-Spezies 1* und *2* erfolgt wie beim Actinid über einen Vergleich der gemessenen Emissionsspektren und lumineszenzspektroskopischen Parameter mit denen von Eu(III) in Modellurin (siehe Kapitel 4.2), der untersuchten Modellkomplexe mit organischen und anorganischen Liganden (siehe Kapitel 3 und Kapitel 4.2) sowie Literaturdaten weiterer relevanter Komplexe (siehe Tabelle 31). Für die *Eu(III)-Urin-Spezies 1* ergibt diese Gegenüberstellung an Hand des statischen Emissionsspektrums eine sehr gute Übereinstimmung mit dem  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Komplex. Beide Eu(III)-Spezies weisen die gleichen Emissionsmaxima, eine identische Feinstruktur der einzelnen Banden und dasselbe Intensitätsverhältnis auf. Allerdings stimmt die Lumineszenzlebensdauer der *Eu(III)-Urin-Spezies 1* nicht mit der des  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -, dafür aber mit der des  $\text{EuCitH}$ -Komplexes überein. Folglich ist anzunehmen, dass beide Komplexe gleichzeitig nebeneinander vorliegen. Beim Vergleich mit der *Eu(III)-Urin-Spezies 2* zeigen sowohl die *Eu(III)-Modellurin-Spezies 2* als auch die in wässriger Lösung mit Calcium, Phosphat, Carbonat und Citrat gebildete Eu(III)-Spezies eine sehr gute Übereinstimmung. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei allen drei Spezies um den in Kapitel 4.2 beschriebenen, ternären oder höheren Eu(III)-Komplex mit den vorgenannten Liganden handelt und dieser in allen Urinproben der Gruppe 2 dominiert.

Zusammenfassend kann damit gesagt werden, dass Eu(III) in natürlichen, menschlichen Urinproben zwei verschiedene dominante Spezies bildet, die sich an Hand ihrer Lumineszenzspektren deutlich voneinander unterscheiden lassen. In Urinproben der Gruppe 1 liegt das Lanthanid demnach als binäre Eu(III)-CS-Spezies vor, wobei sowohl der  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ - als auch der  $\text{EuCitH}$ -Komplex gebildet werden.

Tabelle 31: Zusammenfassung und Vergleich der Lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der in dieser Arbeit bestimmten Eu(III)-Urin-Spezies mit relevanten Referenzdaten

Spezies/Lösung	$\lambda$ (in nm) <sup>a</sup>			$I_1 : I_2^b$	$\tau$ (in $\mu$ s)	n H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	Quelle
	$^7F_0$	$^7F_1$	$^7F_2$				
Eu <sup>3+</sup> -Aqua-Ion	-	591,7	616,4	1 : 0,5	110	8,9	diese Arbeit
	-	593	617	1 : 0,2	110	9,0	[200]
EuHSt <sup>3+</sup>	-	591,7	616,1	1 : 2,4	145	6,8	diese Arbeit
EuHStOH <sup>2+</sup>	578,3	591,8	612,3/617,6	1 : 2,2	-	-	diese Arbeit
EuCitH	578,7	590,5/593,9	614,0/616,7	1 : 1,4	165	5,9	diese Arbeit
					180	5,3	[231]
EuCitH <sub>2</sub> CitH <sup>2-</sup>	578,9	590,5/595,0	614,0/617,3	1 : 2,0	255	3,6	diese Arbeit
Eu(CitH) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	579,2	589,2/595,0/598,9	614,5/619,5	1 : 2,4	485	1,6	diese Arbeit
					470	1,7	[231]
EuCit <sup>5-</sup>	578,6	589,1/598,5	612,5/620,0	1 : 1,8	675	1,0	diese Arbeit
EuAlaH <sup>3+</sup>	-	591,5	614,2/616,3	1 : 1,0	126	7,9	diese Arbeit
EuPheH <sup>3+</sup>	-	591,5	614,2/616,3	1 : 1,0	128	7,7	diese Arbeit
EuThrH <sup>3+</sup>	578,8	591,5	614,8/616,4	1 : 1,1	127	7,8	diese Arbeit
Eu(III)/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	578,7	590,1/594,5	613,7/617,1	1 : 1,1	232	4,0	diese Arbeit
Eu(III)/Ca/PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /CS	578,7	590,1/595,1	613,8/616,9	1 : 1,3	563	1,3	diese Arbeit
Eu(III)-Modellurin-Spezies 1	578,7	590,0/594,9	613,7/617,4	1 : 1,3	271	3,3	diese Arbeit
Eu(III)-Modellurin-Spezies 2	578,3	590,1/595,2	613,2/616,7	1 : 1,4	352	2,4	diese Arbeit
Eu(III)-Urin-Spezies 1	578,7	590,2/594,5	613,9/616,7	1 : 2,1	160	6,1	diese Arbeit
Eu(III)-Urin-Spezies 2	578,5	590,4/593,9	613,4/616,9	1 : 1,6	311 – 1200 <sup>d</sup>	2,8 – 0,3	diese Arbeit

<sup>a</sup> ... Wellenlänge der Lumineszenz in die angegebenen Grundzustände

<sup>b</sup> ... Verhältnis der Emissionsintensitäten der Übergänge in die  $^7F_1$ - und  $^7F_2$ -Grundzustände (berechnet über die integrierten Peakflächen)

<sup>c</sup> ... Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle des Eu<sup>3+</sup>-Ions nach Kimura et al. [174] mit einer Standardabweichung von  $\pm 0,5$

<sup>d</sup> ... variiert in Abhängigkeit vom pH-Wert (siehe Text und Abbildung 102c)

Welche der beiden Spezies tatsächlich die Eu(III)-Speziation dominiert wird demnach von der genauen Zusammensetzung des Urins abhängen und sich auf Grund geringfügiger Unterschiede verschieben (siehe Kapitel 5.2). Die zweite Spezies, die in Urinproben der Gruppe 2 dominiert, ist ein ternärer oder höherer Komplex mit Calcium und Phosphat als Hauptliganden sowie zusätzlich Carbonat und/oder Citrat.

Mittels TRLFS konnte folglich sowohl für Cm(III) als auch Eu(III) die Bildung von zwei verschiedenen Spezies im menschlichen Urin nachgewiesen werden. Beide Elemente weisen dabei in denselben Proben analoge dominante Spezies auf. So existieren die Metallionen in Urinproben der Gruppe 1 (Probe 1 – 3, 5 und 12) vorrangig als binärer Citrat-Komplex, während sie in denen der Gruppe 2 (Probe 4, 6 – 11, 13 und 14) einen ternären Komplex mit anorganischen und organischen Liganden bilden.

#### *Einfluss physikochemischer Parameter auf die Metallspeziation in natürlichen Urinproben*

Da die Lumineszenzspektren sowohl für Cm(III) als auch Eu(III) eine analoge Einteilung in zwei Gruppen zeigen, liegt die Vermutung nahe, dass ihre Speziation von (einem) bestimmten physikochemischen Parameter(n) des Urins abhängig ist. Um das zu überprüfen wurde einerseits untersucht, inwiefern diese Einteilung mit der chemischen Zusammensetzung und dem pH-Wert der Urinproben zusammenhängt, andererseits auch welchen Einfluss eine Behandlung der Urinproben hat.

Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt wurde, lassen sich die Urinproben nach ihrer prozentualen, anorganischen Zusammensetzung in verschiedene Gruppen (A – F) einteilen. Darüber hinaus wurde in

diesem Kapitel gezeigt, dass sie auch nach der Bindungsform der Metalle in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Um zu prüfen, ob die chemische Zusammensetzung der Urinproben einen Einfluss auf die dominierende Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) hat, werden beide Einteilungen miteinander verglichen. Ist sie der bestimmende Parameter, sollte in Urinproben mit ähnlicher prozentualer Komposition die gleiche Metallspezies gebildet werden. Wie in Tabelle 32 dargestellt, ist dies jedoch nicht immer der Fall. So weisen die Proben der Gruppe B zwar alle eine ähnliche Zusammensetzung auf, allerdings werden Cm(III) und Eu(III) nur in vier von ihnen (Proben 4, 6, 7, 8) in Form des ternären Komplexes und in einer (Probe 5) über Citrat gebunden. Ebenso verhält es sich mit den Urinproben der Gruppe D, bei denen die Metalle in einer (Probe 12) als Citrat-Spezies und in einer (Probe 11) als ternärer Komplex vorliegen. Demzufolge scheint die anorganische Zusammensetzung nicht ausschlaggebend dafür zu sein, welche der beiden Metallspezies in menschlichem Urin dominiert. Auch mit dem TOC-Gehalt der Proben wurde augenscheinlich keine Korrelation gefunden (Abbildung 102a).

Betrachtet man jedoch den pH-Wert der einzelnen Proben, scheint es einen Zusammenhang mit diesem Parameter zu geben (Tabelle 32). So weisen alle Urinproben, in denen die binäre Citrat-Spezies dominiert, Werte von  $\text{pH} \leq 5,7$  auf. Demgegenüber dominiert der ternäre oder höhere Komplex in Proben mit  $\text{pH} \geq 5,8$ . Beide Schwermetallionen werden also in Urinproben mit leicht saurem und solchen mit nahneutralem pH-Wert unterschiedlich komplexiert. Für das Lanthanid lässt sich der „Umschlagspunkt“ mit  $\text{pH} 5,7 - 5,8$  genau angeben. Im Falle des Actinids wurden zwar weniger Proben gemessen, von denen nur eine in diesen pH-Bereich fiel, allerdings ist auf Grund der Analogie aller bisherigen experimentellen Ergebnisse davon auszugehen, dass der für Eu(III) bestimmte „Umschlagspunkt“ ebenso für Cm(III) gültig ist. Abbildung 102b stellt den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der in natürlichem, menschlichem Urin gebildeten Metallspezies noch einmal bildlich dar.

Aus der Grafik ist darüber hinaus ersichtlich, dass die Emissionslebensdauer von Cm(III) und Eu(III) in Urin  $\text{pH} < 5,7$  relativ konstant ist, sich bei  $\text{pH} > 5,8$  jedoch mit steigendem pH-Wert kontinuierlich und nahezu linear verlängert (Abbildung 102c). Demzufolge wurden für beide Metallionen die langlebigsten Emissionen in Urinproben mit den höchsten pH-Werten gemessen. Dies zeigt, dass die bereits erwähnte große Schwankung der Lebensdauer in den einzelnen Urinproben der Gruppe 2 (*Cm(III)*- und *Eu(III)*-Urin-Spezies 2) nicht zufällig, sondern systematisch ist. Da eine Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer immer aus einer Verdrängung von mehr Wassermolekülen aus der ersten Hydrathülle der Metallionen resultiert, spricht dies klar dafür, dass mit steigendem pH-Wert durch die allmähliche Deprotonierung der beteiligten Anionen mehr Donoratome binden. Der pH-Wert des menschlichen

Tabelle 32: Zusammenhang zwischen den physikochemischen Parameter und der Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) in den Urinproben

Urinprobe	Einteilung nach anorganischer Zusammensetzung						Bindungsform		pH-Wert	
	A	B	C	D	E	F	Citrat	ternär	$\leq 5,7$	$\geq 5,8$
1	X						X		X	
2	X						X		X	
3					X		X		X	
4		X						X		X
5		X					X		X	
6		X						X		X
7		X						X		X
8		X						X		X
9			X					X		X
10						X		X		X
11				X				X		X
12				X			X		X	
13			X					X		X
14			X					X		X

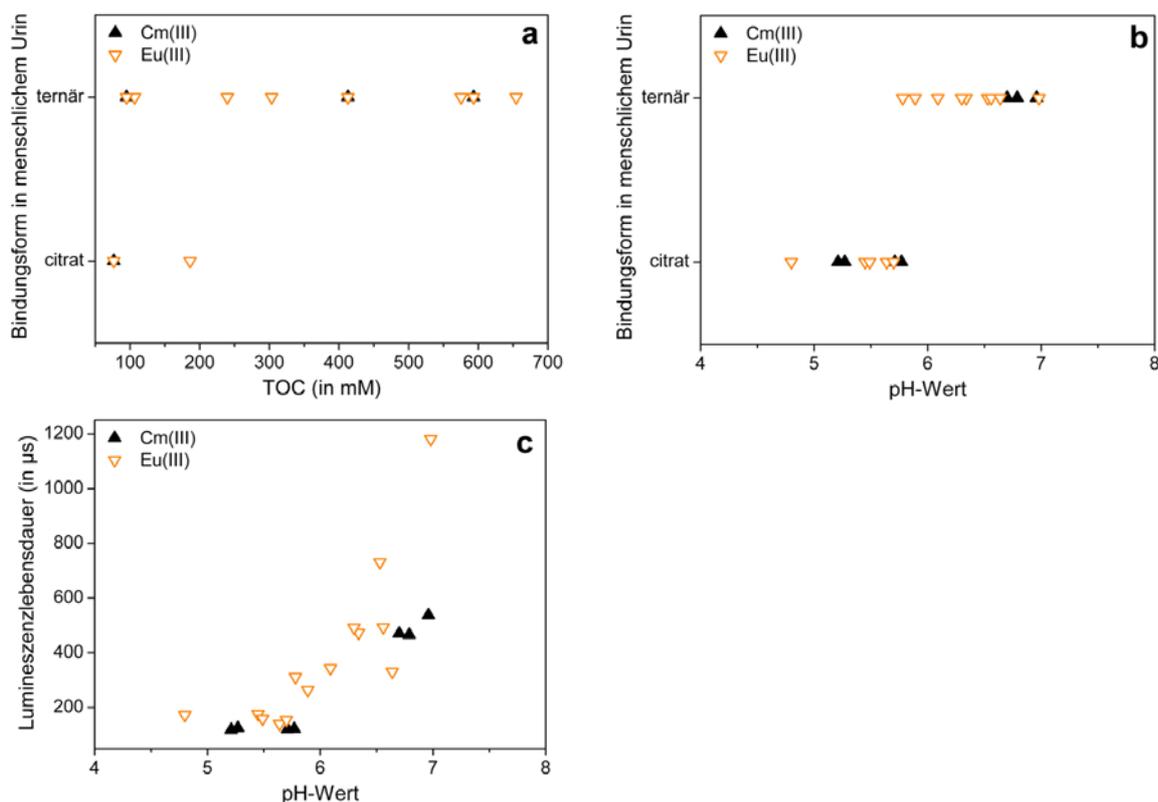


Abbildung 102: Zusammenhang zwischen dem TOC (a) bzw. dem pH-Wert (b) einer Urinprobe und der dominierenden Bindungsform sowie zwischen dem pH-Wert und der Lumineszenzlebensdauer (c)

Urins bestimmt daher nicht nur, ob Cm(III) und Eu(III) in einem binären Citrat- oder ternären Komplex gebunden werden, sondern auch die genaue Zusammensetzung und Struktur der letztgenannten Spezies. Weitere Untersuchungen dieses Komplexes sollten daher immer unter Berücksichtigung dieses Parameters durchgeführt werden.

Ob eine Behandlung des Urins die dominierende Metallspezies beeinflusst, wurde exemplarisch für Eu(III) untersucht. Dafür wurden Aliquote der Urinproben nach Zugabe der Metallionen zentrifugiert und das Emissionsspektrum des Lanthanids sowohl im Überstand als auch im resuspendierten Pellet gemessen. Ein Vergleich des Lumineszenzspektrums von Eu(III) in der unbehandelten Originalprobe mit dem in den einzelnen Fraktionen ist in Abbildung 103 beispielhaft für die Urinproben 3 und 9 dargestellt. Wie klar zu erkennen ist, bildet sich in Originalprobe 3 der die Eu(III)-CS-Spezies. Nach Zentrifugation der Probe wird im Überstand ein unverändertes Emissionsspektrum mit sehr ähnlicher Lebensdauer gemessen, während im resuspendierten Pellet kaum noch Lumineszenz detektierbar ist. Das korrespondiert mit den ICP-MS-Ergebnissen (Tabelle 33), die zeigen, dass das Lanthanid nach der Zentrifugation fast vollständig in Lösung verbleibt. Demnach ist der gebildete binäre Citrat-Komplex sehr gut wasserlöslich und wird nicht mit anderen Urinbestandteilen ausgefällt.

In Originalprobe 9 wird demgegenüber der ternäre Komplex gebildet. Nach der Zentrifugation ist im Überstand kein auswertbares Lumineszenzspektrum mehr messbar, das des resuspendierten Pellets gleicht jedoch dem der Originalprobe und weist eine ähnlich lange Lebensdauer auf. Auch das stimmt sehr gut mit den ICP-MS-Ergebnissen überein, da das Eu(III) fast vollständig im Pellet zu finden ist. Dies zeigt, dass der ternäre oder höhere Komplex schwer löslich ist und mittels Zentrifugation quantitativ ausgefällt werden kann. Demzufolge liegt er in den Originalproben nicht wie der binäre Citrat-Komplex gelöst, sondern höchstwahrscheinlich kolloidal vor. Die geringe Wasserlöslichkeit der ternären Spezies ist

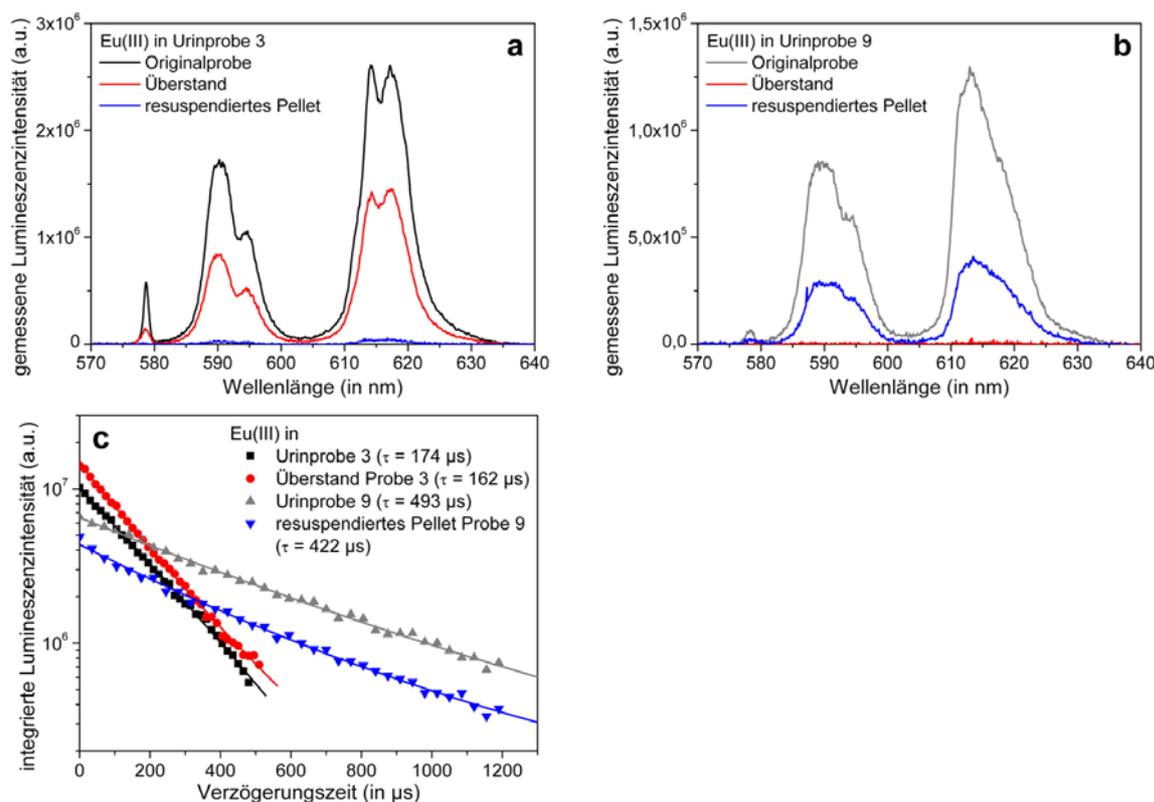


Abbildung 103: statische Emissionsspektren (a, b) sowie Lumineszenzabklingkurven (c) von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) in verschiedenen Fraktionen der Urinproben 3 und 9

dabei insbesondere durch die Komplexbildung über Phosphat zu erklären [184, 320]. Mittels TRLFS wurde die Beteiligung dieses Anions bereits zweifelsfrei bewiesen. Die IC-Ergebnisse (Tabelle 33) zeigen allerdings, dass das Phosphat im Gegensatz zum Eu(III) mittels Zentrifugation nicht vollständig ausgefällt wird, sondern der überwiegende Anteil bei beiden Urinproben im Überstand verbleibt. Dies liegt daran, dass der Ligand in vielfach höherer Konzentration vorliegt als das Metallion und daher nicht vollständig vom Lanthanid gebunden werden kann. Dennoch ist ersichtlich, dass die im Pellet befindliche Phosphatkonzentration bei Probe 9 wesentlich höher als bei Probe 3 ist. Folglich wird bei Zentrifugation der schwer löslichen ternären Spezies mehr Phosphat ausgefällt.

Werden die Urinproben erst zentrifugiert und danach mit Eu(III) versetzt, ist das im Überstand gemessene Emissionsspektrum dem in der jeweiligen Originalprobe identisch und auch die Lebensdauern stimmen sehr gut überein (Daten nicht gezeigt). Gibt man das Metallion nach der Zentrifugation zur Lösung des resuspendierten Pellets, ähneln die lumineszenzspektroskopischen Parameter dagegen vielmehr denen des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ions (Daten nicht gezeigt). Folglich verändert eine vorherige Behandlung der Urinproben im Sinne einer Zentrifugation oder Filtration die Speziation von Eu(III) im resuspendierten Pellet, nicht aber die dominierende Bindungsform im Überstand. Eine nachträgliche Zentrifugation der Urinproben hat ebenfalls keinen Einfluss auf die dominierenden Eu(III)-Komplexe, zeigt aber klar die unterschiedliche Löslichkeit der beiden Urinspezies.

Tabelle 33: Eu(III)- und Phosphatkonzentration (in M) der einzelnen Urinfraktionen

Urinprobe	Urinprobe 3			Urinprobe 9		
	Originalprobe	Überstand	Pellet	Originalprobe	Überstand	Pellet
Eu(III)	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Phosphat	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
pH	4,8	5,3	5,5	6,6	7,4	7,5

Der Einfluss einer nachträglichen Korrektur des pH-Wertes auf die dominierende Eu(III)-Spezies im menschlichen Urin wurde ebenfalls exemplarisch an ausgewählten Proben untersucht. Hierzu wurden mit Eu(III) versetzte Aliquote aller Urinproben der Serie 2 sowohl auf  $\text{pH } 5,0 \pm 0,1$  als auch  $\text{pH } 7,0 \pm 0,1$  eingestellt. Die resultierenden Emissionsspektren sind in Abbildung 104 dargestellt (Originalproben siehe Abbildung 101).

In allen Urinproben mit pH 5 wurde ein ähnliches, dem des  $\text{EuCitH}$ - oder  $\text{EuCitH}_2\text{H}^{2-}$ -Komplexes entsprechendes Lumineszenzspektrum mit einer Lebensdauer von  $149,5 \pm 6,6 \mu\text{s}$  gemessen. Demgegenüber weisen alle bei pH 7 gemessenen Emissionsspektren eine sehr starke Ähnlichkeit mit dem des ternären Komplexes und eine Lebensdauer im Bereich  $324 - 1180 \mu\text{s}$  auf. Dies belegt einerseits, dass Eu(III) in allen Urinproben bei jeweils identischem pH-Wert auf die gleiche Art und Weise gebunden wird, obwohl die dominierende Eu(III)-Spezies in den Originalproben<sup>52</sup> unterschiedlich war. Andererseits heißt dies aber auch, dass sich in den Urinproben 6 - 9 die dominante Bindungsform des Metallions durch Senkung des pH-Wertes von der ternären Spezies zum binären Citrat-Komplex und in der Probe 5 durch Erhöhung des pH-Wertes genau anders herum gewandelt hat. Vergleicht man überdies die Lumineszenzlebensdauer von Eu(III) in den unbehandelten Urinproben 6 - 9 mit der in den auf pH 7 korrigierten Proben, so resultiert in allen Fällen eine signifikante Verlängerung der Lebensdauer aus der pH-Wert-Erhöhung. Dies bestätigt ein weiteres Mal den für die ternäre Urinspezies gefundenen Zusammenhang zwischen pH-Wert und Lumineszenzlebensdauer (Abbildung 102c). Somit ist eindeutig nachgewiesen, dass der pH-Wert ausschlaggebend dafür ist, welche Metallspezies in Urinproben dominiert, und dass bei entsprechender Veränderung des pH-Wertes eine Umkomplexierung der Schwermetallionen erfolgt.

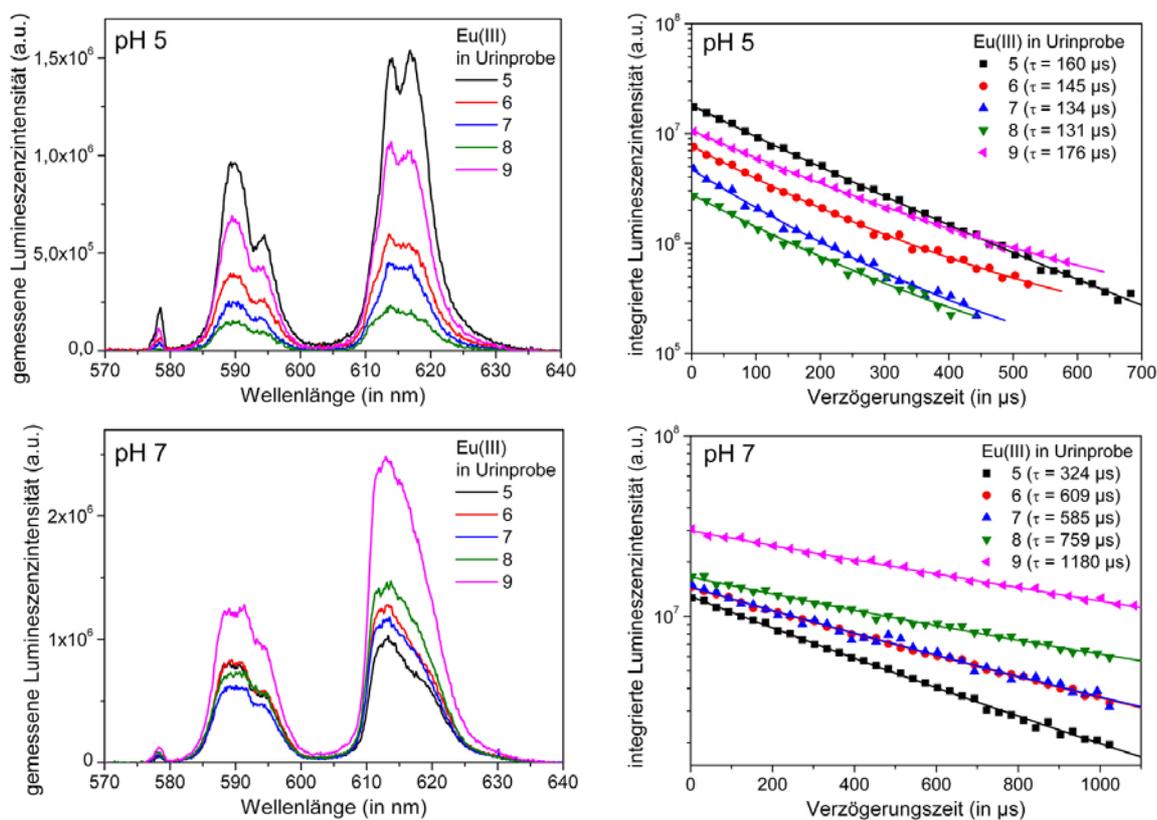


Abbildung 104: statische Emissionsspektren (links) und Lumineszenzabklingkurven (rechts) von  $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Eu(III) in Urinproben der Serie 2, die auf pH 5 (oben) bzw. pH 7 (unten) eingestellt wurden

<sup>52</sup> Ohne pH-Korrektur wird in Probe 5 (pH 5,70) der binäre Citrat-Komplex gebildet, in den Proben 6 - 9 (pH 5,8 - 6,6) die ternäre oder höhere Spezies.

Die Untersuchungen zum Einfluss verschiedener physikochemischer Parameter auf die Cm(III)- und Eu(III)-Speziation in menschlichen Urinproben zeigen zusammenfassend, dass diese in erster Linie vom pH-Wert des Urins abhängen. So liegen beide Elemente in leicht sauren Urinproben vorrangig als binäre(r) Citrat-Komplex(e) vor, während bei naheutralem pH-Wert die ternäre oder höhere Spezies gebildet wird. Eine deutliche Erhöhung bzw. Senkung über bzw. unter pH 6 führt demnach zur Umkomplexierung und Veränderung der dominanten Spezies. Eine vor- oder nachherige Behandlung der Urinproben verändert die dominierende Metallspezies dagegen nur, wenn sie eine signifikante Änderung der chemischen Zusammensetzung (Citratgehalt) oder des pH-Wertes hervorruft.

Demgegenüber ergab sich für die anorganische Zusammensetzung der Urinproben in der vorliegenden Arbeit kein direkter Zusammenhang mit der gebildeten Metallspezies. Dennoch ist anzumerken, dass dies nur für unveränderte Proben gesunder Probanden gilt. Wird die chemische Zusammensetzung des Urins dahingehend beeinflusst, dass bestimmte Komponenten (z. B. Citrat oder Phosphat) vermindert oder entfernt werden bzw. auf Grund von Krankheit andere hinzukommen (z. B. Proteine), kann das signifikante Auswirkungen auf die chemische Bindungsform der Metallionen zur Folge haben (siehe Kapitel 5.2).

---

## 5 Diskussion

Die vorgestellten Untersuchungen zur Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit verschiedenen organischen und anorganischen Liganden sowie in natürlichen menschlichen Urinproben führten zur erstmaligen lumineszenzspektroskopischen Identifizierung und Charakterisierung zahlreicher Komplexe beider Elemente. Für die Spezies mit organischen Modellliganden wurden neben den lumineszenzspektroskopischen Parametern auch die Komplexstabilitätskonstanten ermittelt. Im folgenden Kapitel werden die Eigenschaften und Kenngrößen aller beschriebenen Modellkomplexe sowohl in Hinblick auf die Liganden als auch auf die Metallionen und die An(III)-Ln(III)-Analogchemie diskutiert. Da ein Vergleich mit anderen trivalenten Actiniden und Lanthaniden auf Grund der zum Großteil spärlichen Datenlage (siehe Kapitel 3 und 4) nur bedingt möglich ist, werden die erhaltenen Ergebnisse auch mit Literaturdaten von Actiniden höherer Wertigkeit verglichen und somit auch der Einfluss des Oxidationszustands auf die Komplexstabilität diskutiert. Des Weiteren wird zusammenfassend noch einmal genauer auf die Relevanz der einzelnen Modellliganden für die Bindung von Cm(III) und Eu(III) in Modellurin und natürlichen menschlichen Urinproben näher eingegangen.

Darüber hinaus wird die Speziation von Eu(III) in synthetischem und menschlichem Urin mittels thermodynamischer Modellierung berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Dies soll zeigen, inwiefern sich letztgenannte auf Grundlage der derzeitigen Datenbasis simulieren bzw. vorherberechnen lassen. Alle vorgestellten Ergebnisse werden dann noch einmal zusammenfassend mit Literaturdaten zur Speziation anderer Actinide in simulierten und originalen Körperflüssigkeiten verglichen. Abschließend wird ein Ausblick auf die noch offenen Fragen und möglichen Lösungsansätze gegeben sowie auf noch fehlende, weiterführende Untersuchungen eingegangen.

### 5.1 Vergleich der Komplexbildungseigenschaften von Curium(III) und Europium(III)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für beide Elemente eine Vielzahl unterschiedlicher Komplexe an Hand ihrer lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften charakterisiert und zum Großteil identifiziert. Die Emissionsspektren aller ermittelten Spezies sind in Abbildung 105 zusammengefasst. Wie zu sehen ist, unterscheiden sich die Spektren der einzelnen Cm(III)-Komplexe einerseits deutlich voneinander, andererseits weisen sie im Vergleich zum Cm<sup>3+</sup>-Aqua-Ion gemeinsame Merkmale auf. Ebenso verhält es sich mit den Lumineszenzspektren der Eu(III)-Komplexe im Vergleich zum Eu<sup>3+</sup>-Aqua-Ion.

Das Lumineszenzmaximum aller Cm(III)-Komplexe ist gegenüber dem des Aqua-Ions immer zu höherer Wellenlänge verschoben. Die geringste Verschiebung liegt bei knapp 4 nm und die größte bei etwa 11 nm. Da die Wellenlänge indirekt proportional zur Energie ist (siehe Kapitel 2.3.2, Gl. (21)), resultiert diese bathochrome Verschiebung aus einer Energieabnahme des emittierten Lichts. Demzufolge wird das <sup>6</sup>D<sub>7/2</sub>-Niveau des Cm<sup>3+</sup>-Ions durch die Komplexbildung unabhängig von der Art des Liganden immer abgesenkt. Eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge, die einer Anhebung des <sup>6</sup>D<sub>7/2</sub>-Niveaus entspräche, wurde bei keinem der beschriebenen Cm(III)-Komplexe beobachtet und ist auch in der Literatur nicht bekannt. Darüber hinaus kommt es im Gegensatz zum Lanthanid auf Grund der Entartung des Grundzustands zu keiner Aufspaltung der Emissionsbande. Schultern oder das Vorhandensein mehrerer Einzelpeaks im Lumineszenzspektrum sprechen daher immer für das Vorliegen einer Mischung aus verschiedenen Cm(III)-Spezies. Werden nacheinander mehrere gleichartige Liganden gebunden, fällt die bathochrome Verschiebung des Lumineszenzmaximums mit jedem weiteren Molekül immer größer aus. Folglich weist der CmCitH-Komplex mit 597,0 nm eine niedrigere Emissionswellenlänge auf als der Cm(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup>-Komplex mit 604,0 nm.

Bei Eu(III) ist in Folge der Komplexbildung keine Verschiebung der Lumineszenzwellenlänge zu beobachten. Stattdessen tritt die Emission des <sup>7</sup>F<sub>1</sub>- bzw. <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergangs in allen Eu(III)-Komplexen wie beim

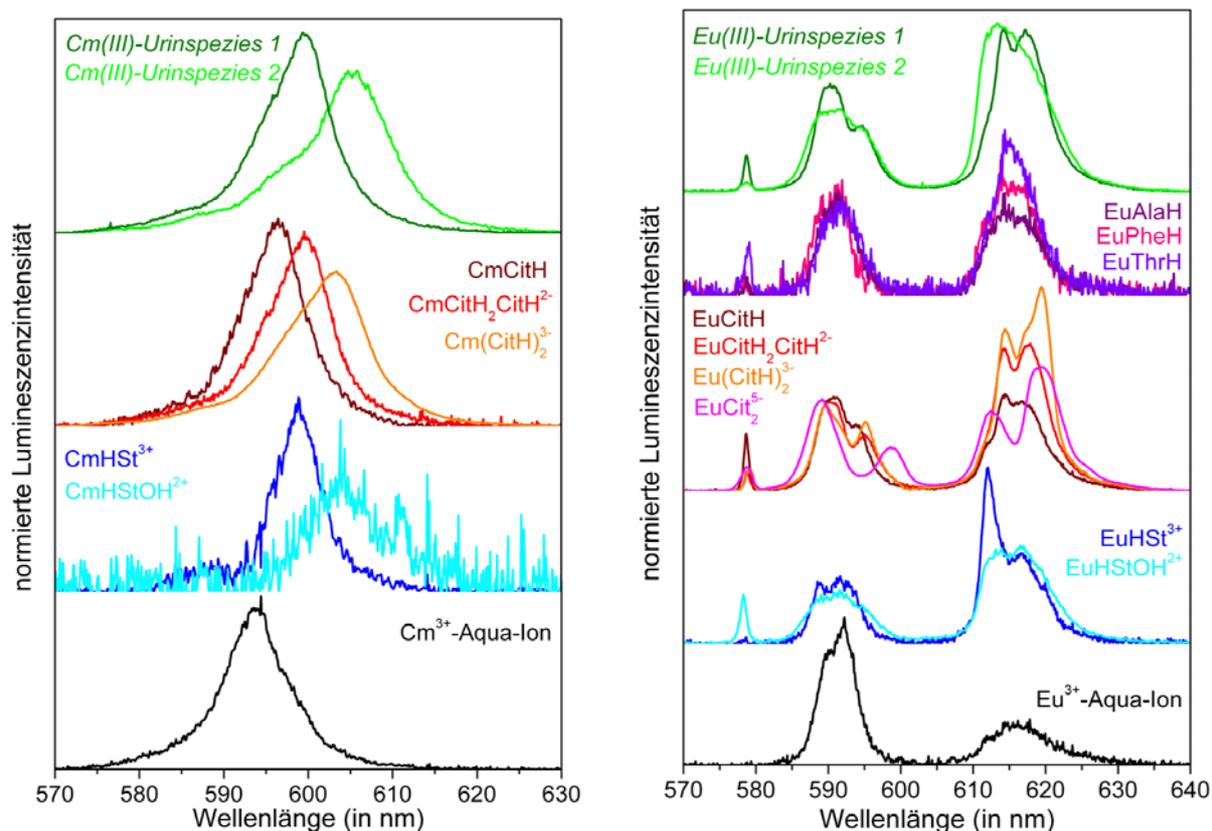


Abbildung 105: Zusammenfassung der in dieser Arbeit charakterisierten Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe

Aqua-Ion unverändert im Bereich 585 – 600 bzw. 600 – 630 nm auf. Allerdings ist bei der Komplexbildung immer eine signifikante Erhöhung der Lumineszenzintensität des *hypersensitiven*  ${}^7F_2$ -Übergangs einhergehend mit einer Verringerung oder gar Inversion des Intensitätsverhältnisses (integrierte Peakflächen des  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Übergangs) zu beobachten. Auch die Aufspaltung und Feinstruktur der  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Banden sind stark vom Liganden abhängig. Bei der Mehrzahl der Eu(III)-Komplexe sind beide Lumineszenzbanden in bis zu drei Einzelpeaks aufgespalten, bei einigen Spezies jedoch nur die *hypersensitive*  ${}^7F_2$ -Bande. Im Falle des  ${}^7F_1$ -Niveaus entspricht dies der maximal möglichen Aufspaltung, im Falle des  ${}^7F_2$ -Zustands ist dagegen eine Aufspaltung in bis zu fünf Stark-Niveaus möglich (siehe Kapitel 2.3.2). Dies bedeutet, dass die Komplexbildung des Lanthanids nicht wie beim Actinid zur Anhebung oder Absenkung des angeregten Niveaus führt, sondern dass das jeweilige Ligandenfeld die energetische Aufspaltung der einzelnen Grundzustände verändert. Das trifft jedoch nicht auf das  ${}^7F_0$ -Niveau zu, da dieses entartet ist und daher nicht weiter aufgespalten werden kann (siehe Kapitel 2.3.2). Die durch das Ligandenfeld verursachte Aufspaltung der einzelnen Grundzustände korreliert zudem mit der Symmetrie eines Komplexes. Folglich kann aus den gemessenen Lumineszenzspektren geschlossen werden, dass alle Eu(III)-Komplexe eine niedrigere Symmetrie aufweisen als das  $\text{Eu}^{3+}$ -Aqua-Ion. Auch die Lumineszenzintensität des  ${}^7F_0$ -Übergangs ist symmetrieabhängig und umso größer, je stärker die Kugelsymmetrie des Aqua-Ions verzerrt wird. So ist diese Emissionswellenlänge im Spektrum der  $\text{EuHSt}^{3+}$ -Spezies nicht vorhanden, während sie im Spektrum des  $\text{EuCitH}$ -Komplexes sehr intensiv auftritt. Demzufolge ordnet sich Harnstoff zwischen den verbliebenen Wassermolekülen ein und stört die sphärische Symmetrie kaum, während Citrat zu einer deutlichen Verzerrung der Symmetrie führt. Wird ein zweites Citrat gebunden, relativiert sich die Verzerrung, was an der deutlichen Intensitätsabnahme der  ${}^7F_0$ -Bande im  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplex zu erkennen ist. Diese spricht dafür, dass sich die beiden Ligandmoleküle möglichst weit voneinander entfernt und die verbliebenen Wassermoleküle möglichst gleichmäßig dazwischen anordnen, sodass die Symmetriestörung durch den zweiten gleichartigen Liganden wieder verringert wird.

Im Gegensatz zu den Parametern der statischen Emissionsspektren ist der Einfluss der Komplexierung auf die Lumineszenzlebensdauer beider Metallionen gleich. So ist die Lebensdauer der einzelnen Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe immer länger als die des jeweiligen Aqua-Ions. Kürzere Emissionslebensdauern als die des Aqua-Komplexes sind für Cm(III) nicht bekannt und für Eu(III) nur im Falle der Hydroxide<sup>53</sup> (siehe Kapitel 3.1) publiziert. Da dieser Parameter indirekt proportional zur Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre des Metallions ist (siehe Kapitel 2.3.2, Gl. (28) und (29) [174]), bewirkt eine Verdrängung dieser Moleküle durch komplexierende Liganden folglich immer eine Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer. Somit lassen sich aus der Lebensdauer Aussagen zur Anzahl der bindenden Donoratome und unter Berücksichtigung der Art der Bindung (mono- oder polydentat) auch die Anzahl der Ligandmoleküle ableiten. Dabei ist allerdings ist zu beachten, dass in einigen Fällen aus sterischen Gründen mehr Wassermoleküle verdrängt werden können, als Ligandatome an das Metallion binden (siehe Kapitel 3.2).

Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Komplexen handelt es sich um *inner-sphere*-Komplexe. Die Bildung von *outer-sphere*-Komplexen oder die Elimination von Wassermolekülen aus der ersten Hydrathülle ohne die Bindung eines Liganden ist dagegen aus folgenden Gründen unwahrscheinlich. Im ersten Fall der Bildung von *outer-sphere*-Komplexen würde sich die Lumineszenzlebensdauer der Metallionen nicht ändern, da die Liganden in diesen Komplexen erst in einer äußeren Koordinationssphäre gebunden würden und die erste Hydrathülle der M<sup>3+</sup>-Ionen unverändert bliebe. Der zweite Fall einer Elimination von Wassermolekülen aus der ersten Koordinationssphäre des Metallions ohne die Bindung eines Liganden (z. B. zur Hydratation einer stark überschüssigen Anzahl an Ligandmolekülen) würde zwar zu einer Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer führen, nicht aber zur Veränderung des statischen Emissionsspektrums, weil die unmittelbare chemische Umgebung der M<sup>3+</sup>-Ionen gleich bliebe. Folglich resultiert eine Änderung der fluoreszenzspektroskopischen Parameter sowohl des statischen als auch des zeitaufgelösten Lumineszenzspektrums nur aus der Bildung von *inner-sphere*-Komplexen. Alle in dieser Arbeit untersuchten Liganden treten daher in direkte, ionische Wechselwirkung zu den Metallionen und werden primär in der ersten Koordinationssphäre gebunden.

Ein Vergleich der Stärke der Komplexierungsreaktion bzw. der Stabilität der einzelnen Komplexspezies ist nur über die thermodynamische Komplexbildungskonstante möglich. Da in der Bruttobildungskonstante  $\log \beta$  auch der/die pK<sub>s</sub>-Wert(e) des/der Liganden Berücksichtigung finden (siehe Kapitel 2.3.1, Gl. (17)), ist ein direkter Vergleich verschiedener Komplexe nur an Hand der  $\log K$ -Werte, die die direkte Reaktion des Metallions mit der tatsächlich komplexierenden Ligandspezies beschreiben (siehe Kapitel 2.3.1, Gl. (14)), möglich. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Stabilitätskonstanten der organischen Modellkomplexe von Cm(III) und Eu(III) sind in Tabelle 34 zusammengefasst. Zum Vergleich sind in Tabelle 35 Referenzwerte für die Komplexierung des Actinids und des Lanthanids mit anderen organischen Modellliganden aufgelistet.

Vergleicht man die Stabilitätskonstanten, fällt auf, dass sie für analoge Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe mit gleichem Liganden sehr ähnlich sind. Zwar sind die Konstanten mit Eu(III) meist geringfügig größer als die mit Cm(III), allerdings liegt die Differenz der Werte immer innerhalb des Fehlerbereichs der jeweiligen Komplexbildungskonstanten. Daher kann nicht von einer eindeutigen Tendenz gesprochen werden und die Stabilitätskonstanten analoger Komplexe sind als nahezu identisch zu bezeichnen. Demnach ist nicht nur die Stöchiometrie und Zusammensetzung der Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe mit den untersuchten Modellliganden sondern auch ihre Stärke gleich. Im Hinblick auf die An(III)-Ln(III)-Analogchemie bedeutet dies, dass sich beide Elemente tatsächlich chemisch gleich verhalten und Eu(III) in allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen mit organischen Modellliganden ein sehr gutes Analogon für Cm(III) ist.

---

<sup>53</sup> Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, ist sich die Literatur bezüglich der Lumineszenzlebensdauer der Eu(III)-Hydroxide jedoch nicht einig. Daher wurden auch Lebensdauern publiziert, die länger sind als die es Eu<sup>3+</sup>-Aqua-Ions [321].

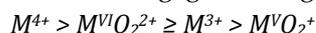
Tabelle 34: Zusammenfassung und Vergleich der in dieser Arbeit mittels TRLFS bestimmten Komplexstabilitätskonstanten von Cm(III) und Eu(III) mit organischen Modellliganden bei I = 0,1 M (NaClO<sub>4</sub>) und T = 24 °C

Komplexspezies	log K <sub>Cm(III)</sub>	log K <sub>Eu(III)</sub>
MHSt <sup>3+</sup>	-0,7 ± 0,1	-0,5 ± 0,1
MHStOH <sup>2+</sup>	-	-7,6 ± 0,3*
MCitH	7,4 ± 0,2	7,5 ± 0,2
MCitH <sub>2</sub> CitH <sup>2-</sup>	11,0 ± 0,3	10,8 ± 0,5
M(CitH) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	11,3 ± 0,7	11,4 ± 0,4
MCit <sub>2</sub> <sup>5-</sup>	-	21,0 ± 0,2
MAlaH <sup>3+</sup>	-	1,0 ± 0,2
MPheH <sup>3+</sup>	-	1,3 ± 0,1
MThrH <sup>3+</sup>	-	1,0 ± 0,2

\* ... log β-Wert

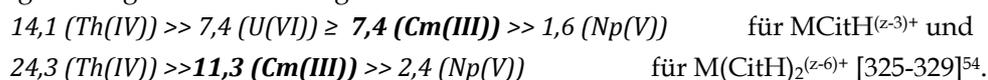
Dies bestätigt sich auch in Literaturdaten zu Cm(III)- und Eu(III)-Komplexen mit anderen, biologisch relevanten organischen Modellliganden (Tabelle 35). So sind für analoge Komplexe aller aufgeführten Modellliganden innerhalb der Fehlergrenzen sehr ähnliche Bildungskonstanten publiziert. Zwar sind in Abhängigkeit vom Liganden einmal die Werte des Actinids und manchmal die des Lanthanids geringfügig größer, allerdings ist keine eindeutige Tendenz feststellbar, ob nun Cm(III) oder Eu(III) stärkere Komplexe bildet. Darüber hinaus kann auch mit der Anzahl der Ligandmoleküle variieren, welches der beiden Elemente den stärkeren Komplex bildet. So ist bei Oxalat (Ox) als Ligand die publizierte Bildungskonstante des 1 : 1-Komplexes für das Actinid größer als für das Lanthanid, während es sich beim 1 : 2-Komplex genau andersherum verhält [322]. Auch wenn man andere An(III) und Ln(III) in den Vergleich mit einbezieht (Tabelle 36), ergibt sich kein klarer Trend, welche Elementreihe die stabileren Komplexe bildet. So betragen z. B. die Stabilitätskonstanten für die 1 : 1-Komplexe mit einfachen organischen Säuren bei variabler Ionenstärke  $1,7 < \log K < 2,2$  für Acetat (Ac),  $7,2 < \log K < 8,0$  für Citrat (CitH),  $2,4 < \log K < 2,7$  für Lactat (Lac) und  $4,8 < \log K < 5,3$  für Ox als Liganden (vergleiche Kapitel 3.3.1, Tabelle 14 sowie Tabelle 35 und Tabelle 36). Entsprechend der An(III)-Ln(III)-Analogchemie zeigen folglich alle diese Elemente gleiches chemisches Verhalten und bilden Komplexe analoger Zusammensetzung und Stärke.

Vergleicht man dagegen die Komplexstärke von Cm(III) und Eu(III) mit der von höherwertigen Actiniden, sind durchaus Unterschiede erkennbar (Tabelle 36). So weisen Th<sup>4+</sup> und Np<sup>4+</sup> mit allen vorgenannten Liganden immer die größten Komplexbildungskonstanten auf. Im Gegensatz dazu sind die für Np<sup>VO<sub>2</sub><sup>+</sup></sup>-Komplexe publizierten Werte immer die niedrigsten. Beim Vergleich von An(III) und Ln(III) mit U<sup>VO<sub>2</sub><sup>2+</sup></sup> ergeben sich größtenteils sehr ähnliche Stabilitätskonstanten, vereinzelt werden für letztgenanntes auch etwas höhere Werte angegeben. Folglich nimmt die Komplexstabilität in der Reihenfolge



ab. Ursächlich hierfür ist die abnehmende Ladungsdichte der entsprechenden unkomplexierten Form (Actinid- oder Actinyl-Ion) [72, 146]. Demzufolge entspricht diese Reihenfolge auch der der Hydrolysestärke von Actiniden unterschiedlicher Wertigkeit [28, 146] sowie der Stärke ihrer Komplexbildung mit anderen Liganden [73, 114, 188, 310, 323, 324].

Im Falle des CitH reihen sich die in der vorliegenden Arbeit für Cm(III) und Eu(III) bestimmten Bildungskonstanten log K sehr gut in diese Abfolge ein:



<sup>54</sup> Die Ladung der Komplexe ergibt sich aus der Ladung des entsprechenden Actinid- oder Actinylions (z) und der Ladung des CitH<sup>3-</sup>-Liganden.

Tabelle 35: Zusammenfassung und Vergleich der Stabilitätskonstanten von Cm(III) und Eu(III) mit anderen, biologisch relevanten organischen Modellliganden bei T = 20 – 25 °C

Komplexspezies <sup>a</sup>	Methode	Ionenstärke <sup>b,c</sup>	log K <sub>Cm(III)</sub>	log K <sub>Eu(III)</sub>	Referenz
MAc <sup>2+</sup>	TRLFS	0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )		2,2 ± 0,2	[306]
	Potentiometrie	0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )		1,9 ± 0,1	[330]
		1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		2,0 ± 0,1	[311]
		0 M		1,8 ± 0,3	[307]
	Extraktion	0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,1 ± 0,1		[331]
		2,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1	[332]
MAc <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ionenaustausch	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,4		[333]
	Potentiometrie	0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )		3,2 ± 0,1	[330]
		1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		3,4 ± 0,1	[311]
	Spektrophotometrie	0 M		4,3 ± 0,3	[307]
	Extraktion	0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	3,1 ± 0,1		[331]
	Ionenaustausch	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	3,2		[333]
MAc <sub>3</sub>	Potentiometrie	0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )		3,8 ± 0,3	[330]
		1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		4,0 ± 0,1	[311]
	Spektrophotometrie	0 M		5,5 ± 0,3	[307]
	Ionenaustausch	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,5		[333]
MAMP	Extraktion	0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )		4,5	[308]
	Potentiometrie	0,1 M (KNO <sub>3</sub> )		4,7 ± 0,1	[334]
MATP-	TRLFS	0,15 M (NaClO <sub>4</sub> )	8,2 ± 0,2		[335]
	Extraktion	0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )		6,3	[308]
MBSA	Mikrokalorimetrie	0,1 M (NaCl)		8,5	[336]
MHSA	Radioaktivitätsmessung	?		6,3 ± 0,1	[108]
MLac <sup>2+</sup>	Potentiometrie	2,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		2,5	[337]
	Extraktion	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		2,4 ± 0,2	[309, 310]
	Elektrophorese	1,5 M (KCl)	2,6	2,6	[338]
MLac <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Potentiometrie	2,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		4,6	[337]
	Extraktion	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		4,3 ± 0,7	[309, 310]
	Elektrophorese	1,5 M (KCl)	4,3	4,2	[338]
MLac <sub>3</sub>	Potentiometrie	2,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		5,9	[337]
	Extraktion	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		5,8 ± 0,7	[309, 310]
MMal <sup>+</sup>	Potentiometrie	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		4,3 ± 0,1	[311]
MMal <sub>2</sub>	Potentiometrie	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		7,3 ± 0,1	[311]
MMal <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Potentiometrie	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		9,2 ± 0,1	[311]
MOx <sup>+</sup>	TRLFS	6,6 M (NaClO <sub>4</sub> )	5,3 ± 0,1	5,0 ± 0,1	[322]
	Spektrophotometrie	0 M		5,7 ± 0,1	[307]
	Extraktion	0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,8 ± 0,1		[339]
MOx <sub>2</sub> <sup>-</sup>	TRLFS	6,6 M (NaClO <sub>4</sub> )	8,6 ± 0,1	8,9 ± 0,1	[322]
	Spektrophotometrie	0 M		8,8 ± 0,1	[307]
	Extraktion	0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	8,6 ± 0,1		[339]
MOx <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Spektrophotometrie	0 M		12,5 ± 0,3	[307]
MTf	LFER <sup>d</sup>	?	6,5 ± 0,8		[64]
	Spektrophotometrie	0,1 M (HEPES)		8,4 ± 0,1	[340]
M <sub>2</sub> Tf	Spektrophotometrie	0,1 M (HEPES)		14,5 ± 0,4	[340]

<sup>a</sup> ... Ac = Acetat, AMP = Adenosin-5'-monophosphat, ATP = Adenosin-5'-triphosphat, BSA = Rinderserumalbumin, HSA = Humanserumalbumin, Lac = Lactat, Mal = Malat, Ox = Oxalat, Tf = Transferrin

<sup>b</sup> ... Angabe des Mediums in Klammern

<sup>c</sup> ... bei I = 0 M stammt der Referenzwert aus einer thermodynamischen Datenbank oder einem Sammelwerk

<sup>d</sup> ... Schätzung mit Hilfe des Linear Free Energy Relationship-Modells

Tabelle 36: Zusammenfassung und Vergleich der Stabilitätskonstanten anderer Actinide und Lanthanide mit biologisch relevanten organischen Modellliganden bei T = 20 – 25 °C

Komplexspezies <sup>a</sup>	Metal	Methode	Ionenstärke	log K	Referenz
MAc	Am(III)	Extraktion	0,3 M (NaCl)	1,7 ± 0,1	[324]
			1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,3	[333]
	Th(IV) Np(V)	Ionenaustausch	0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,0 ± 0,1	[330]
			Extraktion	0,3 M (NaCl)	3,7 ± 0,1
		Extraktion	0,15 M (NaClO <sub>4</sub> )	1,0 ± 0,1	[341]
			0,3 M (NaCl)	1,1 ± 0,1	[324]
MAc <sub>2</sub>	Am(III)	Ionenaustausch	0,3 M (NaCl)	2,6 ± 0,2	[324]
			0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	3,3 ± 0,2	[330]
	Th(IV) U(VI)	Extraktion	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	3,8	[333]
			0,3 M (NaCl)	7,5 ± 0,1	[324]
MAc <sub>3</sub>	Am(III)	Ionenaustausch	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,4 ± 0,1	[342]
			0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	3,9 ± 0,3	[330]
			1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,8	[333]
MAMP	Nd(III) Np(V)	Extraktion	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	6,4 ± 0,1	[342]
			0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,1	[308]
MATP	Nd(III) Gd(III)	Extraktion	0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,5 ± 0,1	[343]
			0,15 M (NaCl)	6,2	[308]
	Np(V) U(VI)	Potentiometrie	0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	6,3 ± 0,1	[344]
			0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	3,5 ± 0,1	[343]
MBSA/MHSA	Nd(III) Gd(III) U(VI)	TRLFS	0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	7,4 ± 0,4	[335]
			0,1 M (NaCl)	11,8	[336]
			0,1 M (NaCl)	6,8	[336]
MLac	Gd(III) Am(III)	Potentiometrie	0,1 (NaCl)	13,0	[110]
			1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,6 ± 0,1	[345]
	Th(IV) Np(V) U(VI)	Extraktion	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,4 ± 0,2	[309, 310]
			1,0 M	2,7 ± 0,1	[345]
		Extraktion	0,3 M (NaCl)	6,9 ± 0,1	[324]
			1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,2 ± 0,1	[310]
		Extraktion	0,3 M (NaCl)	1,8 ± 0,1	[324]
			0,3 M (NaCl)	2,6 ± 0,1	[324]
		Extraktion	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,7 ± 0,1	[310]
			Spektrophotometrie	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,4 ± 0,1
MLac <sub>2</sub>	Gd(III) Am(III)	Potentiometrie	1,0 M	4,4 ± 0,1	[345]
			1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,3 ± 0,7	[309, 310]
	Th(IV) U(VI)	Extraktion	1,0 M	4,9 ± 0,1	[345]
			0,3 M (NaCl)	7,1 ± 0,1	[324]
		Extraktion	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	7,8 ± 0,1	[310]
			1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,5 ± 0,1	[310]
MLac <sub>3</sub>	Am(III) Th(IV) U(VI)	Extraktion	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,5 ± 0,3	[342]
			1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	5,4 ± 0,5	[309, 310]
			1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	10,5 ± 0,1	[310]
MOx	Gd(III) Am(III) Np(V) U(VI)	Extraktion	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	5,6 ± 0,1	[310]
			1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	6,4 ± 0,2	[342]
			0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,7 ± 0,4	[346]
			0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,8 ± 0,2	[339]
MOx <sub>2</sub>	Am(III) U(VI)	Extraktion	0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	3,4 ± 0,1	[341]
			1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	4,6 ± 0,2	[342]
			0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	8,6 ± 0,2	[339, 346]
MTf	Nd(III) Gd(III) Am(III) U(VI)	Spektrophotometrie	1,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	8,7 ± 0,4	[342]
			0,01 M (HEPES)	7,1 ± 0,2	[64]
			0,1 M (HEPES)	8,0 ± 0,2	[347]
			LFER <sup>b</sup>	6,3 ± 0,7	[64]
M <sub>2</sub> Tf	Nd(III) Gd(III)	Spektrophotometrie	0,1 M (NaCl)	12,4	[110]
			0,01 M (HEPES)	11,1 ± 0,5	[64]
		Spektrophotometrie	0,1 M (HEPES)	13,9 ± 0,3	[347]

<sup>a</sup> ... Ligandenbezeichnung wie Tabelle 35, jedoch ohne Angabe der Ladung der entsprechenden Komplexe<sup>b</sup> ... Schätzung mit Hilfe des Linear-Free-Energy-Relationship-Modells

Vergleicht man die Bildungskonstanten der publizierten organischen Modellkomplexe mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten, wird ersichtlich, dass HSt der mit Abstand schwächste Ligand ist. Die Eu(III)-Komplexe mit zwitterionischen AS sind geringfügig schwächer als die 1 : 1-Komplexe des Lanthanids mit Ac oder Lac. Demgegenüber ist Citrat der stärkste organische Modellligand und bildet von allen einfachen organischen Säuren die stabilsten Komplexe. Vergleichbare bis etwas höhere Stabilitätskonstanten werden nur mit komplexeren Bioliganden, wie z.B. Adenosin-5'-triphosphat (ATP), Serumalbumin (HSA/BSA) oder Transferrin (Tf), erreicht (Tabelle 36). In Bezug auf die Stärke der Komplexbildung ergibt sich somit die Reihenfolge:



Da An(III) und Ln(III) harte Säuren sind [59], binden sie bevorzugt an sauerstoffreiche Moleküle und bilden daher besonders starke Komplexe mit Liganden, die Carboxyl- und Phosphat-Gruppen enthalten. Dies erklärt auf der einen Seite die hohe Stabilität von Komplexen mit organischen Säuren und den komplexeren Bioliganden ATP, HSA/BSA und Tf. Auf der anderen Seite ist auf Grund dessen auch zu erwarten, dass die Bildungskonstanten dieser Komplexe proportional zu den  $pK_s$ -Werten der funktionellen Gruppen des jeweiligen Liganden sind [27, 188, 323, 342, 348]. Wird die Komplexbildung von Eu(III) mit den vorgenannten Liganden (außer HSA/BSA und Tf) betrachtet, ergibt sich tatsächlich ein linearer Zusammenhang zwischen der Summe der  $pK_s$ -Werte eines Liganden und der entsprechenden Komplexstabilitätskonstante<sup>55</sup> (Abbildung 106). Sowohl bei den 1 : 1- als auch den 1 : 2-Spezies liegen die Bildungskonstanten jeweils auf einer Geraden, lediglich mit Ox werden auf Grund des Ringschlusses etwas stabilere Komplexe gebildet. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Komplexstabilitätskonstanten für HSt, AlaH, PheH, ThrH und CitH Liganden reihen sich wiederum sehr gut in diese lineare Beziehung ein.

Um Aussagen bezüglich der tatsächlichen Relevanz organischer Substanzen für die Komplexbildung dreiwertiger Actinide und Lanthanide in Biofluiden treffen zu können, müssen auch Komplexe mit biologisch relevanten anorganischen Liganden in Betracht gezogen werden. In Tabelle 37 sind die entsprechenden Referenzwerte für Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass auch hier die stabilsten Komplexe mit sauerstoffhaltigen Anionen (Carbonat und Phosphat) gebildet werden. Vergleicht man die Bildungskonstanten der in dieser Arbeit bestimmten organischen Komplexe mit den Referenzwerten anorganischer Spezies, so ergibt sich folgende Tendenz der Bindungsstärke:

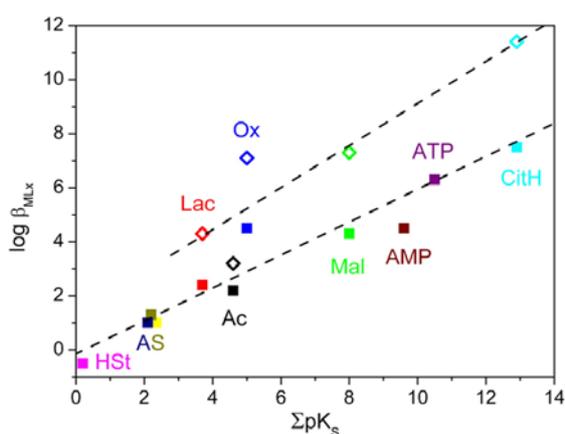
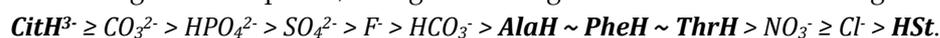


Abbildung 106: Zusammenhang zwischen den  $pK_s$ -Werten organischer Liganden und den Stabilitätskonstanten ihrer Eu(III)-Komplexe (■ 1 : 1-Komplex, ◇ 1 : 2-Komplex) bei  $I = 0,1 \text{ M}$  und  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$

<sup>55</sup> Hierzu wurden die in der Literatur für  $I = 0 \text{ M}$  angegebenen  $pK_s$ -Werte von Ac, Lac, Mal und Ox [321] sowie die  $\log K$ -Werte ihrer Komplexe mit Eu(III) [152] auf  $I = 0,1 \text{ M}$  umgerechnet (siehe Kapitel 6.5). Dabei wurde die Deprotonierung aller Carboxyl-Gruppen berücksichtigt, nicht aber die eventuell im Ligandmolekül enthaltener Hydroxyl-Gruppen.

Tabelle 37: Zusammenfassung und Vergleich der Stabilitätskonstanten von Cm(III) und Eu(III) mit anorganischen Modellliganden bei T = 20 – 25 °C

Komplexspezies	Methode	Parameter	log K <sub>Cm(III)</sub>	log K <sub>Eu(III)</sub>	Referenz
MCl <sup>2+</sup>	a	I = 0 M	0,2 ± 0,1		[312, 349, 350]
	Ionenaustausch, Extraktion	I = 1,0 M		0,1 ± 0,1	[182, 313, 351]
MCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	a	I = 0 M	-0,7 ± 0,1		[349, 350]
	Ionenaustausch	I = 1,0 M		-0,7 ± 0,1	[182]
MHCO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	Potentiometrie	I = 0 M	1,9 ± 0,2	2,5 ± 0,1	[185]
	TRLFS	I = 1,0 M (NaCl)			[180, 349]
MCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	a	I = 0 M	8,1 ± 0,1	8,1 ± 0,2	[180, 188, 349]
	Potentiometrie	I = 0 M		7,5 ± 0,1	[185]
	TRLFS	I = 0,1 M (NaClO <sub>4</sub> )	6,7 ± 0,1	6,6 ± 0,1	[183, 352]
M(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	a	I = 0 M	13,0 ± 0,2	12,1 ± 0,3	[180, 188, 349, 352]
M(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	a	I = 0 M	15,3 ± 0,2	14,1	[180, 199, 349]
MF <sup>2+</sup>	a	I = 0 M		3,8	[188]
	TRLFS	I = 0 M	3,4 ± 0,1		[353]
	Extraktion	I = 0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	3,3		[349, 354]
	a	I = 0 M		6,5	[188]
MF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Extraktion	I = 0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	6,2		[349, 354]
	TRLFS	I = 0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )		0,2 ± 0,2	[176]
	Spektrophotometrie	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		0,8 ± 0,1	[314, 315]
MNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	Extraktion	I = 1,0 M		0,3 ± 0,1	[313]
	Extraktion	I = 5,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	[355]
	Extraktion	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		1,0 ± 0,1	[314, 315]
	Extraktion	I = 5,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	[355]
M(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Spektrophotometrie	I = 3,0 M (NaClO <sub>4</sub> )		1,0 ± 0,1	[314, 315]
	Extraktion	I = 5,0 M (NaClO <sub>4</sub> )	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	[355]
MH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	a	I = 0 M		2,9	[356]
	TRLFS	I = 0 M	2,6 ± 0,1		[191]
MHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Extraktion	I = 0,1 M		4,8	[184]
	TRLFS	I = 0 M	6,2 ± 0,8		[244]
MPO <sub>4</sub>	a	I = 0 M		12,2 ± 0,1 <sup>b,c</sup>	[356]
M(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	a	I = 0 M		20,7 ± 0,1 <sup>c</sup>	[356]
MSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	a	I = 0 M		4,0	[188]
	Extraktion	I = 0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,1	[339]
	TRLFS	I = 3 M NaCl)	3,5 ± 0,1		[186, 349]
M(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	a	I = 0 M		5,7	[188]
	Extraktion	I = 0,5 M (NaClO <sub>4</sub> )	2,6 ± 0,3	2,8 ± 0,2	[339]
	TRLFS	I = 3 M NaCl)	3,8 ± 0,1		[186, 349]

<sup>a</sup> ... Mittelwert aus einer thermodynamischen Datenbank oder einem Sammelwerk

<sup>b</sup> ... schwer löslich mit log K<sub>sp</sub> = -26,0 bei I = 0 M [184]

<sup>c</sup> ... Wert unsicher, da er nur als persönliche Mitteilung in einer Datenbank vorhanden aber nicht publiziert ist

Folglich bilden Cm(III) und Eu(III) mit Citrat stärkere Komplexe als mit Carbonat und Hydrogenphosphat. Dies bestätigt zum Einen den experimentellen Befund, dass die Zugabe von CS zu Modellurin mit Phosphat ausgefällte Cm<sup>3+</sup>-Ionen wieder in Lösung bringt und demnach die Phosphat-Komplexierung schwächer ist als die mit Citrat (siehe Kapitel 4.2). Zum Anderen hat das eine besondere Relevanz für die Komplexierung dreiwertiger Actinide und Lanthanide in menschlichen Biofluiden.

Zwar ist die Phosphat-Konzentration in Körperflüssigkeiten i. d. R. geringer als die des gelösten Kohlenstoffdioxids, allerdings liegt letzteres vorrangig als Hydrogencarbonat vor und ist damit ein deutlich schwächerer Ligand als Phosphat. Dieses wiederum bildet etwa gleichstarke Komplexe wie Citrat. Demzufolge kann von den in dieser Arbeit untersuchten organischen Modellliganden lediglich die in allen Biofluiden ubiquitäre CS mit den beiden stärksten, biologisch relevanten anorganischen Ionen um die Komplexierung der Metallionen konkurrieren. Bedenkt man darüber hinaus, dass auch die

Komplexstabilitätskonstanten von Cm(III) und Eu(III) mit den Serumproteinen HSA und Tf in vergleichbarer Größenordnung wie die mit Citrat liegen, ergibt sich auch hier eine mögliche Konkurrenz der CS mit den Proteinen um die Bindung der Metallionen. Diese hypothetische, allein aus den Komplexbildungskonstanten abgeleitete These bestätigt sich in Experimenten zur Bindung von  $M^{3+}$ -Ionen mit den genannten Serumproteinen [108, 357]. Schomäcker et al. [108] untersuchten die Komplexbildung verschiedener Ln(III) mit HSA in natürlichem menschlichem Serum *in vitro* und zeigten, dass 95 % der Metallionen über das Protein gebunden werden. Die Autoren erwähnen aber auch, dass eine Ligandenaustausch-Reaktion mit Citrat stattfindet und berücksichtigt werden muss [108]. Die Komplexbildung von  $Al^{3+}$ -Ionen mit Citrat, Phosphat und Tf wurde von Harris et al. [357] publiziert. Die Autoren untersuchten erst jedes System einzeln und dann die direkten Konkurrenzreaktionen in den Systemen Al(III)-Tf-Phosphat und Al(III)-Tf-Citrat. Dabei wurde festgestellt, dass zwar beide Anionen gebundene  $Al^{3+}$ -Ionen wieder aus dem Tf entfernen können, allerdings war Citrat der wesentlich effektivere Konkurrent [357]. Die Autoren postulierten daher, dass Citrat der hauptsächliche niedermolekulare Ligand für Al(III) im Blutserum ist [357]. In Anbetracht der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und verschiedenen Literaturdaten lässt sich annehmen, dass diese Aussage auch für An(III) und Ln(III) in menschlichen Körperflüssigkeiten gilt.

Alle in dieser Arbeit gewonnenen Daten zur Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit einfachen organischen Modellliganden fügen sich somit sehr gut in die aus der Literatur bekannten Angaben mit anderen biologisch relevanten Liganden ein. Darüber hinaus stellen sowohl die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit als auch der Vergleich mit Referenzdaten die besondere Bedeutung der CS für die Bindung von An(III) und Ln(III) in menschlichen Körperflüssigkeiten heraus.

## 5.2 Thermodynamische Modellierung der Speziation von Curium(III) und Europium(III) in menschlichem Urin

Wie in Kapitel 4 eingangs erwähnt wurde, erfolgte die Mehrheit der publizierten Untersuchungen zur An(III)- und Ln(III)-Speziation in Biofluiden mittels thermodynamischer Modellierung. In der vorliegenden Arbeit wurde die Metallspeziation in menschlichem Urin daher ebenfalls mit dieser Methode berechnet und mit den tatsächlichen, experimentellen Ergebnissen verglichen. Da im Falle des Actinids jedoch wichtige thermodynamische Daten, wie z. B. die Komplexbildungskonstanten mit vollständig deprotoniertem Phosphat, fehlen (Tabelle 37), ist diese Speziationsrechnung von vornherein fehlerhaft. Auf Grund der für das Lanthanid wesentlich besseren Datenlage wird daher nur auf die modellierte Speziation von Eu(III)<sup>56</sup> eingegangen.

Die thermodynamisch berechnete Speziation von Eu(III) in anorganischem Modellurin ist in Abbildung 107a für den urinrelevanten Bereich pH 4 – 8 dargestellt. Ohne Vorhandensein eines organischen Liganden dominieren im anorganischen Modellurin bei pH 4,0 – 5,5 die Sulfat-Komplexe des Lanthanids. Darüber hinaus wird in geringen Anteilen auch die  $EuH_2PO_4^{2+}$ -Spezies gebildet. Ab pH 5,5 dominieren dann Phosphat-Komplexe die modellierte Speziation:  $EuPO_4$  bei pH 5,5 – 6,3 und  $Eu(PO_4)_2^{3-}$  bei pH 6,3 – 8,0. Dies ist in Übereinstimmung mit den Lumineszenzspektren von Eu(III) in anorganischem Modellurin (siehe Kapitel 4.2), die belegen, dass das Lanthanid bei pH 5 – 7 vorrangig über Phosphat gebunden wird. Darüber hinaus weisen diese Emissionsspektren auch im Bereich des  $^7F_0$ -Übergangs eine kleine Bande auf, die zwar im Spektrum von Eu(III) + Phosphat fehlt, jedoch im Spektrum von Eu(III) + Sulfat vorhanden ist (siehe Kapitel 4.2, Abbildung 97 und Abbildung 99).

---

<sup>56</sup> Hierzu wurden die Hydrolysekonstanten der Metalle und die  $pK_S$ -Werte der Liganden (siehe Kapitel 6.5, Tabelle 39), die Bildungskonstanten der anorganischen Eu(III)-Komplexe (Tabelle 37) und die in dieser Arbeit ermittelten Stabilitätskonstanten der Eu(III)-CS-Komplexe (Tabelle 34) verwendet. Als Zusammensetzung des anorganischen Modellurins und des natürlichen Urins wurden die Mittelwerte der Analyseergebnisse der Urinproben 1 – 9 (siehe Kapitel 4.1, Tabelle 25) verwendet.

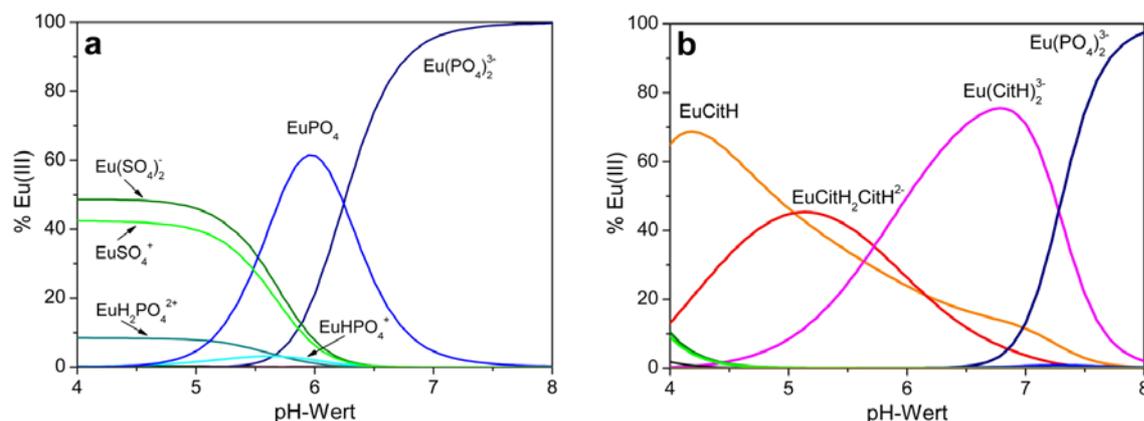


Abbildung 107: thermodynamische Modellierung der Speziation von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) in anorganischem Modellurin (a) und natürlichem menschlichem Urin (b)

Die berechnete Speziation von Eu(III) in Modellurin nach Citratzugabe entspricht der in natürlichem menschlichem Urin und ist in Abbildung 107b für den relevanten Bereich pH 4 – 8 dargestellt. Bei einer normalen CS-Konzentration von etwa  $10^{-3}$  M [122, 131-139] dominieren bei pH 4,0 – 7,5 folgende Eu(III)-CS-Komplexe die Speziation:  $\text{EuCitH}$  bei pH 4,0 – 5,0,  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$  bei pH 5,0 – 5,7 und  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$  bei pH 5,7 – 7,3. Erst bei basischen Werten pH > 7,3 erfolgt die Bindung wie im anorganischen Modellurin vorrangig über Phosphat als  $\text{Eu}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ . Die schwer lösliche  $\text{EuPO}_4$ -Spezies wird im simulierten natürlichen Urin gar nicht gebildet. In der Modellrechnung verdrängt die CS damit klar das Phosphat als Liganden. In Analogie zur berechneten Speziation zeigen die Lumineszenzspektren von Eu(III) in natürlichen menschlichen Urinproben in Abhängigkeit vom pH-Wert zwei verschiedene, dominante Bindungsformen: Citrat-Komplexierung bei pH  $\leq 5,7$  und eine ternäre oder höhere Spezies bei pH  $\geq 5,8$  (siehe Kapitel 4.3). Folglich stimmen die experimentellen Ergebnisse mit denen der thermodynamischen Modellierung im Bereich leicht saurer pH-Werte sehr gut überein. Darüber hinaus zeigt die Speziationsrechnung, dass bei diesen pH-Werten der  $\text{EuCitH}$ - und der  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -Komplex gleichzeitig nebeneinander vorliegen. Das wiederum bestätigt die TRLFS-Messungen in Urinproben mit pH  $\leq 5,7$ , die als dominante Spezies eine Mischung dieser beiden Komplexe ergaben. Bei nahneutralen pH-Werten weichen Theorie und Praxis jedoch signifikant voneinander ab. Während die Modellrechnung nur eine „einfache“ Phosphat-Komplexierung des Metallions prognostiziert, belegen die experimentellen Ergebnisse sowohl in natürlichem Urin als auch in Modellurin nach Citratzugabe die Bildung einer komplexeren Spezies mit mindestens einem weiteren Liganden neben Phosphat (siehe Kapitel 4.2 und 4.3). Da der ternäre oder höhere Komplex in dieser Arbeit jedoch zum ersten Mal beschrieben wird, ist der Unterschied zwischen Theorie und Praxis folglich auf die lückenhafte Datenbasis, wie z. B. das Fehlen der Komplexstabilitätskonstante für diese höhere Spezies, zurückzuführen. Bemerkenswert ist allerdings, dass der „Umschlagspunkt“ zwischen der Komplexierung von Eu(III) über CS bzw. in Form der höheren Spezies mit pH 5,7 – 5,8 (siehe Kapitel 4.3) im modellierten Speziationsdiagramm genau der Schnittpunkt zwischen der Dominanz des  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ - und des  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Komplexes ist. Daraus lässt sich schließen, dass die CS im ternären Komplex wahrscheinlich in Form des Citrat-Anions an der Bindung von Eu(III) beteiligt ist.

Zusätzlich zu menschlichem Urin mit normalem CS-Gehalt, wurde die Speziation des Lanthanids zum Vergleich auch in Urin mit pathologischen CS-Konzentrationen modelliert (Abbildung 108). So kann durch eine erhöhte Säure- bzw. Basenbelastung des Körpers die Citrat-Konzentration im Urin stark absinken bzw. ansteigen. Eine signifikante Verringerung tritt z. B. in Folge eines Harnwegsinfekts, schwerer körperlicher Arbeit, eines Kaliummangels, übermäßigen Fleischkonsums oder einer renalen

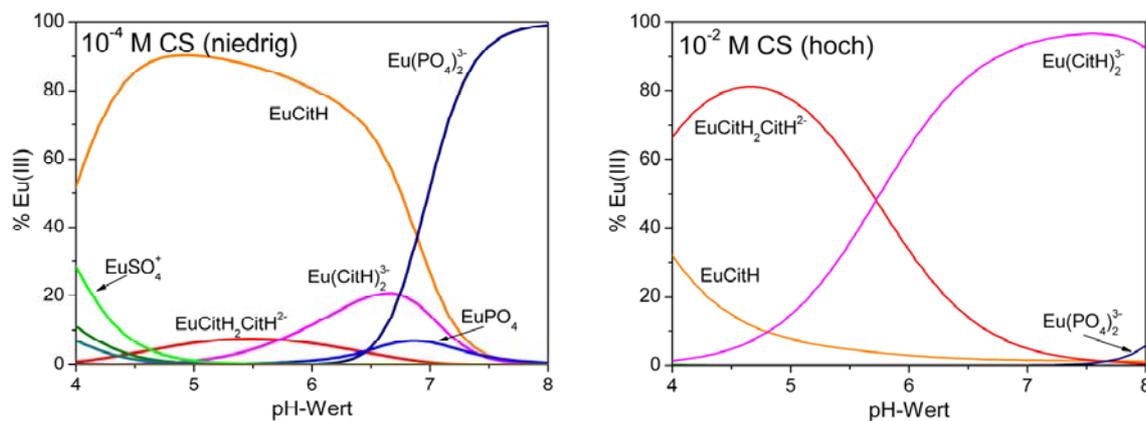


Abbildung 108: thermodynamische Modellierung der Speziation von  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) in natürlichem menschlichem Urin bei pathologisch niedriger (links) bzw. hoher (rechts) CS-Konzentration

tubulären Acidose<sup>57</sup> auf [358-360]. Demgegenüber kann eine vermehrte Citrat-Ausscheidung die Folge einer metabolischen Alkalose oder einer Alkali-Citrat-Therapie zur Behandlung von Nieren- und Harnsteinen<sup>58</sup> sein [361, 362]. Für die beiden pathologischen Befunde wurden Werte von  $10^{-4}$  bzw.  $10^{-2}$  M für signifikant erniedrigte bzw. erhöhte CS-Konzentrationen für die Modellierung angenommen.

Die berechnete Eu(III)-Speziation in menschlichem Urin mit niedriger CS-Konzentration verändert sich gegenüber der in Urin mit normalem CS-Gehalt dahingehend, dass der EuCitH-Komplex über den weiten Bereich pH 4 – 7 dominiert und die Bildung der 1 : 2-Komplexe  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$  und  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$  stark zurückgedrängt wird. Demzufolge verschiebt sich auch der Bereich, in dem die Bindung über Phosphat dominiert, und beginnt bereits etwas unterhalb von pH 7. Die modellierte Speziation des Lanthanids in menschlichem Urin mit erhöhtem CS-Gehalt weist im Gegensatz zu der in Urin mit normalem CS-Gehalt über den gesamten urinrelevanten pH-Bereich keine signifikanten Anteile von phosphatgebundenem Eu(III) mehr auf sondern ausschließlich nur Eu(III)-CS-Komplexe. Im Vergleich zur Modellrechnung in Urin mit niedrigem CS-Gehalt liegen jedoch vorrangig die 1 : 2-Spezies vor und die Bildung des 1 : 1-Komplexes wird stark zurückgedrängt. Bemerkenswerterweise liegt der Schnittpunkt zwischen  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$  und  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ , der dem „Umschlagspunkt“ zwischen Citrat-Komplexierung und der ternären Spezies entspricht, in beiden Fällen unverändert bei pH 5,7 – 5,8. Beachtet man die bei Urin mit normaler CS-Konzentration festgestellten Unterschiede zwischen Modellierung und Experiment, ist allerdings davon auszugehen, dass die berechnete Speziation des Lanthanids v. a. im nahneutralen Bereich nicht der tatsächlichen entspricht. Dennoch zeigen diese thermodynamischen Modellierungen, dass sich die dominierende Bindungsform des Lanthanids im Urin in Abhängigkeit von der CS-Konzentration verändern und zu Gunsten eines bestimmten Eu(III)-CS-Komplexes verschieben kann. Darüber hinaus deuten sie auch darauf hin, dass an Hand der im leicht sauren pH-Bereich dominierenden Eu(III)-CS-Spezies der CS-Gehalt einer Urinprobe qualitativ geschätzt werden kann. Entsprechen die TRLFS-Spektren von Eu(III) in menschlichem Urin klar denen der EuCitH-Spezies, kann demnach von einer niedrigeren CS-Konzentration in der Probe ausgegangen werden als bei einer Urinprobe, in der die fluoreszenzspektroskopischen Daten klar denen des  $\text{EuCitH}_2\text{CitH}^{2-}$ -

<sup>57</sup> Bei einer renalen Acidose wird die Rückresorption des Citrat-Anions aus dem Primärharn erhöht, da ein Molekül  $\text{CitH}^{3-}$  drei überschüssige Protonen binden kann. Dies trägt einerseits zur Entsäuerung des Körpers bei, verringert aber andererseits die Citrat-Ausscheidung im Urin und erhöht damit das Risiko für die Bildung von Harn- und Nierensteinen.

<sup>58</sup> Oral aufgenommenes Citrat wird einerseits in der Leber zu Hydrogencarbonat metabolisiert und bindet damit Protonen im Blut, andererseits erhöhen auch Alkali-Metalle den pH-Wert von Blut und Urin. Dies führt zu einer reduzierten Rückresorption von Citrat und fördert seine Ausscheidung in den Urin, wodurch wiederum das Risiko einer Steinbildung sinkt bzw. vorhandene Steine aufgelöst werden können.

Komplexes entsprechen. Da die in der vorliegenden Arbeit in menschlichem Urin gemessenen Eu(III)-Spektren sowohl Charakteristika der EuCitH-Spezies (zeitaufgelöstes Spektrum, Lumineszenzlebensdauer) als auch des EuCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup>-Komplexes (statisches Spektrum, Aufspaltung und Feinstruktur) aufweisen, spricht dies somit dafür, dass alle Proben in Bezug auf den CS-Gehalt höchstwahrscheinlich normale Standardwerte aufweisen.

Darüber hinaus wurde die Speziation von Eu(III) in menschlichem Urin auch mit jeweils um eine Größenordnung erhöhter bzw. erniedrigter Phosphat- bzw. Carbonat-Konzentrationen modelliert (Daten nicht gezeigt). Eine Erhöhung des Phosphat-Gehalts von Urin auf 10<sup>-2</sup> M führte dabei erwartungsgemäß zu einer Verschiebung des Dominanzbereiches der Eu(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>-Spezies zu niedrigeren pH-Werten, während bei einer erniedrigten Phosphat-Konzentration von 10<sup>-4</sup> M diese Spezies im modellierten pH-Bereich gar nicht mehr auftrat. Bemerkenswerterweise hat dies in beiden Fällen jedoch keinen Einfluss auf die Speziesverteilung im leicht sauren pH-Bereich und auch der Schnittpunkt zwischen EuCitH<sub>2</sub>CitH<sup>2-</sup> und Eu(CitH)<sub>2</sub><sup>3-</sup>, der dem „Umschlagspunkt“ zwischen Citrat-Komplexierung und der ternären Spezies entspricht, liegt unverändert bei pH 5,7 – 5,8. Eine Erhöhung des Carbonat-Gehalts von Urin auf bis zu 10<sup>-1</sup> M bewirkt demgegenüber keine Änderung der Eu(III)-Speziation. Erst ab einer sehr hohen Konzentration von 1 M Carbonat, die biologisch jedoch irrelevant ist, werden bei pH > 7,5 geringe Anteile des Lanthanids als Eu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> gebunden. Wie bei der Modulation der Phosphat-Konzentration hat dies jedoch keinen Einfluss auf die Speziation im leicht sauren pH-Bereich und den „Umschlagspunkt“ der experimentell ermittelten dominanten Bindungsformen.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Variationen in der chemischen Zusammensetzung des Urins die dominierende Bindungsform des Lanthanids nicht grundsätzlich ändern. Auf Grund der geringfügigen Unterschiede im basischen Bereich der modellierten Speziationen ist allerdings davon auszugehen, dass sich die Zusammensetzung des ternären oder höheren Komplexes jedoch minimal unterscheiden kann. Beide Schlussfolgerungen stehen in sehr guter Übereinkunft mit den experimentellen Ergebnissen, die für Urinproben gesunder Probanden trotz stark variierender chemischer Zusammensetzung keinen Einfluss auf die vorrangige Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) ergaben. Darüber hinaus erscheint es auf Grund der Speziationsrechnung als relativ unwahrscheinlich, dass Carbonat einer der zusätzlichen Liganden im ternären Komplex ist. Viel wahrscheinlicher ist dagegen, dass es sich dabei um das Citrat-Anion handelt.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass die thermodynamische Modellierung der Eu(III)-Speziation in synthetischem Modellurin und natürlichem Urin die experimentellen Ergebnisse einerseits unterstützt, andererseits jedoch auch Unterschiede aufzeigt. So stimmt die berechnete Bindungsform des Lanthanids insbesondere bei nahneutralen bis leicht basischen pH-Werten nicht mit der experimentell ermittelten, dominanten Bindungsform überein. Da sich in diesem pH-Bereich vorrangig der ternäre oder höhere Eu(III)-Komplex mit Phosphat, Calcium sowie Citrat und/oder Carbonat bildet, ist diese Diskrepanz jedoch auf das Fehlen der entsprechenden thermodynamischen Daten zurückzuführen. Auch die modellierte Speziation von Eu(III) stellt noch einmal die besondere Bedeutung des organischen Liganden CS als wichtiger Bindungspartner des Lanthanids in biologischen Flüssigkeiten heraus.

Referenzarbeiten zur thermodynamischen Modellierung der Speziation anderer An(III) und Ln(III) in menschlichem Urin existieren nur für Am(III). Jiang et al. [363] berechneten die Speziation des Actinids bei pH 4,2 – 8,0 auf Grundlage der thermodynamischen Daten von Am(III)-Komplexen mit anorganischen Liganden [189], bezogen aber keinerlei organische Urinbestandteile mit in ihre Betrachtung ein. Im so berechneten Speziationsdiagramm dominieren nacheinander folgende Komplexe: AmHPO<sub>4</sub><sup>+</sup> bei pH 4,2 – 4,7 und AmPO<sub>4</sub> bei pH > 5,0. Darüber hinaus werden in geringeren Anteilen auch AmSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, AmH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> und Am(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> gebildet. Folglich ist die von diesen Autoren publizierte Modellierung von Am(III) im Urin vergleichbar mit der in dieser Arbeit berechneten Speziation von Eu(III) in anorganischem Modellurin, nicht jedoch mit der in natürlichem Urin. Dies bestätigt einerseits die Richtigkeit der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Modellrechnungen, zeigt andererseits jedoch noch einmal

deutlich, dass bei Vernachlässigung der organischen Urinbestandteile und ihrer Komplexbildungseigenschaften signifikante Unterschiede zwischen Modellierung und tatsächlich dominierenden Spezies auftreten. Sämtliche in der Literatur vorhandenen Speziationsrechnungen für An(III) und Ln(III) in menschlichen Körperflüssigkeiten, die nur die anorganischen Bestandteile des entsprechenden Biofluids berücksichtigen [123, 363, 364], müssen daher als unvollständig bzw. falsch angesehen werden.

Dies zeigen auch die Arbeiten von Webb et al. [69, 70] und Barkleit et al. [365], die die Speziation von Am(III) und Eu(III) in Speichel sowie die von Cm(III) in Galle modellierten. In allen drei Studien wurden organische Bestandteile wie HSt, CS, Lac und AS berücksichtigt. Die Modellierung von Cm(III) in Galle zeigt, dass die Speziation des Radionuklids bei pH 6,0 vorrangig von  $\text{CmLac}^{2+}$  (34 %) und  $\text{CmOH}^{2+}$  (36 %) dominiert wird, darüber hinaus existieren auch freie  $\text{Cm}^{3+}$ -Aqua-Ionen (19 %) und der  $\text{CmLac}_2^+$ -Komplex (7 %) [69]. Demgegenüber liegt das Element bei pH 8,0 fast vollständig nur noch als  $\text{CmOH}^{2+}$  (98 %) vor [69]. Die Berechnungen zu Am(III) in Speichel ergaben im Bereich 5,6 – 7,6 eine Dominanz der  $\text{AmCitH}$ -Spezies ( $\geq 70$  %), zu geringen Anteilen werden auch  $\text{Am}(\text{CitH})_2^{3-}$  ( $\leq 20$  %) und  $\text{AmHPO}_4^+$  ( $\leq 8$  %) gebildet [70]. Die modellierte Eu(III)-Speziation in Speichel bei pH 7,0 wird dagegen von dem  $\text{Eu}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ -Komplex (83 %) dominiert und zusätzlich liegen noch  $\text{EuPO}_4$  (8 %) sowie  $\text{EuCitH}$  (4 %) vor [365]. Auch wenn diese drei Arbeiten nicht direkt mit der vorliegenden vergleichbar sind, da es sich um andere Biofluide handelt, gibt es allgemeine Tendenzen, die in allen vier Systemen gleich sind. So bestätigen die Modellrechnungen von Webb et al. und Barkleit et al. [69, 70, 365] zum Einen, dass der pH-Wert der ausschlaggebende Faktor und die Speziation eines Metalls in einem Biofluid v. a. von ihm abhängig ist. Zum Anderen werden sowohl für Cm(III) in Galle als auch für Eu(III) und Am(III) in Speichel bei niedrigeren pH-Werten vorrangig Komplexe mit organischen Liganden berechnet, während bei höheren pH-Werten anorganische Spezies dominieren. Dies stimmt hervorragend mit der vorliegenden Arbeit überein, die für Cm(III) und Eu(III) in Urin ebenfalls für leicht saure pH-Werte eine Komplexbildung mit organischen und bei nahneutralen pH-Werten mit anorganischen Liganden ergab. Auch die thermodynamischen Modellierungen höherwertiger Actinide lassen diese Tendenz erkennen. Sowohl für Pu(IV) und Th(IV) in menschlichem Blut [63] als auch für U(VI) im Urin [321] werden im leicht Sauren vorrangig Citrat-Komplexe prognostiziert, während sich bei höheren pH-Werten anorganische Spezies mit Hydroxid-, Phosphat- oder Carbonat-Liganden bilden.

Weitere Speziationsrechnungen sind für Eu(III) und Am(III) in Magensaft [70], Cm(III) und Gd(III) im Sekret der Bauchspeicheldrüse [69] sowie U(VI) in Speichel, Schweiß, Galle und Magensaft [364] publiziert. Im Magensaft liegen die Metallionen auf Grund der Zusammensetzung und des pH-Wertes dieser Körperflüssigkeit v. a. unkomplexiert vor, darüber hinaus bilden sich Komplexe mit Chlorid [70] bzw. Hydrogenphosphat [70, 364]. Auch im Sekret der Bauchspeicheldrüse bilden sich vorrangig anorganische Spezies mit Carbonat, Phosphat, Sulfat und Chlorid als Liganden [69, 364], da dieses Biofluid kaum organische Bestandteile aufweist. Die von Sutton und Burastero publizierten Speziationsdiagramme von U(VI) in Speichel, Schweiß und Galle prognostizieren ebenfalls ausschließlich die Bildung anorganischer Komplexspezies [364]. Da in dieser Arbeit jedoch nur die anorganische Zusammensetzung der Körperflüssigkeiten, nicht aber organische Inhaltsstoffe berücksichtigt wurden [364], sind diese Speziationsdiagramme folglich unvollständig bzw. falsch.

Experimentelle Studien zur *in-vivo*- oder *in-vitro*-Speziation dreiwertiger Actinide oder Lanthanide im Urin sind bisher nur für Cm(III) und Am(III) publiziert. So untersuchten Stradling et al. [115] die Ausscheidungsform dieser Actinide *in vivo* in Rattenurin sowie ihre Bindungsform *in vitro* in menschlichem Urin mittels Ultrafiltration und Gelpermeations-Chromatographie. Ihre Experimente deuten darauf hin, dass die Actinide sowohl beim Menschen als auch beim Tier über natürlich im Urin vorkommendes Citrat komplexiert werden [115]. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen nun zum Einen die Vermutung von Stradling et al. [115], zum Anderen zeigen sie jedoch auch eindeutig, dass dies nicht ausnahmslos für alle Urinproben zutrifft und in einigen Fällen eine zweite, völlig andere Spezies gebildet wird. Da dieser zweite, ternäre oder höhere Komplex in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal beschrieben wird, existieren jedoch keinerlei Referenzdaten in der Literatur. Auch für andere Biofluide ist

die Bildung dieser oder einer ähnlichen Spezies bisher nicht beschrieben, was aber vorrangig an der bereits erwähnten, sehr geringen Anzahl von Studien zu diesem Thema liegt. Darüber hinaus gibt es bisher auch keine weiteren Untersuchungen zur Speziation anderer An(III) und Ln(III) in menschlichem Urin, mit denen die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse verglichen werden können.

Lediglich für U(VI) sind entsprechende Referenzmessungen publiziert [321]. So untersuchte Steudtner [321] mittels TRLFS zwei Urinproben, von denen eine *in vivo*<sup>59</sup> U(VI) enthielt und eine *in vitro*<sup>60</sup> mit dem Radionuklid versetzt wurde. In der ersten Probe mit pH 5,86 wurde dabei die Bildung von Citrat- sowie Phosphat-Spezies, in der zweiten Urinprobe mit pH 6,94 nur eine Komplexierung über Carbonat nachgewiesen [321]. Somit sind zwar die bei gleichem pH-Wert jeweils dominierenden Urinspezies von U(VI) nicht mit denen von Cm(III) bzw. Eu(III) identisch, allerdings zeigen beide Arbeiten zwei Übereinstimmungen: i) signifikante pH-Abhängigkeit der M(III)- bzw. M(VI)-Speziation in Urinproben mit unterschiedlichen dominanten Spezies bei pH < 6 und pH > 6 sowie ii) signifikante Citrat-Komplexierung der M(III)- bzw. M(VI)-Ionen in leicht sauren Urinproben mit pH < 6.

Somit konnte gezeigt werden, dass die thermodynamisch modellierte Speziation von Cm(III) und Eu(III) in synthetischem Modellurin und natürlichem menschlichem Urin im leicht sauren pH-Bereich die experimentell ermittelten dominanten Spezies prognostiziert und hier eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis herrscht. Im nahneutralen pH-Bereich ist die simulierte Speziation dagegen auf Grund der fehlenden thermodynamischen Daten der ternären oder höheren Komplexspezies nicht zufriedenstellend und weist klare Unterschiede zu den experimentellen Ergebnissen auf. Der experimentelle Befund, dass die chemische Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) im Urin insbesondere vom pH-Wert abhängt, wird einerseits ebenfalls durch die thermodynamische Modellierung bestätigt, andererseits zeigen auch experimentelle Referenzdaten zur Bindungsform von U(VI) in Urin wie auch in der Literatur publizierte Speziationsrechnungen anderer Actinide in Biofluiden diese Tendenz. Darüber hinaus stellen alle experimentellen Befunde und Modellrechnungen die große Bedeutung der CS als wichtigster Bindungspartner bei leicht sauren pH-Werten heraus und zeigen, dass dieser Ligand bei der Betrachtung einer Metallspeziation in Körperflüssigkeiten auf keinen Fall vernachlässigt werden darf.

### 5.3 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals eine Vielzahl von Cm(III)- und Eu(III)-Komplexen mit organischen und anorganischen Modellliganden sowie in synthetischem und natürlichem menschlichem Urin lumineszenzspektroskopisch beschrieben und charakterisiert. Auf diese Weise konnten die beiden dominanten Bindungsformen von Cm(III) und Eu(III) in Urin ermittelt werden.

Die *in vitro* gewonnenen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werfen natürlich die prinzipielle Frage auf, inwiefern sie auf die Schwermetallspeziation *in vivo* übertragbar sind und Cm(III) bzw. Eu(III) tatsächlich in den beiden bestimmten chemischen Bindungsformen ausgeschieden werden. Einen ersten Hinweis darauf liefert bereits die Arbeit von Steudtner [321]. Da allerdings nur eine einzige Urinprobe, die das Metallion bereits *in vivo* enthielt, untersucht wurde und es sich dabei um U(VI) handelte, sind diesbezüglich weitere Untersuchungen mit An(III) und Ln(III) notwendig. Auf Grund der hohen spezifischen Aktivitäten von An(III) kommen dafür vorrangig die Lanthanid-Analoga in Frage. Denkbar ist eine orale Verabreichung oder intravenöse Injektion von Eu(III) in Form des Chlorids oder als Citrat-Komplex. Bei oraler Gabe ist davon auszugehen, dass die Aufnahme in den Blutkreislauf des Körpers sehr gering ist, der Citrat-Komplex jedoch etwas besser resorbiert wird (siehe Kapitel 2.2.1) [28, 62, 77, 93]. Bei

---

<sup>59</sup> Durch jahrelangen Verzehr von uranhaltigem Wasser einer Heilquelle enthielt der Urin dieser Testperson das Schwermetall natürlicherweise in einer Konzentration von  $8,5 \cdot 10^{-9}$  M [366].

<sup>60</sup> Analog der experimentellen Vorgehensweise dieser Arbeit versetzte Steudtner eine natürliche Urinprobe mit der entsprechenden Menge U(VI)-Stammlösung, sodass die Metallkonzentration  $5 \cdot 10^{-7}$  M betrug.

intravenöser Gabe ist die Citrat-Form zu bevorzugen, da publizierte Studien zur makroskopischen Verteilung von Eu(III) und Pu(IV) im Organismus von Mensch und Tier zeigen, dass Citrat-Komplexe schneller ausgeschieden werden und sich weniger in Organen anreichern als anorganische Chlorid- oder Nitrat-Komplexe (siehe Kapitel 2.2.1) [77, 87, 101]. Auf diesem Wege könnten aufbauend auf den grundlegenden Erkenntnissen dieser Arbeit zur *in-vitro*-Bindung von An(III) und Ln(III) in menschlichem Urin weitere Informationen zum *in-vivo*-Verhalten und besonders der tatsächlichen Ausscheidungsform dieser Metallionen gewonnen werden. Damit würde ein wichtiger Beitrag zur besseren Einschätzung der Toxizität trivalenter Actinide und Lanthanide sowie zur Aufklärung ihres Verhaltens im menschlichen Körper geleistet.

Darüber hinaus sind noch einige Detailfragen zu den in dieser Arbeit durchgeführten Modellkomplexierungen offen und bedürfen weiterer Untersuchungen. So steht insbesondere eine vollständige Charakterisierung der dominierenden ternären oder höheren Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) in Urinproben mit  $\text{pH} \geq 5,8$  derzeit noch aus (siehe Kapitel 4.2 und 4.3). Die Beteiligung von Phosphat konnte zwar zweifelsfrei nachgewiesen werden, allerdings ist nicht geklärt, ob Citrat oder Carbonat oder gar beide Anionen weitere Liganden sind. Auch ein Einfluss von Calcium wurde beobachtet, wobei näher zu untersuchen ist, ob dies aus einer direkten Beteiligung des Erdalkali-Metallions und damit aus der Bildung einer heteronuklearen Spezies resultiert oder ob andere Effekte dafür verantwortlich sind. Folglich sind die chemische Zusammensetzung und die Stöchiometrie dieser ternären oder höheren Spezies sowohl für Cm(III) als auch für Eu(III) noch zu bestimmen und die beteiligten An- und Kationen zweifelsfrei zu identifizieren. Von Interesse ist dabei auch eine Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Komplexzusammensetzung. Damit könnte die in der vorliegenden Arbeit aufgestellte Hypothese, dass sich die Lumineszenzlebensdauer dieser Spezies auf Grund der allmählichen Deprotonierung der Ligandmoleküle mit steigendem pH-Wert verlängert, überprüft werden. Auch thermodynamische Daten wie die Komplexbildungskonstante dieser zweiten Bindungsform in Urin müssen noch bestimmt werden. Erst dann kann eine zuverlässige Vorherberechnung der Cm(III)- und Eu(III)-Speziation in Urin mittels thermodynamischer Modellierung erzielt werden (siehe Kapitel 5.2).

Im Bereich der Komplexierung mit anorganischen Modellliganden ist v. a. für das biologisch wichtige Anion Phosphat eine lückenhafte Datenlage zu verzeichnen (siehe Kapitel 4.2). Sowohl lumineszenzspektroskopische als auch thermodynamische Daten zur Komplexierung mit dem vollständig deprotonierten Phosphat-Anion fehlen für beide Metalle oder sind nicht ohne Zweifel. Trotz der Schwierigkeiten, die die schlechte Löslichkeit dieser Komplexe mit sich bringt, ist es erforderlich, dieses System näher zu untersuchen, da in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, dass Phosphat durchaus eine wichtigere Rolle für die Komplexierung von An(III) und Ln(III) in Körperflüssigkeiten spielt als das gut untersuchte Ligandensystem Carbonat (siehe Kapitel 4.2 und 5.2). Die fehlenden thermodynamischen Daten zur Phosphat-Komplexierung sind daher für eine belastbare, der Realität entsprechende Modellierung der Metallspeziation in Biofluiden zwingend erforderlich.

Auch im Falle der CS sind noch einige Detailfragen offen (siehe Kapitel 3.3). Hier handelt es sich um ein sehr komplexes Ligandensystem, in dem meist mindestens zwei Komplexspezies nebeneinander vorliegen. Aus diesem Grund konnten die lumineszenzspektroskopischen Parameter nicht von allen Komplexspezies zweifelsfrei bestimmt werden. So war es z. B. nicht möglich, ein Reinspektrum der  $\text{Eu}(\text{CitH})_2^{3-}$ -Spezies zu messen, was auch der Grund dafür ist, dass die für diesen Komplex berechnete Stabilitätskonstante den größten Fehler aufweist. Die Bildungskonstante der  $\text{CmCit}_2^{5-}$ -Spezies konnte auf Grund der unzureichenden Spektrenanzahl ebenfalls noch nicht berechnet werden. Auch die lumineszenzspektroskopischen Daten der  $\text{EuCit}$ -Spezies konnten in dieser Arbeit nicht ermittelt werden, obwohl es klare Hinweise für die Bildung dieses Komplexes bei leicht basischen pH-Werten und äquimolarem Metall-Ligand-Verhältnis gibt. Schlussendlich ist auch die Frage, ob sich die in der Literatur publizierten Komplexe mit Hydrogencitrat und Dihydrogencitrat im untersuchten System bilden und lumineszenzspektroskopisch charakterisiert werden können, noch offen. Eine weitere Untersuchung dieses Ligandensystems ist nicht zuletzt auch angesichts der z. T. widersprüchlichen und stark schwankenden

Literaturdaten angezeigt. Die experimentellen Bedingungen sollten jedoch unter Berücksichtigung der bisherigen Datenlage in Hinblick auf pH-Wert, Metallkonzentration und Ligandkonzentration so gewählt werden, dass nach Möglichkeit nur eine Komplexspezies das System dominiert. Diese Exklusivität einer Spezies wird dabei jedoch nur in Ausnahmefällen und z. B. durch Verwendung geeigneter Puffersysteme zu realisieren sein.

Auch die Beteiligung der Hydroxyl-Gruppe an der Metallbindung im basischen pH-Bereich konnte nicht ohne Zweifel bewiesen werden, insbesondere da die für solche Fragestellungen aussagekräftigen NMR-Spektren bei  $\text{pH} > 2$  nicht auswertbar waren. Da dies höchstwahrscheinlich an dem äquimolaren Metall-Ligand-Verhältnis lag, können Messungen mit leichtem Ligandüberschuss wesentlich bessere Ergebnisse liefern und diese Frage beantworten. Darüber hinaus ist es überlegenswert die NMR-Messungen in einem organischen Lösungsmittel wie DMSO durchzuführen, um auch für die aziden  $^1\text{H}$ -Kerne aussagekräftige Signale ohne Einfluss des Lösungsmittels zu erhalten. Neueste Untersuchungen zeigen zudem, dass sich in Lösungen mit äquimolarem Eu(III)-CS-Verhältnis, in denen das Löslichkeitsprodukt der  $\text{EuCitH}$ -Spezies noch nicht überschritten wurde ( $\text{pH} < 4$ ), nach mehrmonatigem Stehenlassen Kristalle bilden. Diese Kristalle könnten z. B. mittels röntgenografischer Methoden weiter untersucht und charakterisiert werden. Des Weiteren ist auch das Löslichkeitsprodukt des  $\text{EuCitH}$ -Komplexes bislang noch unbekannt.

## 6 Experimentelles

### 6.1 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien (Tabelle 38) wurden von Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland), Carl Roth GmbH + Co. KG (Karlsruhe, Deutschland), Acros Organics (Fisher Scientific GmbH, Nidderau, Deutschland), Riedel-de Haën (Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH, Seelze, Deutschland) und Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München, Deutschland) bezogen.

Die bereits vorhandene Cm(III)-Stammlösung in 1 M HClO<sub>4</sub> wies das folgende Isotopenverhältnis auf: 97,3 % <sup>248</sup>Cm, 2,6 % <sup>246</sup>Cm, 0,04 % <sup>245</sup>Cm, 0,02 % <sup>247</sup>Cm und 0,009 % <sup>244</sup>Cm. Die Eu(III)-Stammlösungen wurden aus EuCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O bzw. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hergestellt. Beim Oxid war dabei Ansäuern mit HClO<sub>4</sub> (TRLFS-Messungen) oder HCl (IR-Messungen) nötig. Für die Komplexierungsversuche mit Modellliganden wurden folgende Stammlösungen hergestellt: jeweils 1 und 10 M Harnstoff (HSt) und Citronensäure (CS) sowie 0,1 M Alanin (Ala), Phenylalanin (Phe) und Threonin (Thr). Die Ionenstärke wurde in allen Messlösungen konstant bei 0,1 M gehalten. Hierzu wurde jeweils eine 3 M Stammlösung NaClO<sub>4</sub> für die TRLFS- und UV/vis-Messungen bzw. NaCl für die IR-Messungen als Hintergrundelektrolyt verwendet. Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle Lösungen unter Verwendung von dreifach destilliertem, CO<sub>2</sub>-freiem Wasser hergestellt.

Tabelle 38: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Summenformel	Reinheit	R- und S-Sätze	Firma
Alanin	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	für biochemische Zwecke	-	Merck
Ammoniumsulfat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a.	-	Riedel
Calciumcarbonat	CaCO <sub>3</sub>	p.a.	-	Merck
Citronensäure	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	wasserfrei	R: 36	Roth
Deuteriumchlorid	DCl	≥ 99,5 %, p.a., ACS	S: 26	
Deuteriumoxid	D <sub>2</sub> O	p.a.	R: 34-37	Aldrich
Europium(III)-chlorid	EuCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	99,999 %	S: 26-36/37/39-45	
Europium(III)-oxid	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9 %	-	Aldrich
Harnstoff	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	99,5 %, p.a.	R: 36/38	
Kaliumdihydrogenphosphat	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	p.a.	S: 26	Acros
Lanthan(III)-chlorid	LaCl <sub>3</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	99,9 %	-	Merck
Magnesiumnitrat	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	p.a.	R:36/37/38	Sigma
Natriumchlorid	NaCl	p.a.	S:26-36	
Natriumperchlorat	NaClO <sub>4</sub>	p.a.	R: 8	Merck
Natriumdeuteriumoxid	NaOD	p.a.	S: 24/25	
Natronlauge	NaOH	p.a.	-	Merck
Perchlorsäure	HClO <sub>4</sub>		R: 9-22	Merck
Phenylalanin	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	> 99,0 %	S: (2)-13-22-27	
Salzsäure	HCl		R:35	Merck
Threonin	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	> 99,0 %	S:26-36-/37/39-45	
			R: 5- 8-35	Merck
			S: 23-26-36/37/39-45	
			-	Fluka
			R: 23-35	
			S: (1/2)-9-26-36/37/39-45	
			-	Roth

Die pH-Werte aller Lösungen wurden mit NaOH sowie HClO<sub>4</sub> (TRLFS- und UV/vis-Messungen) bzw. HCl (IR-Messungen) eingestellt und mittels Glaselektroden (InLab 427 combination pH puncture electrode; Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland bzw. BlueLine 16 pH electrode; Schott AG, Mainz, Deutschland) kontrolliert.

## 6.2 Spektroskopische und strukturanalytische Methoden

### *Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)*

Die lumineszenzspektroskopischen Messungen wurden mit einem von einer Blitzlampe gepulsten Nd:YAG-OPO Laser<sup>61</sup> (Powerlite Precision II 9020 Laser, ausgestattet mit einem Green PANTHER EX OPO; Continuum, Santa Clara, USA) durchgeführt. Der zur Einstellung der Wellenlänge des emittierten Laserstrahls verwendete OPO wurde dabei von der zweiten harmonischen Oszillation des Nd:YAG-Lasers gepumpt. Die Laserenergie von 2 – 3 mJ wurde mit einer Photodiode überwacht und die Detektion der Emissionsspektren erfolgte über einen optischen Multikanalanalysator. Dieses System besteht aus einem Monochromator (Oriol MS 257; Lot-Oriol Group Europe, Darmstadt, Deutschland), einem Spektrographen mit verschiedenen Gittern (300 bzw. 1200 Linien/mm; Lot-Oriol Group Europe, Darmstadt, Deutschland) und einer ICCD-Kamera<sup>62</sup> (Andor iStar; Lot-Oriol Group Europe, Darmstadt, Deutschland). Das gesamte Laser-System (für Bilder siehe Kapitel 2.3.2) wurde speziell für die lumineszenzspektroskopische Untersuchung von Cm(III) und Eu(III) eingerichtet.

Alle Proben wurden mit einer Wellenlänge von 395 nm angeregt und die emittierte Lumineszenz über einen Zeitraum von 1 ms im Wellenlängenbereich 570 – 640 nm (statische Einzelmessungen, Gitter mit 1200 Linien/mm) bzw. 450 – 750 nm (zeitaufgelöste Messungen, Gitter mit 300 Linien/mm) aufgenommen. Für zeitaufgelöste Messungen wurden pro Probe 35 Einzelspektren mit konstanter Schrittweite der Verzögerungszeit (10 – 30 µs für kurzlebige und 40 – 200 µs für langlebige Spezies) aufgenommen und die Abnahme der Lumineszenzintensität über die Zeit verfolgt. Ein Spektrum wird dabei aus 100 Aufnahmen aufsummiert, bei den statischen Einzelmessungen aus 3000.

Die Konzentration der Metalle wurde in allen Experimenten bei  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) bzw.  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) konstant gehalten. Als Liganden für die Modellexperimente wurden HSt, CS sowie die Aminosäuren (AS) Ala, Phe und Thr gewählt. Für konzentrationsabhängige Messungen wurde die Ligandkonzentration zwischen 0,01 und 5 M HSt bei pH 4, zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-1}$  M AS bei pH 5 sowie zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-3}$  CS bei pH 2, 4, 5,5, 8 und 13 variiert. Die Stabilität der mit HSt und CS gebildeten Komplexe wurde anschließend bei konstanter Ligandkonzentration von 1 M HSt sowie  $3 \cdot 10^{-5}$  und  $10^{-3}$  M CS durch Variation des pH-Wertes von 2 – 13 bestimmt. Die Arbeiten zur Eu(III)-Komplexierung mit AS wurden von Fr. O. Rönitz im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt. Darüber hinaus wurden die Lumineszenzspektren von Cm(III) und Eu(III) in natürlichen menschlichen Urinproben sowie in synthetischem Modellurin aufgenommen (siehe Kapitel 6.4). Zur Überprüfung der IR-Ergebnisse wurde außerdem auch eine Messreihe mit jeweils  $10^{-2}$  M Eu(III) und CS bei pH 2 – 12 gemessen.

Die Herstellung der Messlösungen und die pH-Einstellung erfolgten bei allen Cm(III)-Experimenten direkt in der Küvette (3 ml Probenvolumen). Auch alle Eu(III)-Lösungen mit HSt und CS wurden direkt in der Küvette hergestellt und als spektrophotometrische Titration gemessen. Für die Eu(III)-Experimente mit AS, in Modellurin und in natürlichem Urin wurden die Lösungen in 10-ml-Kolben hergestellt und

<sup>61</sup> Neodymium dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser mit optisch parametrischem Oszillator (optisch nicht-linearer Kristall in einem optischen Resonator).

<sup>62</sup> Lichtempfindlicher Sensor, der ein der eingestrahelten Lichtmenge proportionales Signal liefert und zur Erhöhung der Empfindlichkeit mittels Faseroptik an eine Mikrokanalplatte gekoppelt ist (Intensified Charge-Coupled Device).

erst dann in die Messküvette überführt. Die Cm(III)-Experimente wurden alle in einer  $\alpha$ -Box<sup>63</sup> unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, im Falle von Eu(III) waren auch Messungen an Luft möglich. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur ( $24 \pm 1$  °C).

### *Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FT-IR)*

Alle infrarotspektroskopischen Messungen wurden an einem Bruker Vertex 80/v Vakuum Spektrometer (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland), das mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellur-Detektor ausgestattet ist, durchgeführt. Die verwendete horizontale Diamant-ATR Einheit (DURA SamplIR II; Smiths Detection, Alcoa, USA) weist neun interne Reflexionen und einen Einfallswinkel von  $45^\circ$  auf. Um eine adäquate Subtraktion des Hintergrundspektrums zu gewährleisten, wurde eine ATR-Fließzelle mit 200  $\mu$ l Volumen verwendet, was einen Austausch der Probenlösungen ohne externe, thermische Störungen erlaubt. Zur Verringerung der störenden Banden von Wasserdampf und CO<sub>2</sub> wurde die ATR-Zelle mit einem Strom getrockneter Luft (Taupunkt < 213 K) gespült. Die Absorptionsspektren wurden im Wellenlängenbereich 1800 – 800  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Weiterführende Angaben zum Aufbau und den Grundlagen der Methode finden sich bei Müller [367]. Die Proben wurden in 10-ml-Kolben vorbereitet, wovon ca. 1 ml für die Messungen verwendet wurde. Alle Experimente erfolgten bei Raumtemperatur an Luft ( $25 \pm 1$  °C).

Zu Beginn wurde die Deprotonierung der CS im Bereich pH 2 – 12 untersucht. Anschließend wurde die Komplexierung von Eu(III) mit CS im selben pH-Bereich bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1 : 1 untersucht. Die Eu(III)- und CS-Konzentration betrug in allen Proben jeweils  $10^{-2}$  M. Spektrale Veränderungen auf Grund der Deprotonierung bzw. Komplexierung der funktionellen Gruppen des Liganden wurden sowohl durch einen Vergleich der Absorptionsspektren des Liganden mit denen der Komplexlösung als auch durch die Berechnung von Differenzspektren ermittelt. Bei letzterer Methode wurden die Einkanalsspektren der Komplexlösungen mit denen des reinen Liganden bei gleichem pH-Wert und gleicher Konzentration verrechnet. In den so erhaltenen Differenzspektren repräsentieren negative Banden die Schwingungsmoden des reinen Liganden, positive Banden dagegen die des jeweiligen Komplexes.

Darüber hinaus wurden auch die Absorptionsspektren der bei unterschiedlichen pH-Werten ausgefallten Niederschläge von  $10^{-2}$  M Eu(III) mit  $10^{-2}$  M CS als KBr-Pressling gemessen.

### *Kernresonanzspektroskopie (NMR)*

Die kernresonanzspektroskopischen Messungen in Flüssigkeiten erfolgten in Zusammenarbeit mit Frau Dr. M. Gruner an der TU Dresden an einem Bruker Avance III 600 Spektrometer (Bruker BioSpin GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Die <sup>13</sup>C-Spektren wurden in 64 - 1024 Scans bei einer Resonanzfrequenz von 150,92 MHz mittels Kreuzpolarisation und <sup>1</sup>H-Entkopplung mit einer Pulswiederholzeit von 2 s gemessen. Die <sup>1</sup>H-Spektren wurden in 16 Scans bei einer Resonanzfrequenz von 600,15 MHz aufgenommen.

Da Eu(III) stark paramagnetisch ist, eignet es sich auf Grund einer starken Intensitätsverringerng und Peakverbreiterung nicht so gut für die NMR-Spektroskopie. Daher wurden die Versuche Literaturangaben folgend [258-260] mit dem diamagnetischen Analogon La(III) durchgeführt. Darüber hinaus wurde D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel verwendet, um Aussagen über die (De-)Protonierung der funktionellen Gruppen des Liganden treffen, jedoch weiterhin im wässrigen System arbeiten zu können. Alle NMR-Messungen wurden in Anlehnung an die ATR-FT-IR-Experimente durchgeführt. Daher wurden zuerst die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren der CS bei pD 1,5 – 12 aufgenommen. Anschließend wurden im selben pD-Bereich die Spektren von La(III) + CS bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1 : 1 aufgenommen und

---

<sup>63</sup> Inertgas-Box mit Plexiglas-Abschirmung zum Schutz vor  $\alpha$ -strahlenden Radionukliden, wie z. B. <sup>248</sup>Cm.

mit denen des reinen Liganden verglichen. Die La(III)- und CS-Konzentration betrug in allen Proben jeweils 0,1 M.

Darüber hinaus wurden in Zusammenarbeit mit Frau Dr. S. Paasch an der TU Dresden ebenfalls Festkörper-NMR-Messungen an einem Bruker Avance 300 Spektrometer (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland) durchgeführt. Das Gerät hat einen 4 mm Probenkopf und eine Rotationsfrequenz von 14 kHz. Die Referenzierung erfolgte mittels Adamantan. Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden in 24551 Scans bei einer Resonanzfrequenz von 75,47 MHz mittels Kreuzpolarisation und  $^1\text{H}$ -Entkopplung mit einer Pulswiederholzeit von 3 s gemessen. Die  $^1\text{H}$ -Spektren wurden als ein Scan bei einer Resonanzfrequenz von 300,13 MHz aufgenommen. Es wurde je eine Probe des bei pH 4 und 6 ausgefällten Niederschlags von  $10^{-2}$  M Eu(III) mit  $10^{-2}$  M CS untersucht.

### 6.3 Elementaranalytische Methoden

#### *Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)*

Die Bestimmung der Metallkonzentrationen erfolgte an einem ELAN 9000 System (Perkin Elmer, Waltham, USA). Die zu analysierenden Proben werden in einem durch Argon erzeugten Plasma bei etwa 6000 °C ionisiert und nach der Fokussierung gelangt der Ionenstrahl in einen Quadrupol, der die Ionen dann nach Masse und Ladung trennt. Für Eu(III) liegt die Nachweisgrenze bei dieser Art der Massenspektrometrie bei etwa 10 ng/l [368].

Es wurde die Eu(III)-Konzentration aller Stammlösungen und stichprobenartig die der Messlösungen bestimmt sowie die Ionenstärke über die Bestimmung der  $\text{Na}^+$ -Konzentration überprüft. Zur Charakterisierung natürlicher Urinproben und der synthetischen Modellurinlösungen wurden die Gehalte der anorganischen Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  bestimmt.

#### *Ionenchromatographie (IC)*

Die Bestimmung der anorganischen Anionenkonzentration erfolgte an einem HPLC-System (Deutsche METROHM GmbH & Co. KG, Filderstadt, Deutschland). Dieses besteht aus einer Kationenaustauschsäule (Metrosep A, 25 cm Länge, 4 mm Durchmesser) und einem Leitfähigkeitsdetektor. Zur Unterdrückung der Ausgangsleitfähigkeit der Proben kam die Suppressortechnik über eine Vorsäule (Supp 4), in der  $\text{Na}^+$ -gegen  $\text{H}^+$ -Ionen ausgetauscht werden, zum Einsatz, sodass am Detektor nur noch die Leitfähigkeit der Anionen gemessen wurde. Als Eluent wurde ein Puffer aus 1,8 mM  $\text{NaCO}_3$  und 1,7 mM  $\text{NaHCO}_3$  verwendet. Die Bestimmung von  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen konnte daher nicht mit dieser Methode erfolgen.

Zur Charakterisierung der Urinproben und synthetischen Modellurinlösungen wurden die Konzentrationen der anorganischen Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{NO}_3^-$  bestimmt.

#### *Bestimmung des Carbonat- und organischen Kohlenstoffgehaltes (TC, TIC und TOC)*

Zur Bestimmung der Konzentration von  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen und organischer Substanzen wurde in einem ersten Schritt der Gesamtkohlenstoff (TC) mit einem Multi N/C 2100 (Analytik Jena, Jena, Deutschland) gemessen. Dabei wird der in der Probe enthaltene Kohlenstoff in einem reinen  $\text{O}_2$ -Strom bei 800 °C zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. In einem zweiten, unabhängigen Schritt wird parallel dazu durch Ansäuern der Probe mit Phosphorsäure der anorganische Kohlenstoff (TIC) bestimmt und ausgeblasen. Der organische Kohlenstoffgehalt (TOC) ergibt sich dann als Differenz des TC und des TIC.

Es wurden die Ligandkonzentrationen aller Messlösungen mit CS und AS überprüft. Dazu wurde der TOC bestimmt und über die Anzahl der Kohlenstoffatome im Liganden sowie die Molmasse des C-Atoms die Konzentration der Liganden berechnet. Zur Charakterisierung natürlicher Urinproben und

der synthetischen Modellurininlösungen wurden die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen über den TIC und als Summenparameter für organische Bestandteile ebenfalls der TOC bestimmt.

### *Charakterisierung des Europium(III)-CS-Niederschlags*

Zur Untersuchung der Löslichkeit des Eu(III)-CS-Niederschlags wurden Lösungen mit je  $10^{-2}$  M Eu(III) und CS bei pH 1 – 13 (0,5er Schritte) hergestellt. Bei jedem pH-Wert wurde mit einem Einstrahlmessgerät (Helios  $\gamma$ ; Thermo Electron Corporation, Dreieich, Deutschland) die Absorption der Komplexlösung bei einer Wellenlänge von 218 nm gemessen. Zusätzlich wurde jede Lösung mittels Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) an einem BI-90 Particle Sizer (Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, USA) untersucht. Die Messungen wurden mit einem LEXEL™ Laser (Lexel Laser Division, Cambridge Lasers Laboratories Inc., Fremont, USA) bei einer Wellenlänge von 514,5 nm und einer Leistung von 400 mW durchgeführt. Die Proben wurden aufgeschüttelt und anschließend 2 min gemessen.

Darüber hinaus wurde der bei pH 4, 5 und 6 ausgefällte Niederschlag 30 min bei 4000 U/min zentrifugiert, das Pellet mit Wasser gewaschen, erneut zentrifugiert und dann für 48 h bei 50 °C getrocknet. Anschließend wurde der Niederschlag mit den folgenden Methoden untersucht.

Mittels ICP-MS und TOC wurde das Metall-Ligand-Verhältnis der Niederschläge bestimmt. Zur Untersuchung der (De-)Protonierung der funktionellen Gruppen wurde mittels Elementaranalyse das Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis von jeweils einer Niederschlagsprobe bei pH 4 und 6 bestimmt. Die Messungen erfolgten am Institut für Radiopharmazie des HZDR an einem Euro Vector CHNS-O Elementaranalysator (EuroEA 3000; HEKAtech GmbH, Wegberg, Deutschland). Darüber hinaus wurden beide Proben mittels Festkörper-NMR an der TU Dresden untersucht (siehe Kapitel 6.2).

Das Vorhandensein von Wasser im Eu(III)-CS-Niederschlag wurde mittels Differential-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Die Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. U. Steiner an der HTW Dresden an einer simultanen Thermoanalyseapparatur (STA 449 C Jupiter; NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland). Es wurden wie bei der Elementaranalyse und Festkörper-NMR die Niederschläge bei pH 4 und 6 untersucht. Die Proben wurden unter Atmosphäre mit 50 ml/min Luft bei 20 – 1000 °C mit einer Heizrate von 10 K/min verbrannt. Das Endprodukt wurde anschließend durch Röntgenpulverdiffraktometrie (Diffraktometer RD 7; Freiburger Präzisionsmechanik GmbH, Freiberg, Deutschland) mittels Eisenstrahlung identifiziert und auf Reinheit untersucht.

## 6.4 Urinuntersuchungen

### *Sammlung und Charakterisierung der Urinproben*

Die Sammlung der Urinproben von freiwilligen, gesunden Probanden erfolgte entweder über einen Zeitraum von 24 h, um tageszeitabhängige Schwankungen auszugleichen, oder als spontane Proben gegen 10 Uhr nach dem Frühstück. Die frischen Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet und innerhalb eines Tages nach der Sammlung analysiert. Aliquote jeder Probe wurden bei -20 °C gelagert.

Alle Proben wurden bezüglich Farbe, Geruch und Trübung makroskopisch charakterisiert und mittels Kontrollteststreifen (Medi-Test Combi 10® SGL; Machery-Nagel GmbH & Co. KG, Düren; Deutschland) qualitativ analysiert. Die Beurteilung der Urinfarbe erfolgte dabei an Hand des Farbfeldes nach Armstrong et al. [117]. Die pH-Werte der Proben wurden gemessen und die anorganische Zusammensetzung mittels ICP-MS und IC bestimmt (siehe Kapitel 6.3). Außerdem wurde als Summenparameter für organische Bestandteile auch der TOC ermittelt. Stichprobenartig wurden einige der Urinproben zusätzlich unter dem Mikroskop (Olympus BX 61; Olympus Europa GmbH, Hamburg, Deutschland) bei 400facher Vergrößerung im Hellfeld bzw. Phasenkontrast untersucht.

### *Synthetischer Modellurin*

Zur Bestimmung der Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) in den natürlichen Urinproben wurden Modelllösungen, die nur die anorganischen Hauptbestandteile, aber keine organischen enthielten, synthetisiert. Hierzu wurden 1 M Stammlösungen von NaCl,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Die damit synthetisierten Modelllösungen wiesen verschiedenen Zusammensetzungen auf. Modellurin 1 wurde nach Mittelwerten von Literaturdaten [14, 16-19, 21, 124] hergestellt und Lösung 2 wies doppelt so hohe Konzentrationen auf. Im Gegensatz dazu wurde Modellurin 3 auf Basis der eigenen ICP-MS- und IC-Ergebnisse der Urinproben 1 – 9 hergestellt. Die genaue Zusammensetzung der Lösungen ist in Kapitel 4.2, Tabelle 26 aufgelistet.

### *Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der (Modell-) Urinproben*

Aliquote von 3 oder 10 ml des synthetischen Modellurins oder natürlicher Urinproben wurden *in vitro* mit dem entsprechenden Volumen Metallstammlösung versetzt, sodass die Konzentration  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) bzw.  $3 \cdot 10^{-5}$  M Eu(III) betragen. Der pH-Wert der Proben wurde dabei vor und nach der Zugabe der Metalllösung gemessen, aber nicht korrigiert.

Anschließend wurden die Proben innerhalb einer Stunde wie in Kapitel 6.2 beschrieben mittels TRLFS gemessen. Im Falle von Eu(III) wurden außerdem ausgewählte Urinproben nach der Metallzugabe 10 min mit 4000 U/min zentrifugiert [299] und das Pellet in Wasser resuspendiert. Sowohl der Überstand, als auch die Resuspension wurden dann erneut mit TRLFS gemessen sowie per ICP-MS und IC analysiert. Darüber hinaus wurden die TRLFS-Spektren einiger Proben gemessen, deren pH-Wert nach der Metallzugabe auf pH 5 bzw. pH 7 korrigiert wurde.

## 6.5 Datenanalyse

### *Auswertung der Absorptions- und Emissionsspektren sowie Peakentfaltung- Origin*

Alle Absorptions- (IR) und Emissionsspektren (TRLFS) wurden mit der Software Origin 7.5G [369] ausgewertet. Hierzu wurden die in ASCII-Format gespeicherten Spektren der unterschiedlichen Messsysteme eingelesen und entsprechend aufbereitet.

Die TRLFS-Spektren wurden basislinienkorrigiert. Im Falle der statischen Einzelmessungen von Eu(III) wurden die Spektren anschließend auf den Flächeninhalt der Emission des  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs (585 – 600 nm) normiert, da die Lumineszenz in diesen Grundzustand als unabhängig von der chemischen Umgebung des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions angesehen wird [5, 12, 164, 370]. Bei Cm(III) erfolgte die Normierung auf Grund des entarteten Grundzustands immer auf den Flächeninhalt des gesamten Spektrums [152, 192, 206, 371]. Die Lage sowie die Aufspaltungen einzelner Banden wurden mit dem implementierten Peakfit-Modul unter Verwendung der Lorentz- (Cm(III)-Spektren) oder Gauß-Funktion (Eu(III)-Spektren)<sup>64</sup> bestimmt. Bei Eu(III) wurde außerdem auch das Intensitätsverhältnis  $I_1 : I_2$  über das Verhältnis der  ${}^7\text{F}_1$ - zur  ${}^7\text{F}_2$ -Bande (integrierte Peakflächen bei 585 – 600 und 600 – 630 nm) berechnet.

Darüber hinaus wurde die Lebensdauer der emittierenden Spezies ermittelt. Hierzu wurden die Emissionsintensitäten der Einzelspektren einer zeitaufgelösten Messung über die Zeit aufgetragen und die Lebensdauer aus der resultierenden Abklingkurve nach der Gleichung eines exponentiellen Zerfalls berechnet (siehe Kapitel 2.3.2, Gl. (26)). Mit Hilfe der Lebensdauer wurde anschließend die Anzahl der

<sup>64</sup> Bei pH-Werten  $\geq 8$  konnten die Eu(III)-Spektren nicht mehr zufriedenstellend mit der Gauß-Funktion gefittet werden. Dagegen ergab die Lorentz-Funktion deutlich bessere Ergebnisse und wurde daher bei basischen pH-Werten auch für alle Eu(III)-Spektren verwendet.

Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre der  $M^{3+}$ -Ionen nach den Gleichungen von Kimura et al. [171, 173, 174] berechnet (siehe Kapitel 2.3.2, Gl. (28) und (29)), wobei die Lebensdauer jeweils in ms eingesetzt wird.

*Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten und Spektren der Einzelspezies – HypSpec und Specfit*

Die Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten sowie der Spektren einzelner Spezies in den unterschiedlichen Metall-Ligand-Systemen erfolgte mittels der Programme HypSpec [372] und Specfit [366]. Hierzu wurden die in ASCII-Format gespeicherten, normierten Spektren eingelesen und alle Eingangsparameter der Messreihe(n) vorgegeben: die Metall- und Ligandkonzentrationen, der pH-Wert, die Bildungskonstanten der Metallhydroxide [188, 189] und die Protonierungskonstanten der Liganden [281, 349, 373] (Tabelle 39), sowie die gemessenen Standardspektren der  $M^{3+}$ -Aqua-Ionen in Abwesenheit eines Liganden. Im Anschluss wurden die Komplexstabilitätskonstanten und Spektren einzelner Spezies berechnet.

Da die in der Literatur angegebenen Konstanten für die Bildung der Metallhydroxide und die (De-)Protonierung der Liganden in der Regel für  $I = 0$  M gültig sind, alle Modellexperimente jedoch bei  $I = 0,1$  M durchgeführt wurden, mussten die Konstanten auf diese Ionenstärke umgerechnet werden. Für eine Reaktion  $A + B \rightleftharpoons C + D$  wird die Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz (MWG) zu

$$K^0 = \frac{\alpha_C \cdot \alpha_D}{\alpha_A \cdot \alpha_B} = K \cdot \frac{\gamma_C \cdot \gamma_D}{\gamma_A \cdot \gamma_B}, \quad (42)$$

berechnet, wobei  $\alpha_i$  und  $K^0$  die Aktivitätskoeffizienten sowie die Gleichgewichtskonstante bei  $I = 0$  M sind, während  $K$  und  $\gamma_i$  die Gleichgewichtskonstante und Aktivitätskoeffizienten für eine definierte Ionenstärke  $I \neq 0$  M sind. Durch Umformen erhält man die für eine beliebige Ionenstärke gültigen Gleichungen:

$$K = K^0 \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_C \cdot \gamma_D} \quad \text{bzw.} \quad \log K = \log K^0 + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_C - \log \gamma_D. \quad (43)$$

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei definierter Ionenstärke  $I \neq 0$  M wird die Davies-Gleichung verwendet:

$$\log \gamma_i = -0,509 z_i^2 \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right), \quad (44)$$

wobei  $z_i$  die Ladungszahl der Spezies  $i$  ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Literaturwerte und für  $I = 0,1$  M berechneten Konstanten sind in Tabelle 39 zusammengefasst.

Der Fit der gemessenen Spektren und die Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten erfolgt mittels iterativer Faktorenanalyse<sup>65</sup> (Hauptkomponentenanalyse) nach der Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate (Chi<sup>2</sup>-Minimierung) unter Verwendung eines bestimmten Algorithmus (z. B. Marquardt, Gridfit oder Alternate). Die Software zerlegt dabei die gemessenen Mischspektren an Hand der spektroskopischen Eigenschaften der Einzelspezies, die in Abhängigkeit von pH-Wert oder Konzentration variieren können, in ihre jeweiligen Bestandteile. Über die so ermittelten Konzentrationen der einzelnen Spezies im Gesamtsystem werden die Komplexstabilitätskonstanten nach dem MWG berechnet (siehe Kapitel 2.3.1). Die Eignung und erfolgreiche Anwendung dieser Programme wurde bereits in zahlreichen Publikationen zur Komplexbildung von Eu(III), Cm(III) und U(VI) mit verschiedenen Liganden demonstriert [152, 192, 194, 206, 268, 280, 335, 374].

<sup>65</sup> Datenreduziertes Verfahren, das aus empirischen Beobachtungen bzw. Messergebnissen auf die zu Grunde liegenden, latenten Variablen (Faktoren) schließt. Bei Specfit erfolgt dies durch Eigenwertzerlegung (single value decomposition) und einen anschließenden Globalfit. Für nähere Informationen siehe Glorius oder Handbuch von Specfit.

Tabelle 39: Bildungskonstanten der Metallhydroxide sowie Protonierungskonstanten der Liganden bei I = 0 M (pK<sup>0</sup>, log β<sup>0</sup>) und daraus berechnete Konstanten bei I = 0,1 M (pK, log β)

Spezies	pK <sup>0</sup>	log β <sup>0</sup>	pK	log β	Quelle
$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$		-7,6		-8,0	[188]
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$		-15,1		-15,7	[188]
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$		-23,7		-24,3	[188]
$\text{Eu}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$		-36,2		-36,6	[188]
$\text{Cm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$		-7,2		-7,6	[189]
$\text{Cm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$		-15,1		-15,7	[189]
$\text{Cm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$		-26,2		-26,8	[189]
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_5\text{N}_2\text{O}^+$		0,1		0,1	[373]
$\text{Cit}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CitH}^{3-}$	14,4	14,4	13,54	13,54	[215]
$\text{CitH}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CitH}_2^{2-}$	6,36		5,72		[349]
$\text{CitH}_2^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CitH}_3^-$	4,78		4,35		[349]
$\text{CitH}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CitH}_4$	3,13		2,92		[349]
$\text{Cit}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CitH}_2^{2-}$		20,8		19,26	[349]
$\text{Cit}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CitH}_3^-$		25,6		23,61	[349]
$\text{Cit}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CitH}_4$		27,8		26,53	[349]
$\text{Ala}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AlaH}$	9,87	9,87	9,87	9,87	[281]
$\text{AlaH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AlaH}_2^+$	2,35		2,14		[281]
$\text{Ala}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AlaH}_2^+$		12,22		12,01	[281]
$\text{Phe}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PheH}$	9,31	9,31	9,31	9,31	[281]
$\text{PheH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PheH}_2^+$	2,20		1,99		[281]
$\text{Phe}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PheH}_2^+$		11,51		11,30	[281]
$\text{Thr}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ThrH}$	9,10	9,10	9,10	9,10	[281]
$\text{ThrH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ThrH}_2^+$	2,09		1,88		[281]
$\text{Thr}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ThrH}_2^+$		11,19		10,98	[281]

*Speziationsrechnungen – HySS2006 und Medusa*

Zur Berechnung der Speziation von Cm(III) und Eu(III) in den organischen Modellligandsystemen wurde die Freeware HySS2006 [375] verwendet. Die thermodynamische Modellierung der Speziation von Eu(III) in anorganischem Modellurin und natürlichem, menschlichen Urin erfolgte mit der Software Medusa und der darunter liegenden Datenbank Hydra [356].

Notwendige Parameter, die dem jeweiligen Programm vorgegeben werden müssen, sind wie bei HypSpec und Specfit die Metall- und Ligandkonzentrationen, der pH-Wert, die Bildungskonstanten der Metallhydroxide [188, 189] und die Protonierungskonstanten der Liganden [281, 349, 373] (Tabelle 39) sowie darüber hinaus die berechneten Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplexspezies (siehe Kapitel 5.1, Tabelle 34). Alle Konstanten wurden für I = 0,1 M und T = 25 °C eingegeben. Bei der thermodynamischen Modellierung wurde auf die Hydra-Datenbank zurückgegriffen. Es wurden die Konstanten der Liganden und Komplexe, die für diese Arbeit relevant sind, entsprechend neuesten Literaturwerten aktualisiert und die eigenen Ergebnisse eingefügt. Als Zusammensetzung des modellierten Urins wurde der Mittelwert der selbst ermittelten Zusammensetzung der Urinproben 1 – 9 verwendet (siehe Kapitel 4.1, Tabelle 25). Die Berechnung der Speziation erfolgt bei beiden Programmen über das MWG.

---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zusammensetzung des verbrauchten Kernbrennstoffs eines Leichtwasserreaktors (links, [1]) und die zeitliche Entwicklung der Radiotoxizität einer Tonne nuklearen Abfalls (rechts, FP = Spaltprodukte, MA = minore Actinide, nach [2]).....	1
Abbildung 2: zeitliche Entwicklung der weltweiten Lanthanid-Produktion (www.google.de) .....	2
Abbildung 3: Radialverteilung der Elektronendichte eines Lanthanids (oben) und eines Actinids (unten) allgemein (links, nach [4]) sowie am Beispiel von Nd(III) und U(III) (rechts, nach [26]).....	5
Abbildung 4: Energiedifferenz zwischen den ( $f^{ns^2}$ )- und ( $f^{n-1}d^1s^2$ )-Konfigurationen der f-Elemente nach [3] .....	6
Abbildung 5: Actiniden- und Lanthaniden-Kontraktion am Beispiel der Ionenradien dreiwertiger Elemente [7].....	10
Abbildung 6: Kreislauf exogener und insbesondere radioaktiver Schwermetalle (www.bmu.de/strahlenschutz).....	12
Abbildung 7: Inkorporationswege, Zielorgane und Ausscheidung exogener Schwermetalle im menschlichen Körper.....	13
Abbildung 8: Akkumulation dreiwertiger Actinide und Lanthanide im Skelett und in der Leber in Abhängigkeit vom Ionenradius nach [113].....	17
Abbildung 9: Ausscheidung trivalenter Actinide über den Urin bei Ratten nach [62].....	17
Abbildung 10: Makroskopischer Aufbau einer Niere (http://www.jameda.de/gesundheitslexikon/niere) .....	19
Abbildung 11: Strukturelle Organisation einer Niere unterteilt in Funktionseinheiten (links) und Anordnung der Blutgefäße (rechts) [14].....	20
Abbildung 12: Tafel zur Bestimmung der Urinfarbe [116, 117] .....	21
Abbildung 13: schematische Darstellung der Urinzusammensetzung nach [118].....	22
Abbildung 14: Vergleich der Zusammensetzung von Urin und Blutplasma nach [16].....	23
Abbildung 15: Modell der Hydratation eines Metallions (http://dardel.info) .....	27
Abbildung 16: Schema der beiden Komplextypen .....	28
Abbildung 17: vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der elektronischen Übergänge bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie (dicke, waagerechte Linien kennzeichnen elektronische Energieniveaus, dünne Schwingungs- oder Unterniveaus) [151].....	29
Abbildung 18: Absorptionsspektrum von $Cm^{3+}$ (links, [160]) und $Eu^{3+}$ (rechts, [155]) jeweils in 1 M $HClO_4$ .....	30
Abbildung 19: Vergleich der Energieniveaus dreiwertiger Actinide und Lanthanide mit analoger f-Elektronen-konfiguration [162].....	31
Abbildung 20: partielles Energiediagramm für das $Eu^{3+}$ -Ion zur Verdeutlichung der interelektronischen Abstoßung (Term, Energieniveau), Spin-Bahn-Kopplung (Level, Unterniveau) und des Ligandenfeldeffekts (Sublevel, Stark-Niveau) nach [35] .....	31
Abbildung 21: Energieniveaudiagramme von $Cm^{3+}$ und $Eu^{3+}$ (nach [159, 160]; blau = Absorption, schwarz = strahlungslose Relaxation, rot = Lumineszenz) sowie beispielhaft die resultierenden Lumineszenzspektren der $M^{3+}$ -Aqua-Ionen im Bereich 570 - 640 nm bei Anregung mit 395 nm .....	32
Abbildung 22: Prinzip einer zeitaufgelösten Lumineszenzmessung (www.iss.com/resources/tech1/index.html) und beispielhaft ein resultierendes Spektrum .....	34
Abbildung 23: Prinzip des Quencheffektes (strahlungslose Relaxation) bei $Eu(III)$ in $H_2O$ und $D_2O$ nach [51].....	35

Abbildung 24: schematischer Aufbau des verwendeten TRLFS-Systems.....	36
Abbildung 25: Fotos des Cm(III)/Eu(III)-TRLFS-Systems am Institut für Radiochemie des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf (oben: apparative Anordnung; Mitte: Strahlengang (links) und Messplatz in der $\alpha$ -Box (rechts); unten: Küvette mit lumineszierender Cm(III)-Lösung (nicht farbgetreu)).....	36
Abbildung 26: Speziationsdiagramm von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) (links) und $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) (rechts) in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen (oben) und an Luft (unten); Berechnung mittels EQ3 [189] mit den Konstanten aus Kapitel 6.5, Tabelle 39 und Kapitel 5.1, Tabelle 37.....	37
Abbildung 27: statisches (a) und zeitaufgelöstes (b) Lumineszenzspektrum sowie Abklingkurve (c) von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) in Wasser bei pH 2,4, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C.....	38
Abbildung 28: statische Lumineszenzspektren und Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	39
Abbildung 29: statisches (a) und zeitaufgelöstes (b) Lumineszenzspektrum sowie Abklingkurve (c) von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in Wasser bei pH 1,6, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C.....	40
Abbildung 30: statische Lumineszenzspektren und Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	40
Abbildung 31: Strukturformel des Harnstoff-Liganden.....	41
Abbildung 32: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + HSt in Wasser bei pH 4, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der HSt-Konzentration.....	42
Abbildung 33: Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + HSt in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration (links) bei pH 4 und dem pH-Wert bei 1,5 M HSt (rechts).....	42
Abbildung 34: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + 1,5 M HSt in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	43
Abbildung 35: Entfaltung der gemessenen Lumineszenzspektren von a) $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + 3,5 M HSt bei pH 4 und b) $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + 1,5 M HSt bei pH 7 (– Messung, – gefittetes Spektrum, – gefittete Einzelpeaks).....	43
Abbildung 36: mittels Specfit und HypSpec entfaltete Lumineszenzspektren der einzelnen Spezies im Cm(III)-HSt-System bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen.....	44
Abbildung 37: Speziationsdiagramm von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) in wässriger HSt-Lösung bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration bei pH 4 (links) und dem pH-Wert bei 1,5 M HSt (rechts).....	44
Abbildung 38: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + HSt in Wasser bei pH 4, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der HSt-Konzentration.....	45
Abbildung 39: Entwicklung der Lebensdauer von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + HSt in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration bei pH 4 (links) und dem pH-Wert bei 1,0 M HSt (rechts).....	46
Abbildung 40: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + 1,0 M HSt in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	46
Abbildung 41: mittels Specfit und HypSpec entfaltete Lumineszenzspektren der einzelnen Spezies im Eu(III)-HSt-System bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen.....	47

Abbildung 42: Speziationsdiagramm von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in wässriger HSt-Lösung bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration bei pH 4 (links) und dem pH-Wert bei 1 M HSt (rechts).....	47
Abbildung 43: Vorgeschlagene Reaktionsgleichungen für die Mesomerie des Harnstoffs sowie die Komplexbildung mit Cm(III) und Eu(III) ([205], modifiziert nach [208]).....	48
Abbildung 44: Strukturformeln der einzelnen Citronensäure-Spezies.....	49
Abbildung 45: Speziationsdiagramm von $10^{-3}$ M Citronensäure in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C.....	50
Abbildung 46: publizierte Komplexe dreiwertiger Actinide und Lanthanide mit Citronensäure in Abhängigkeit von Metall-Ligand-Verhältnis und pH-Wert [215, 219-230, 232, 236, 239-241].....	50
Abbildung 47: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + CS in Wasser bei pH 2,4, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration.....	52
Abbildung 48: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + CS in Wasser bei pH 4,0, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration.....	52
Abbildung 49: Entwicklung der Lebensdauer von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + CS in Wasser bei $I = 0,1$ M, $T = 24$ °C und pH 2,4 (links) bzw. 4,0 (rechts) unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration.....	53
Abbildung 50: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + CS in Wasser bei pH 5,5, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration.....	53
Abbildung 51: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + CS in Wasser bei pH 8,1, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration.....	54
Abbildung 52: Entwicklung der Lebensdauer von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + CS in Wasser bei $I = 0,1$ M, $T = 24$ °C und pH 5,5 (links) bzw. pH 8,1 (rechts) unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration.....	54
Abbildung 53: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + CS in Wasser bei pH 12,5, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der CS-Konzentration.....	55
Abbildung 54: gemessene statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + $10^{-3}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	56
Abbildung 55: normierte statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + $10^{-3}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	57
Abbildung 56: Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) + $10^{-3}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert (a) sowie Bereich der biexponentiellen Abklingkurve bei pH 7 - 10 (b).....	57
Abbildung 57: mittels Specfit und HypSpec entfaltete Lumineszenzspektren der einzelnen Spezies im Cm(III)-CS-System bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen.....	59
Abbildung 58: Speziationsdiagramm von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) in wässriger CS-Lösung bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen bei pH 4 (oben links) und pH 5,5 (oben rechts) in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration sowie bei $10^{-3}$ M CS in Abhängigkeit vom pH-Wert (unten).....	60
Abbildung 59: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + CS in Wasser bei pH 2, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration.....	60

Abbildung 60: Entwicklung der Lebensdauer von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + CS in Wasser bei $I = 0,1$ M, $T = 24$ °C und pH 2 (links) bzw. pH 4 (rechts) unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration .....	61
Abbildung 61: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + CS in Wasser bei pH 4, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration .....	61
Abbildung 62: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + CS in Wasser bei pH 5,5, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration .....	62
Abbildung 63: Entwicklung der Lebensdauer von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + CS in Wasser bei $I = 0,1$ M, $T = 24$ °C und pH 5,5 (links) bzw. pH 8,5 (rechts) unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration .....	63
Abbildung 64: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + CS in Wasser bei pH 8,5, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration .....	63
Abbildung 65: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren sowie Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer (c) von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + CS in Wasser bei pH 13, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration.....	65
Abbildung 66: gemessene statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + $10^{-3}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	66
Abbildung 67: normierte statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + $10^{-3}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	67
Abbildung 68: Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + $10^{-3}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	67
Abbildung 69: gemessene statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + $3 \cdot 10^{-5}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	68
Abbildung 70: normierte statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + $3 \cdot 10^{-5}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	69
Abbildung 71: Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + $3 \cdot 10^{-5}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	69
Abbildung 72: mittels Specfit und HypSpec entfaltete Lumineszenzspektren der einzelnen Spezies im Eu(III)-CS-System bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen .....	71
Abbildung 73: Speziationsdiagramm von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in wässriger CS-Lösung bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C unter Inertbedingungen bei pH 4 (oben links) und pH 5,5 (oben rechts) in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration sowie bei $10^{-3}$ M CS in Abhängigkeit vom pH-Wert (unten).....	72
Abbildung 74: ATR-FT-IR-Absorptionsspektren von $10^{-2}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C an Luft in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	77
Abbildung 75: Speziationsdiagramm von $10^{-2}$ M Eu(III) + $10^{-2}$ M CS in wässriger Lösung bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	78
Abbildung 76: ATR-FT-IR-Absorptionsspektren (a) und ATR-FT-IR-Differenzspektren (b) von $10^{-2}$ M Eu(III) + $10^{-2}$ M CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C an Luft in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	79
Abbildung 77: Kennzeichnung der unterschiedlichen $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -Kerne im Citronensäure-Molekül .....	83
Abbildung 78: $^1\text{H}$ - (links) und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (rechts) von $0,1$ M CS in $\text{D}_2\text{O}$ bei $T = 25$ °C an Luft in Abhängigkeit vom pD-Wert .....	84
Abbildung 79: $^1\text{H}$ - (links) und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (rechts) von $0,1$ M La(III) + $0,1$ M CS in $\text{D}_2\text{O}$ bei $T = 25$ °C an Luft in Abhängigkeit vom pD-Wert .....	86

Abbildung 80: Absorption (a) und Lichtstreuung (b) von $10^{-2}$ M Eu(III) + $10^{-2}$ CS in Wasser bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C an Luft in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	88
Abbildung 81: thermoanalytische Messkurven des Eu(III)-CS-Niederschlags bei pH 4 (links) und Röntgenreflektogramm des Endprodukts (rechts) .....	89
Abbildung 82: KBr-IR-Spektrum der Eu(III)-CS-Niederschläge bei pH 4 und 6 .....	90
Abbildung 83: bestätigtes Strukturmodell des MCitH-Komplexes von Ln(III) nach Kieboom et al. und Vijverberg et al. [233-235] sowie des MCit-Komplexes von An(III) nach Eberle und Moattar [226] .....	90
Abbildung 84: Speziationsdiagramm einer Aminosäure in Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert [266] .....	91
Abbildung 85: Strukturformeln der ausgewählten Aminosäuren .....	92
Abbildung 86: gemessene (a, c, e) und normierte (b, d, f) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + Ala (a, b), Phe (c, d) bzw. Thr (e, f) in Wasser bei pH 5, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C an Luft in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration .....	93
Abbildung 87: Entwicklung der Lebensdauer von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) + Ala, Phe bzw. Thr in Wasser bei pH 5, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C an Luft in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration .....	94
Abbildung 88: mittels Specfit und HypSpec entfaltete Lumineszenzspektren der einzelnen Spezies in den Eu(III)-AS-Systemen bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C an Luft .....	94
Abbildung 89: Speziationsdiagramm von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in wässriger Ala-, Phe- bzw. Thr-Lösung bei pH 5, $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C an Luft in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration .....	95
Abbildung 90: Vorgeschlagene Reaktionsgleichung der Komplexbildung von Eu(III) mit zwitterionischen Aminosäuren [279] .....	97
Abbildung 91: lichtmikroskopische Aufnahme einer Plattenepithelzelle aus Probe 6 (a), einer Leukozyte aus Probe 5 (b) und eines dihydratisierten Calciumoxalat-Kristalls aus Probe 7 (c) bei 400facher Vergrößerung im Phasenkontrast .....	100
Abbildung 92: anorganische Zusammensetzung der untersuchten Urinproben in Absolutwerten (a) und Prozent (b) .....	101
Abbildung 93: organische und anorganische Summenparameter der untersuchten Urinproben (a) und ihre Abhängigkeit vom pH-Wert (b) .....	102
Abbildung 94: gemessene (a) und normierte (b) statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) in Modellurin 3 bei $T = 24$ °C in Abhängigkeit von pH-Wert und Citratzugabe .....	103
Abbildung 95: Entwicklung der Lumineszenzabklingkurve (links) und der Emissionslebensdauer (rechts) von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) in Modellurin 3 bei $T = 24$ °C in Abhängigkeit von pH-Wert und CS-Zugabe .....	103
Abbildung 96: statische Emissionsspektren (a) und Lumineszenzabklingkurven (b) von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) in Modell-urin 3 bei pH 4,6 nach Citratzugabe sowie in wässriger Citratlösung bei pH 4,5 und pH 5,0 .....	105
Abbildung 97: statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in Modellurin (oben + links unten) und Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer (rechts unten) bei $T = 24$ °C in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	106
Abbildung 98: statische Emissionsspektren (a) sowie Entwicklung der Lumineszenzlebensdauer (b) von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in Modellurin 3 vor und nach Citrat-Zugabe bei $T = 24$ °C in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	107
Abbildung 99: statische Emissionsspektren von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) mit anorganischen Liganden (100 mM NaCl, 3 mM NaHCO <sub>3</sub> , 50 mM NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 25 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C an Luft .....	108
Abbildung 100: statische Emissionsspektren (links) und Lumineszenzabklingkurven (rechts) von $3 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) in natürlichen Urinproben .....	112

---

Abbildung 101: statische Emissionsspektren (links) und Lumineszenzabklingkurven (rechts) von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in natürlichen Urinproben .....	115
Abbildung 102: Zusammenhang zwischen dem TOC (a) bzw. dem pH-Wert (b) einer Urinprobe und der dominierenden Bindungsform sowie zwischen dem pH-Wert und der Lumineszenzlebensdauer (c).....	118
Abbildung 103: statische Emissionsspektren (a, b) sowie Lumineszenzabklingkurven (c) von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in verschiedenen Fraktionen der Urinproben 3 und 9 .....	119
Abbildung 104: statische Emissionsspektren (links) und Lumineszenzabklingkurven (rechts) von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in Urinproben der Serie 2, die auf pH 5 (oben) bzw. pH 7 (unten) eingestellt wurden .....	120
Abbildung 105: Zusammenfassung der in dieser Arbeit charakterisierten Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe .....	123
Abbildung 106: Zusammenhang zwischen den $pK_s$ -Werten organischer Liganden und den Stabilitätskonstanten ihrer Eu(III)-Komplexe (■ 1 : 1-Komplex, ◇ 1 : 2-Komplex) bei $I = 0,1$ M und $T = 24$ °C .....	128
Abbildung 107: thermodynamische Modellierung der Speziation von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in anorganischem Modell-urin (a) und natürlichem menschlichem Urin (b).....	131
Abbildung 108: thermodynamische Modellierung der Speziation von $3 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) in natürlichem menschlichem Urin bei pathologisch niedriger (links) bzw. hoher (rechts) CS-Konzentration.....	132

---

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: elementare Elektronenkonfigurationen der Lanthanide und Actinide [3-6] .....	5
Tabelle 2: Oxidationsstufen <sup>a</sup> der Lanthanide und Actinide sowie die Farbe <sup>b</sup> ihrer wässrigen Lösungen [7, 27, 28] .....	6
Tabelle 3: Halbwertszeiten und Hauptzerfallsarten <sup>a</sup> der bisher bekannten Curium-Isotope [29, 30] .....	7
Tabelle 4: physikochemische Eigenschaften von Curium und Europium [7, 27, 72] .....	11
Tabelle 5: Verteilung dreiwertiger Actinide und Lanthanide in Organen und Geweben [62, 74, 111, 113] <sup>a</sup> .....	16
Tabelle 6: Vergleich der Zusammensetzung verschiedener Körperflüssigkeiten (alle Angaben in mM) ...	23
Tabelle 7: Konzentrationen (in mM) der wichtigsten organischen Urininhaltsstoffe [120, 122, 129-142] ...	24
Tabelle 8: Möglichkeiten zur Bestimmung der Speziation eines Elements .....	25
Tabelle 9: Eigenschaften der lumineszierenden <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>J</sub> -Übergänge von Eu(III) in wässriger Lösung (nach [5, 26]) .....	33
Tabelle 10: Komplexbildungskonstanten dreiwertiger Metalle mit Harnstoff .....	48
Tabelle 11: Vergleich der lumineszenzspektroskopischen Parameter der identifizierten Cm(III)-CS-Komplexspezies .....	58
Tabelle 12: Vergleich der lumineszenzspektroskopischen Parameter der identifizierten Eu(III)-CS-Komplexspezies .....	70
Tabelle 13: Komplexbildungskonstanten von Cm(III) und Eu(III) mit (Hydrogen-)Citrat .....	73
Tabelle 14: Komplexbildungskonstanten anderer dreiwertiger Actinide und Lanthanide mit Citronensäure .....	74
Tabelle 15: Zuordnung der ATR-FT-IR-Banden von Citronensäure in Wasser [248-250] .....	78
Tabelle 16: Zuordnung der ATR-FT-IR-Banden im Eu(III)-CS-System in Wasser bei pH 2 - 6 (alle Angaben in cm <sup>-1</sup> ) .....	80
Tabelle 17: Zuordnung der ATR-FT-IR-Banden im Eu(III)-CS-System in Wasser bei pH 8 - 12 (alle Angaben in cm <sup>-1</sup> ) .....	81
Tabelle 18: chemische Verschiebung (in ppm) der <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-Kerne von CS in D <sub>2</sub> O in Abhängigkeit vom pD-Wert .....	85
Tabelle 19: Analyse-Ergebnisse der Eu(III)-CS-Niederschläge .....	88
Tabelle 20: physikochemische Eigenschaften und pK <sub>S</sub> -Werte der Aminosäuren bei I = 0 M und T = 24 °C [280-282] .....	92
Tabelle 21: Komplexbildungskonstanten von Eu(III) mit verschiedenen zwitterionischen Aminosäuren .....	96
Tabelle 22: Komplexbildungskonstanten anderer Lanthanide und Actinide mit zwitterionischen Aminosäuren bei T = 20 - 25 °C .....	96
Tabelle 23: makroskopische Charakterisierung der untersuchten Urinproben .....	99
Tabelle 24: Ergebnisse der Kontrollteststreifen Medi-Test Combi 10 <sup>®</sup> SGL (Beispielfoto befindet sich in Anhang X) .....	99
Tabelle 25: chemische Zusammensetzung der untersuchten Urinproben (Konzentrationen in mM) .....	100
Tabelle 26: chemische Zusammensetzung der Modellurinlösungen (Konzentrationen in mM) .....	102
Tabelle 27: Vergleich der lumineszenzspektroskopischen Parameter der Cm(III)-Modellurin-Spezies 1 und 2 mit relevanten Referenzdaten .....	104
Tabelle 28: Vergleich der lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der Eu(III)-Modellurin-Spezies 1 und 2 mit relevanten Referenzdaten .....	109
Tabelle 29: Vergleich der pH-Werte vor und nach der Zugabe von Eu(III) bzw. Cm(III) zu den Urinproben .....	110
Tabelle 30: Zusammenfassung und Vergleich der lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der in dieser Arbeit bestimmten Cm(III)-Urin-Spezies mit relevanten Referenzdaten .....	113

---

Tabelle 31: Zusammenfassung und Vergleich der Lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der in dieser Arbeit bestimmten Eu(III)-Urin-Spezies mit relevanten Referenzdaten .....	116
Tabelle 32: Zusammenhang zwischen den physikochemischen Parameter und der Bindungsform von Cm(III) und Eu(III) in den Urinproben.....	117
Tabelle 33: Eu(III)- und Phosphatkonzentration (in M) der einzelnen Urinfraktionen.....	119
Tabelle 34: Zusammenfassung und Vergleich der in dieser Arbeit mittels TRLFS bestimmten Komplexstabilitätskonstanten von Cm(III) und Eu(III) mit organischen Modellliganden bei $I = 0,1 \text{ M}$ ( $\text{NaClO}_4$ ) und $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	125
Tabelle 35: Zusammenfassung und Vergleich der Stabilitätskonstanten von Cm(III) und Eu(III) mit anderen, biologisch relevanten organischen Modellliganden bei $T = 20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	126
Tabelle 36: Zusammenfassung und Vergleich der Stabilitätskonstanten anderer Actinide und Lanthanide mit biologisch relevanten organischen Modellliganden bei $T = 20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	127
Tabelle 37: Zusammenfassung und Vergleich der Stabilitätskonstanten von Cm(III) und Eu(III) mit anorganischen Modellliganden bei $T = 20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	129
Tabelle 38: Verwendete Chemikalien .....	138
Tabelle 39: Bildungskonstanten der Metallhydroxide sowie Protonierungskonstanten der Liganden bei $I = 0 \text{ M}$ ( $\text{pK}^0$ , $\log \beta^0$ ) und daraus berechnete Konstanten bei $I = 0,1 \text{ M}$ ( $\text{pK}$ , $\log \beta$ ) .....	145

---

## Literaturverzeichnis

1. E. P. Loewen: **Heavy-metal nuclear power - Could an unconventional coolant enable reactors to burn radioactive waste and produce both electric power and hydrogen?** *Am. Sci.* 92(6), 522-531 (2004)
2. M. Schmidt: *Untersuchungen zum Einbaumechanismus von Actiniden und Lanthaniden in Calciumhaltige Sekundärphasen*. Dissertation. Heidelberg: Universität Heidelberg (2009)
3. B. Kanellakopulos, C. Keller, W. Müller, G. Koch, A. Brusdeylins, H.-L. Scherff, C. Herget, K. Reinhardt und S. Specht: *Themen zur Chemie der Lanthanide und Actinide*. W. Müller und K. Maas (Hrsg.). Heidelberg: Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, 125 S. (1974)
4. C. J. Jones: *d- and f-Block Chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 175 S. (2001)
5. S. Cotton: *Lanthanide and Actinide Chemistry*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 263 S. (2006)
6. G. T. Seaborg: *Transurane - Synthetische Elemente*. Stuttgart: Franckh'sche Verlagshandlung, 141 S. (1966)
7. A. F. Hollemann, E. Wiberg und N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin: de Gruyter, 2033 S. (2007)
8. K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. R. Choppin und G. H. Lander (Hrsg.) (Hrsg.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 18: Lanthanides/Actinides: Chemistry*. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 692 S. (1994)
9. G. T. Seaborg und J. J. Katz (Hrsg.): *The Actinide Elements*. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 870 S. (1954)
10. J.-C. G. Bünzli und G. R. Choppin (Hrsg.): *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 427 S. (1989)
11. W. Müller und K. Maas (Hrsg.): *Themen zur Chemie der Lanthanide und Actinide*. Heidelberg: Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, 125 S. (1974)
12. S. P. Sinha: *Europium*. Berlin Springer Verlag, 164 S. (1967)
13. W. Müller und S. Frings: *Tier- und Humanphysiologie*. Berlin: Springer Verlag, 674 S. (2009)
14. R. F. E. Schmidt und G. E. Thews: *Physiologie des Menschen*. Berlin Springer Verlag, 880 S. (1990)
15. L. Thomas (Hrsg.): *Labor und Diagnose - Indikation und Bewertung von Laborbefunden für die medizinische Diagnostik*. Frankfurt/Main: TH-Books Verlagsgesellschaft mbH, 2016 S. (2008)
16. E. Hofmann: *Funktionelle Biochemie des Menschen*. Berlin: Akademie Verlag, 724 S. (1985)
17. W. Strassner: *Laborwerte und ihre klinische Bedeutung*. Berlin: Verlag Volk und Gesundheit, 256 S. (1980)
18. W. Rick: *Klinische Chemie und Mikroskopie*. Berlin: Springer Verlag, 543 S. (1990)
19. W. Fischer: *Urogynäkologie für Klinik und Praxis*. Leipzig: G. Thieme, 408 S. (1982)
20. E. Lehnartz: *Einführung in die chemische Physiologie*. Berlin: Verlag Julius Springer, 549 S. (1952)
21. G. Müller: *Klinische Biochemie und Laboratoriumsdiagnostik*. Jena: VEB Gustav Fischer Verlag, 267 S. (1977)
22. E. Riedel: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Berlin: de Gruyter, 414 S. (2004)
23. E. Uhlemann: *Einführung in die Koordinationschemie*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 202 S. (1977)
24. J. R. Albani: *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*. Oxford: Blackwell Science Ltd., 264 S. (2007)
25. S. P. Sinha (Hrsg.): *Systematics and the Properties of the Lanthanides*. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 648 S. (1983)
26. W. T. Carnall, J. V. Beitz und H. Crosswhite: **Spectroscopic Properties of the f-Elements in Compounds and Solutions**. In: *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, S. P. Sinha (Hrsg.). Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 389-450 (1983)
27. G. R. Choppin und E. N. Rizkalla: **Solution Chemistry of Actinides and Lanthanides**. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 18: Lanthanides/Actinides: Chemistry*, K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. R. Choppin und G. H. Lander (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science B. V., 559-590 (1994)
28. J. R. Duffield, D. M. Taylor und D. R. Williams: **The biochemistry of the f-elements**. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 18: Lanthanides/Actinides: Chemistry*, K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. R. Choppin und G. H. Lander (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science B. V., 591-621 (1994)

29. G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot und A. H. Wapstra: **The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties.** *Nuclear Physics A* 729, 3-28 (2003)
30. J. Magill, G. Pfennig und J. Galy: **Karlsruher Nuklidkarte.** Karlsruhe: European Commission (2006)
31. G. Klingelhöfer, J. Bruckner, C. D'Uston, R. Gellert und R. Rieder: **The Rosetta Alpha Particle X-ray Spectrometer (APXS).** *Space Sci. Rev.* 128(1-4), 383 - 396 (2007)
32. G. Tyler: **Rare earth elements in soil and plant systems - A review.** *Plant Soil* 267(1-2), 191-206 (2004)
33. J. A. Rard: **Chemistry and Thermodynamics of Europium and Some of its Simpler Inorganic-Compounds and Aqueous Species.** *Chem. Rev.* 85(6), 555-582 (1985)
34. I. Hemmilä, S. Dakubu, V.-M. Mukkala, H. Siitari und T. Lövgren: **Europium as a label in time-resolved immunofluorometric assays.** *Anal. Biochem.* 137(2), 335-343 (1984)
35. J.-C. G. Bünzli: **Luminescence Lanthanide Probes as Diagnostic and Therapeutic Tools.** In: *Metal ions in biological systems, Vol. 42: Metal complexes in tumor diagnosis and as anticancer agents*, A. Sigel und H. Sigel (Hrsg.). New York: Marcel Dekker Inc., 39-75 (2004)
36. S. V. Eliseeva und J.-C. G. Bünzli: **Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences.** *Chem. Soc. Rev.* 39(1), 189-227
37. E. O. Vityukova, A. V. Egorova, S. V. Bel'tyukova und V. P. Antonovich: **Determination of methacycline and glucose in biological fluids by Europium(III)-sensitized luminescence.** *J. Anal. Chem.* 59(7), 633-638 (2004)
38. Z. H. Lin, M. Wu, M. Schaferling und O. S. Wolfbeis: **Fluorescent imaging of citrate and other intermediates in the citric acid cycle.** *Angew. Chem.-Int. Edit.* 43(13), 1735-1738 (2004)
39. R. Pal, D. Parker und L. C. Costello: **A europium luminescence assay of lactate and citrate in biological fluids.** *Org. Biomol. Chem.* 7(8), 1525-1528 (2009)
40. Q. P. Qin, O. Peltola und K. Pettersson: **Time-resolved fluorescence resonance energy transfer assay for point-of-care testing of urinary albumin.** *Clin. Chem.* 49(7), 1105-1113 (2003)
41. L. A. Carreira, M. Rizk, Y. Elshabrawy, N. A. Zakhari und S. S. Toubar: **Europium(III) ion probe spectrofluorometric determination of diclofenac sodium.** *J. Pharm. Biomed. Anal.* 13(11), 1331-1337 (1995)
42. K. L. Ai, B. H. Zhang und L. H. Lu: **Europium-Based Fluorescence Nanoparticle Sensor for Rapid and Ultrasensitive Detection of an Anthrax Biomarker.** *Angew. Chem.-Int. Edit.* 48(2), 304-308 (2009)
43. O. Alptürk, O. Rusin, S. O. Fakayode, W. H. Wang, J. O. Escobedo, I. M. Warner, W. E. Crowe, V. Kral, J. M. Pruet und R. M. Strongin: **Lanthanide complexes as fluorescent indicators for neutral sugars and cancer biomarkers.** *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103(26), 9756-9760 (2006)
44. A. C. Ferrand, D. Imbert, A. S. Chauvin, C. D. B. Vandevyver und J.-C. G. Bünzli: **Non-cytotoxic, bifunctional Eu-III and Tb-III luminescent macrocyclic complexes for luminescence resonant energy-transfer experiments.** *Chem.-Eur. J.* 13(31), 8678-8687 (2007)
45. L. K. Chinen, K. P. Galen, K. T. Kuan, M. E. Dyszlewski, H. Ozaki, H. Sawai, R. S. Pandurangi, F. G. Jacobs, R. B. Dorshow und R. Rajagopalan: **Fluorescence-enhanced europium-diethylenetriaminepentaacetic (DTPA)-monoamide complexes for the assessment of renal function.** *J. Med. Chem.* 51(4), 957-962 (2008)
46. M. Bottrill, L. K. Nicholas und N. J. Long: **Lanthanides in magnetic resonance imaging.** *Chem. Soc. Rev.* 35(6), 557-571 (2006)
47. G. M. Nicolle, F. Yerly, D. Imbert, U. Bottger, J.-C. G. Bünzli und A. E. Merbach: **Towards binuclear polyaminocarboxylate MRI contrast agents? Spectroscopic and MD study of the peculiar aqueous behavior of the Ln(III) chelates of OHEC (Ln = Eu, Gd, and Tb): Implications for relaxivity.** *Chem.-Eur. J.* 9(22), 5453-5467 (2003)
48. M. Komiyama, N. Takeda und H. Shigekawa: **Hydrolysis of DNA and RNA by lanthanide ions: mechanistic studies leading to new applications.** *Chem. Commun.* 16, 1443-1451 (1999)
49. J. R. Morrow, L. A. Buttrey, V. M. Shelton und K. A. Berback: **Efficient catalytic cleavage of RNA by lanthanide(III) macrocyclic complexes - Toward synthetic nucleases for invivo applications.** *J. Am. Chem. Soc.* 114(5), 1903-1905 (1992)
50. G. R. Choppin: **Chemical properties of the rare earth elements.** In: *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*, J.-C. G. Bünzli und G. R. Choppin (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1-41 (1989)

51. J.-C. G. Bünzli: **Luminescent Probes**. In: *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*, J.-C. G. Bünzli und G. R. Choppin (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 219-293 (1989)
52. J.-C. G. Bünzli: **Rare earth luminescent centers in organic and biochemical compounds**. In: *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, G. Liu und B. Jacquier (Hrsg.). Berlin: Springer, 462-499 (2005)
53. S. Hirano und K. T. Suzuki: **Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds**. *Environ. Health Perspect.* 104, 85-95 (1996)
54. J.-C. G. Bünzli: **Europium in the limelight**. *Nat. Chem.* 2, 696 (2010)
55. S. Prucnal, J. M. Sun, W. Skorupa und M. Helm: **Switchable two-color electroluminescence based on a Si metal-oxide-semiconductor structure doped with Eu**. *Appl. Phys. Lett.* 90(18), 34-36 (2007)
56. P. P. Sun, J. P. Duan, J. J. Lih und C. H. Cheng: **Synthesis of new europium complexes and their application in electroluminescent devices**. *Adv. Funct. Mater.* 13(9), 683-691 (2003)
57. J.-C. Bünzli und C. Piguet: **Taking advantage of luminescent lanthanide ions**. *Chem. Soc. Rev.* 34(12), 1048-1077 (2005)
58. J.-C. G. Bünzli, S. Comby, A. S. Chauvin und C. D. B. Vandevyver: **New opportunities for lanthanide luminescence**. *J. Rare Earths* 25(3), 257-274 (2007)
59. R. G. Pearson: **Hard and Soft Acids and Bases**. *J. Am. Chem. Soc.* 85(22), 3533-3539 (1963)
60. R. G. Haire und L. Eyring: **Comparisons of the Binary Oxides**. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 18: Lanthanides/Actinides: Chemistry*, K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. R. Choppin und G. H. Lander (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science B. V., 413-505 (1994)
61. H. A. Eick: **Lanthanide and Actinide Halides**. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 18: Lanthanides/Actinides: Chemistry*, K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. R. Choppin und G. H. Lander (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier B. V., 365-411 (1994)
62. P. W. Durbin: **Metabolism and biological effects of the transplutonium elements**. In: *Uranium, Plutonium, Transplutonic elements*, H. C. Hodge, J. N. Stannard und J. B. Hursh (Hrsg.). Berlin: Springer Verlag, 739-896 (1973)
63. E. Ansoborlo, O. Prat, P. Moisy, C. Den Auwer, P. Guilbaud, M. Carriere, B. Gouget, J. Duffield, D. Doizi, T. Vercouter, C. Moulin und V. Moulin: **Actinide speciation in relation to biological processes**. *Biochimie* 88(11), 1605-1618 (2006)
64. W. R. Harris: **Binding Constants for Neodymium(III) and Samarium(III) with Human-Serum Transferrin**. *Inorg. Chem.* 25(12), 2041-2045 (1986)
65. M. A. Denecke, P. J. Panak, F. Burdet, M. Weigl, A. Geist, R. Klenze, M. Mazzanti und K. Gompper: **A comparative spectroscopic study of U(III)/Am(III) and Ln(III) complexed with N-donor ligands**. *Compt. Rendus Chem.* 10(10-11), 872-882 (2007)
66. M. Weigl, M. A. Denecke, P. J. Panak, A. Geist und K. Gompper: **EXAFS and time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) investigations of the structure of Cm(III)/Eu(III) complexed with di(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and different synergistic agents**. *Dalton Trans.*(7), 1281-1286 (2005)
67. S. Trumm: *Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit partitioning-relevanten Liganden*. Heidelberg: Universitätsbibliothek der Universität Heidelberg (2009)
68. A. Geist, K. Gompper, M. Weigl und T. Fanghanel: **Reduzierung der Radiotoxizität abgebrannter Kernbrennstoffe durch Abtrennung und Transmutation von Actiniden: Partitioning**. *Nachrichten — Forschungszentrum Karlsruhe* 36, 97 - 102 (2004)
69. L. M. Webb, D. M. Taylor und D. R. Williams: **Computer modelling of the chemical speciation of lanthanide and actinide elements in the human gastrointestinal tract**. *J. Alloy. Compd.* 271, 112-115 (1998)
70. L. M. Webb, D. M. Taylor und D. R. Williams: **Computer modelling of the chemical speciation of lanthanide and actinide elements in the human gastrointestinal tract: Mouth and stomach**. *Radiat. Prot. Dosim.* 79(1-4), 219-222 (1998)
71. D. M. Taylor und T. M. Gillis: **Correlation of Biokinetic Behaviour and Physicochemical Parameters within Chemical Families: Alkali Metals and Lanthanides**. *Radiat. Prot. Dosim.* 53(1-4), 183-186 (1994)
72. E. N. Rizkalla und G. R. Choppin: **Lanthanides and Actinides Hydration and Hydrolysis**. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 18: Lanthanides/Actinides: Chemistry*, K. A.

- Gschneidner Jr., L. Eyring, G. R. Choppin und G. H. Lander (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science B. V., 529-558 (1994)
73. W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. J. Pearson und T. Thoenen: *Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*. Wettingen: Nagra, 565 S. (2002)
74. P. W. Durbin: **Metabolic characteristics within a chemical family**. *Health Phys.* 2, 225-238 (1960)
75. J. R. Duffield, P. M. May und D. R. Williams: **Computer-Simulation of Metal-Ion Equilibria in Biofluids. 4. Plutonium Speciation in Human-Blood Plasma and Chelation-Therapy Using Polyaminopolycarboxylic Acids**. *J. Inorg. Biochem.* 20(3), 199-214 (1984)
76. D. Bingham und M. Dobrota: **Distribution and Excretion of Lanthanides - Comparison Between Europium Salts and Complexes**. *Biometals* 7(2), 142-148 (1994)
77. F. Ménétrier, D. M. Taylor und A. Comte: **The biokinetics and radiotoxicology of curium: A comparison with americium**. *Appl. Radiat. Isot.* 66(5), 632-647 (2008)
78. G. M. Qiu, W. Li, X. K. Li, W. Zhou und C. S. Yang: **Biological intelligence of rare earth elements in animal cells**. *J. Rare Earths* 23, 554-573 (2005)
79. A. Palasz und P. Czekaj: **Toxicological and cytophysiological aspects of lanthanides action**. *Acta Biochim. Pol.* 47(4), 1107-1114 (2000)
80. L. X. Feng, X. He, H. Q. Xiao, Z. J. Li, F. L. Li, N. Q. Liu, Z. F. Chai, Y. L. Zhao und Z. Y. Zhang: **Ytterbium and trace element distribution in brain and organic tissues of offspring rats after prenatal and postnatal exposure to ytterbium**. *Biol. Trace Elem. Res.* 117(1-3), 89-104 (2007)
81. D. M. Taylor: **The Biodistribution and Toxicity of Plutonium, Americium and Neptunium**. *Sci. Total Environ.* 83(3), 217-225 (1989)
82. N. Cohen, W. Burkart, S. T. Lo, W. W. Parkinson und L. C. Henley: **Curium Excretion Studies in Man and Baboon - a Predictive Animal-Model**. *Health Phys.* 44, 403-409 (1983)
83. R. A. Guilmette und J. A. Mewhinney: **A Biokinetic Model of Inhaled Cm Compounds in Dogs - Application to Human Exposure Data**. *Health Phys.* 57, 187-198 (1989)
84. R. D. Lloyd, D. R. Atherton, C. W. Mays, S. S. McFarlan und J. L. Williams: **The early excretion, retention and distribution of injected curium citrate in beagles**. *Health Phys.* 27(1), 61-67 (1974)
85. H. Smith, G. N. Stradling, J. R. Cooper und S. E. Ham: **Experimental studies on the use of citrate and succinate to enhance the urinary-excretion of curium in the rat**. *Health Phys.* 37(5), 701-703 (1979)
86. J. M. Smith, S. S. McFarland, S. E. Calder und C. W. Mays: **Retention and Distribution of Cm-243, Cm-244 in C57BL-DO MICE**. *Radiat. Res.* 76(2), 436-440 (1978)
87. G. A. Turner und D. M. Taylor: **The transport of plutonium, americium and curium in the blood of rats**. *Phys. Med. Biol.* 13(4), 535-546 (1968)
88. M. G. White, P. B. Dunaway und D. L. Wireman: **Comparison of Curium-243 and Plutonium-238 Biological Transport in Dairy Animals Following Intravenous Injection**. In: *Transuranics in Desert Ecosystems*, Las Vegas: United States Department of Energy, Nevada Applied Ecology Group (1977)
89. C. Lizon und P. Fritsch: **Chemical toxicity of some actinides and lanthanides towards alveolar macrophages: an in vitro study**. *Int. J. Radiat. Biol.* 75(11), 1459-1471 (1999)
90. A. Luciani, E. Polig, R. D. Lloyd und S. C. Miller: **Americium in the beagle dog: Biokinetic and dosimetric model**. *Health Phys.* 90, 459-470 (2006)
91. K. Tempel: **Metabolism of radionuclides: some comparative aspects (a review)**. *Berl. Munch. Tierarztl.* 110(11-12), 451-455 (1997)
92. J. Dulcino, J. Colard, D. Nuttinck, J. Luysterborg und G. Koch: **Immediate and long-term measures taken in following the contamination of personnel by americium-241 and curium-242**. In: *Seminar on radiation protection problems relating to transuranium elements*, Mol: Centre d'Etude de l'Energie Nucleaire, 630-646 (1971)
93. J. D. Harrison: **The gastrointestinal absorption of the actinide elements**. *Sci. Total Environ.* 100, 43-60 (1991)
94. H. G. Parker, M. D. Thaxter und M. W. Biggs: **Current Status of Curium Inhalation Exposures in Humans**. In: *Technical Report UCRL-9361*, Berkeley: University of California Lawrence Radiation Laboratory, 12 (1961)
95. W. W. Parkinson, L. C. Henley und C. W. Nestor: **Urinary-excretion of curium by 2 cases sustaining a subcutaneous intake of Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**. *Health Phys.* 39(6), 977-980 (1980)

96. D. S. Popplewell, J. D. Harrison und G. J. Ham: **Gastrointestinal absorption of neptunium and curium in humans.** *Health Phys.* 60(6), 797-805 (1991)
97. D. S. Popplewell, G. J. Ham und J. D. Harrison: **Measurements of Actinide Gut-Transfer Factors in Humans.** *Appl. Radiat. Isot.* 43(1-2), 339-347 (1992)
98. S. M. Sanders: **Excretion of Am-241 and Cm-244 Following 2 Cases of Accidental Inhalation** *Health Phys.* 27(4), 359-365 (1974)
99. J. P. Vaane und E. M. M. Deras: **Analysis of a case of internal contamination with Cm 242.** *Health Phys.* 21(6), 821-826 (1971)
100. R. E. Filipy, R. E. Toohey, R. L. Kathren und S. E. Dietert: **Deterministic effects of Am-241 exposure in the Hanford Americium Accident case.** *Health Phys.* 69(3), 338-345 (1995)
101. H. Foreman, W. Moss und B. C. Eustler: **Clinical experiences with radioactive materials.** *Am. J. Roentgenol. Radium. Ther. Nucl. Med.* 79(6), 1071-1079 (1958)
102. B. J. McMurray: **1976 Hanford Americium Exposure Incident - Accident Description.** *Health Phys.* 45(4), 847-853 (1983)
103. R. E. Toohey und R. L. Kathren: **Overview and Dosimetry of the Hanford Americium Accident Case.** *Health Phys.* 69(3), 310-317 (1995)
104. S. Frelon, P. Houpert, D. Lepetit und F. Paquet: **The chemical speciation of uranium in water does not influence its absorption from the gastrointestinal tract of rats.** *Chem. Res. Toxicol.* 18(7), 1150-1154 (2005)
105. D. M. Taylor, J. R. Duffield, D. R. Williams, L. Yule, P. W. Gaskin und P. Unalkat: **Binding of f-elements to the Iron-Transport Protein Transferrin.** *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28, 271-274 (1991)
106. J. R. Cooper und H. S. Gowing: **The Binding of Americium and Curium to Human-Serum Proteins.** *Int. J. Radiat. Biol.* 40(5), 569-572 (1981)
107. D. S. Popplewell, G. N. Stradling und G. J. Ham: **The Chemical Form of Plutonium in Urine.** *Radiat. Res.* 62(3), 513-519 (1975)
108. K. Schomaecker, D. Mocker, R. Muenze und G. J. Beyer: **Stabilities of lanthanide-protein complexes.** *Appl. Radiat. Isot.* 39(3), 261-264 (1988)
109. D. M. Taylor: **The bioinorganic chemistry of actinides in blood.** *J. Alloy. Compd.* 271, 6-10 (1998)
110. G. Montavon, C. Apostolidis, F. Bruchertseifer, U. Repinc und A. Morgenstern: **Spectroscopic study of the interaction of U(VI) with transferrin and albumin for speciation of U(VI) under blood serum conditions** *J. Inorg. Biochem.* 103(12), 1609-1616 (2009)
111. D. M. Taylor und R. W. Leggett: **A generic biokinetic model for predicting the behaviour of the lanthanide elements in the human body.** *Radiat. Prot. Dosim.* 105(1-4), 193-198 (2003)
112. A. Ando, I. Ando, T. Hiraki und K. Hisada: **Relation between the Location of Elements in the Periodic Table and Various Organ-uptake Rates.** *Nucl. Med. Biol.* 16(1), 57-80 (1989)
113. P. W. Durbin: **Distribution of the transuranic elements in mammals.** *Health Phys.* 8, 665-671 (1962)
114. A. R. Chipperfield und D. M. Taylor: **Binding of Thorium(IV), Plutonium(IV), Americium(III), and Curium(III) to constituents of bovine cortical bone in-vitro.** *Radiat. Res.* 51(1), 15-30 (1972)
115. G. N. Stradling, D. S. Popplewell und G. J. Ham: **Chemical form of americium and curium in urine.** *Health Phys.* 31(6), 517-519 (1976)
116. L. E. Armstrong: *Performing in Extreme Environments.* Champaign: Human Kinetics, 344 S. (2000)
117. L. E. Armstrong, J. A. H. Soto, F. T. Hacker, D. J. Casa, S. A. Kavouras und C. M. Maresh: **Urinary indices during dehydration, exercise, and rehydration.** *Int. J. Sport. Nutr.* 8(4), 345-355 (1998)
118. G. Lawton: **Pee-cycling.** *New Sci.* 192(2583-4), 45-47 (2006)
119. P. Decambox, P. Mauchien und C. Moulin: **Direct and fast determination of uranium in human urine samples by laser-induced time-resolved spectrofluorometry.** *Appl. Spectrosc.* 45(1), 116-118 (1991)
120. G. W. Pucher, F. R. Griffith, K. A. Brownell, J. D. Klein und M. E. Carmer: **Studies in human physiology V. Urine chemistry; Comparison of 24-hour and short-period, basal excretion; Correlations between urine constituents and menstrual and seasonal variation.** *J. Nutr.* 7(2), 131-167 (1934)
121. W. Camerer: **Observations and experiments on the ammonia excretion in human urine with consideration of further nitrogenous urine constituents and the determination of acidity according to Lieblein.** *Z. Biol.* 43, 13-45 (1902)

122. R. Siener und A. Hesse: **Influence of Different Diets on Urine Composition and the Risk of Calcium-Oxalate Stone Formation.** *Z. Ernährung.* 32(1), 46-55 (1993)
123. M. Sutton und S. R. Burastero: **Beryllium chemical speciation in elemental human biological fluids.** *Chem. Res. Toxicol.* 16(9), 1145-1154 (2003)
124. N. L. Schouw, S. Danteravanich, H. Mosbaek und J. C. Tjell: **Composition of human excreta - a case study from Southern Thailand.** *Sci. Total Environ.* 286(1-3), 155-166 (2002)
125. V. Olsauskaite, V. Paliulionyte und A. Padarauskas: **Rapid analysis of cation constituents of urine by capillary electrophoresis.** *Clin. Chim. Acta* 293(1-2), 181-186 (2000)
126. Y. D. Yang: **Simultaneous determination of creatine, uric acid, creatinine and hippuric acid in urine by high performance liquid chromatography.** *Biomed. Chromatogr.* 12(2), 47-49 (1998)
127. J. G. Heathcote, D. M. Davies und C. Haworth: **Improved technique for analysis of amino acids and related compounds on thin layers of cellulose. 5. Quantitative determination of Urea in urine.** *J. Chromatogr. A* 60(1), 103-109 (1971)
128. J. F. Jen, S. L. Hsiao und K. H. Liu: **Simultaneous determination of uric acid and creatinine in urine by an eco-friendly solvent-free high performance liquid chromatographic method.** *Talanta* 58(4), 711-717 (2002)
129. D. F. Putnam: **Composition and concentrative properties of human urine.** In: *NASA contractor report NASA CR 1802*, D. McDonnell (Hrsg.). Washington D.C.: National Aeronautics and Space Administration, 1-109 (1971)
130. S. Goldman: **Analysis of Amino Acids in Body Fluid by Liquid Chromatography-Mass-Spectrometry.** WO 2009/006338 A1, W. I. P. Organization (2008)
131. B. J. Wildman, P. E. Jackson, W. R. Jones und P. G. Alden: **Analysis of Anion Constituent of Urine by Inorganic Capillary Electrophoresis.** *J. Chromatogr. A* 546(1-2), 459-466 (1991)
132. N. Laube, B. Jansen und A. Hesse: **Citric acid or citrates in urine: which should we focus on in the prevention of calcium oxalate crystals and stones?** *Urol. Res.* 30(5), 336-341 (2002)
133. M. S. Edwards, C. H. Gray und M. E. Wood: **Citric Acid and the Excretion of Oestrone and Oestradiol.** *J. Endocrinol.* 6(4), 440-448 (1950)
134. O. Ostberg: **The citric acid content of normal people.** *Biochem. Z.* 208, 352-353 (1929)
135. O. Ostberg: **The citric acid content of urea in acidose and alkalose.** *Biochem. Z.* 226, 162-163 (1930)
136. W. M. Boothby und M. Adams: **The occurrence of citric acid in urine and body fluids.** *Am. J. Physiol.* 107(2), 471-479 (1934)
137. P. A. Drewes: **Carbohydrate Derivatives and Metabolites.** In: *Clinical Chemistry Principles and Technics*, R. J. Henry (Hrsg.). New York: Hoeber Medical Division, Harper and Row (1964)
138. O. Fürth, H. Minnibeck und E. Edel: **The role of citric acid in the metabolism of carbohydrate.** *Biochem. Z.* 269, 379-396 (1934)
139. C. Renata, V. Fabio, B. Angela und S. Sergio: **Citrate and mineral metabolism: Kidney stones and bone disease.** *Front. Biosci.* 8, S1084-S1106 (2003)
140. H. Kataoka, S. Matsumura und M. Makita: **Determination of amino acids in biological fluids by capillary gas chromatography with nitrogen-phosphorus selective detection.** *J. Pharm. Biomed. Anal.* 15(9-10), 1271-1279 (1997)
141. C. Carducci, M. Birarelli, V. Leuzzi, G. Santagata, P. Serafini und I. Antonozzi: **Automated method for the measurement of amino acids in urine by high-performance liquid chromatography.** *J. Chromatogr. A* 729(1-2), 173-180 (1996)
142. J. R. Duffield, K. Edwards, D. A. Evans, D. M. Morrish, R. A. Vobe und D. R. Williams: **Low-Molecular Mass Aluminium Complex Speciation in Biofluids.** *J. Coord. Chem.* 23(1-4), 277-290 (1991)
143. *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology.* R. Cornelis (Hrsg.). Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 657 S. (2003)
144. J. Burgess: *Metal Ions in Solution.* Chichester: Ellis Horwood Limited, 481 S. (1978)
145. S. Skanthakumar, M. R. Antonio, R. E. Wilson und L. Soderholm: **The curium aqua ion.** *Inorg. Chem.* 46(9), 3485-3491 (2007)
146. E. N. Rizkalla und G. R. Choppin: **Hydration of Lanthanides and Actinides in Solution.** *J. Alloy. Compd.* 180, 325-336 (1992)
147. G. R. Choppin: **Inner versus outer sphere complexation of f-elements.** *J. Alloy. Compd.* 249(1-2), 9-13 (1997)

148. G. R. Choppin: **Factors in Ln(III) complexation.** *J. Alloy. Compd.* 249(1-2), 1-8 (1997)
149. G. R. Choppin und D. R. Peterman: **Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry.** *Coord. Chem. Rev.* 174, 283-299 (1998)
150. T. Fanghänel und J. I. Kim: **Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines.** *J. Alloy. Compd.* 271, 728-737 (1998)
151. G. Stein und E. Wurzburg: **Energy gap law in solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions.** *J. Chem. Phys.* 62(1), 208-213 (1975)
152. M. Glorius: *Zum Komplexbildungsverhalten ausgewählter Actiniden (U, Np, Cm) mit mikrobiellen Bioliganden.* Dissertation. Dresden: Technische Universität Dresden (2010)
153. S. N. Misra und S. O. Sommerer: **Absorption-spectra of lanthanide complexes in solution.** *Appl. Spectros. Rev.* 26(3), 151-202 (1991)
154. B. R. Judd: **Optical Absorption Intensities Of Rare-Earth Ions.** *Phys. Rev.* 127(3), 750-761 (1962)
155. G. S. Ofelt: **Intensities of crystal spectra of rare-earth ions.** *J. Chem. Phys.* 37(3), 511-520 (1962)
156. W. T. Carnall: **The Absorption and Fluorescence Spectra of Rare Earth Ions in Solution.** In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 3: Non-Metallic Compounds-I*, K. A. Gschneidner Jr. und L. Eyring (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science B. V., 171-208 (1979)
157. W. T. Carnall: **A systematic analysis of the spectra of trivalent actinide chlorides in D<sub>3h</sub> site symmetry.** *J. Chem. Phys.* 96(12), 8713-8726 (1992)
158. W. T. Carnall, P. R. Fields und K. Rajnak: **Spectral Intensities of Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution: 2. Pm<sup>3+</sup> Sm<sup>3+</sup> Eu<sup>3+</sup> Gd<sup>3+</sup> Tb<sup>3+</sup> Dy<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup>.** *J. Chem. Phys.* 49(10), 4412-4423 (1968)
159. W. T. Carnall, P. R. Fields und K. Rajnak: **Electronic energy levels in trivalent lanthanide aquo ions. 1. Pr<sup>3+</sup> Nd<sup>3+</sup> Pm<sup>3+</sup> Sm<sup>3+</sup> Dy<sup>3+</sup> Ho<sup>3+</sup> Er<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>.** *J. Chem. Phys.* 49(10), 4424-4442 (1968)
160. W. T. Carnall, P. R. Fields und K. Rajnak: **Electronic energy levels of trivalent lanthanide aquo ions. 4. Eu<sup>3+</sup>.** *J. Chem. Phys.* 49(10), 4450-4455 (1968)
161. W. T. Carnall und K. Rajnak: **Electronic-energy level and intensity correlations in spectra of trivalent actinide aquo ions. 2. Cm<sup>3+</sup>.** *J. Chem. Phys.* 63(8), 3510-3514 (1975)
162. J. I. Kim, R. Klenze und H. Wimmer: **Fluorescence Spectroscopy of Curium(III) and Application.** *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28, 347-356 (1991)
163. J. V. Beitz: **F-State Luminescence of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Solution.** *J. Alloy. Compd.* 207, 41-50 (1994)
164. J. V. Beitz: **Similarities and Differences in Trivalent Lanthanide- and Actinide-Solution Absorption Spectra and Luminescence Studies.** In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 18: Lanthanides/Actinides: Chemistry*, K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G. R. Choppin und G. H. Lander (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science B. V., 159-196 (1994)
165. F. S. Richardson: **Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems.** *Chem. Rev.* 82(5), 541-552 (1982)
166. D. I. Ryabchikov und V. A. Ryabukhin: *Yttrium and the Lanthanide Elements.* London: Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, 365 S. (1970)
167. W. D. Horrocks Jr. und M. Albin: **Lanthanide Ion Luminescence in Coordination Chemistry and Biochemistry.** In: *Progress in Inorganic Chemistry*, S. J. Lippard (Hrsg.). Hoboken: John Wiley 1-104 (1984)
168. A. Heller: **Formation of Hot OH Bonds in the Radiationless Relaxations of Excited Rare Earth Ions in Aqueous Solutions.** *J. Am. Chem. Soc.* 88(9), 2058 - 2059 (1966)
169. I. Billard: **Lanthanide and actinide solution chemistry as studied by time-resolved emission spectroscopy.** In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 33*, K. A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli und V. K. Pecharsky (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science B. V., 465-514 (2003)
170. W. D. Horrocks Jr. und D. R. Sudnick: **Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water-Molecules.** *J. Am. Chem. Soc.* 101(2), 334-340 (1979)
171. T. Kimura und Y. Kato: **Luminescence study on hydration states of lanthanide(III)-polyaminopolycarboxylate complexes in aqueous solution.** *J. Alloy. Compd.* 277, 806-810 (1998)
172. P. P. Barthelemy und G. R. Choppin: **Luminescence study of complexation of Europium and dicarboxylic-acids.** *Inorg. Chem.* 28(17), 3354-3357 (1989)
173. T. Kimura und G. R. Choppin: **Luminescence Study on the Determination of the Hydration Number of Cm(III).** *J. Alloy. Compd.* 213, 313-317 (1994)

174. T. Kimura, G. R. Choppin, Y. Kato und Z. Yoshida: **Determination of the hydration number of Cm(III) in various aqueous solutions.** *Radiochim. Acta* 72(2), 61-64 (1996)
175. J. V. Beitz: **Laser-Induced Fluorescence Studies of Cm<sup>3+</sup> Complexes in Solution.** *Radiochim. Acta* 52-3, 35-39 (1991)
176. P. J. Breen und W. Dehorrocks: **Europium(III) Luminescence Excitation Spectroscopy - Inner-Sphere Complexation of Europium(III) by Chloride, Thiocyanate, and Nitrate Ions.** *Inorg. Chem.* 22(3), 536-540 (1983)
177. G. R. Choppin und P. J. Unrein: **Halide Complexes of the Lanthanide Elements.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25(4), 387-393 (1963)
178. G. R. Choppin und J. Ketels: **Thiocyanate Complexes of Some Trivalent Lanthanide and Actinide Elements.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27(6), 1335-1339 (1965)
179. R. G. De Carvalho und G. R. Choppin: **Lanthanide and Actinide Sulfate Complexes. I - Determination of Stability Constants.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29(3), 725-735 (1967)
180. T. Fanghänel, H. T. Weger, T. Konnecke, V. Neck, P. Paviet-Hartmann, E. Steinle und J. I. Kim: **Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 M NaCl).** *Radiochim. Acta* 82, 47-53 (1998)
181. Y. Haas und G. Stein: **Pathways of Radiative and Radiationless Transitions in Europium(III) Solutions - Role of Solvents and Anions.** *J. Phys. Chem.* 75(24), 3668-3677 (1971)
182. H. M. N. H. Irving und P. K. Khopkar: **The stability of the chloride complexes of europium.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26(9), 1561-1569 (1964)
183. J. I. Kim, R. Klenze, H. Wimmer, W. Runde und W. Hauser: **A Study of the Carbonate Complexation of Cm-III and Eu-III by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy.** *J. Alloy. Compd.* 213, 333-340 (1994)
184. X. W. Liu und R. H. Byrne: **Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 61(8), 1625-1633 (1997)
185. Y. R. Luo und R. H. Byrne: **Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 68(4), 691-699 (2004)
186. P. Paviet, T. Fanghanel, R. Klenze und J. I. Kim: **Thermodynamics of curium(III) in concentrated electrolyte solutions: Formation of sulfate complexes in NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions.** *Radiochim. Acta* 74, 99-103 (1996)
187. M. Ward und G. A. Welch: **The Chloride Complexes of Trivalent Plutonium, Americium, and Curium.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2(5-6), 395-402 (1956)
188. W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. J. Pearson und T. Thoenen: **Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01.** *Radiochim. Acta* 90(9-11), 805-813 (2002)
189. R. J. Silva, G. Bidoglio, M. H. Rand, P. B. Robouch, H. Wanner und I. Puigdomènech: *Chemical Thermodynamics, Vol. 2. Chemical Thermodynamics of Americium.* F. J. Mompean, M. Illemassène und J. Perrone (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science B. V., 392 S. (1995)
190. T. J. Wolery: **EQ3/6. A software package for the geochemical modelling of aqueous systems.** In: UCRL-MA-110662, part I, Las Vegas, USA: Lawrence Livermore National Laboratory (1992)
191. N. M. Edelstein, R. Klenze, T. Fanghanel und S. Hubert: **Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation.** *Coord. Chem. Rev.* 250(7-8), 948-973 (2006)
192. H. Moll, A. Johnsson, M. Schafer, K. Pedersen, H. Budzikiewicz und G. Bernhard: **Curium(III) complexation with pyoverdins secreted by a groundwater strain of Pseudomonas fluorescens.** *Biometals* 21(2), 219-228 (2008)
193. C. Moulin, P. Decambox und P. Mauchien: **Determination of Curium at 0.1 ng Levels in a Micellar Medium by Time-Resolved Laser-Induced Spectrofluorimetry.** *Anal. Chim. Acta* 254(1-2), 145-151 (1991)
194. M. Glorius, H. Moll und G. Bernhard: **Complexation of Curium(III) with hydroxamic acids investigated by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy.** *Polyhedron* 27(9-10), 2113-2118 (2008)
195. H. Wimmer, R. Klenze und J. I. Kim: **A Study of Hydrolysis Reaction of Curium(III) by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy.** *Radiochim. Acta* 56(2), 79-83 (1992)
196. T. Fanghänel, J. I. Kim, P. Paviet, R. Klenze und W. Hauser: **Thermodynamics of Radioactive Trace-Elements in Concentrated Electrolyte-Solutions - Hydrolysis of Cm<sup>3+</sup> in NaCl-Solutions.** *Radiochim. Acta* 66-7, 81-87 (1994)

197. T. Rabung, M. Altmaier, V. Neck und T. Fanghänel: **A TRLFS study of Cm(III) hydroxide complexes in alkaline CaCl<sub>2</sub> solutions.** *Radiochim. Acta* 96(9-11), 551-559 (2008)
198. S. P. Sinha: *Systematics and the Properties of the Lanthanides*. S. (1983)
199. C. Moulin, J. Wei, P. Van Iseghem, I. Laszak, G. Plancque und V. Moulin: **Europium complexes investigations in natural waters by time-resolved laser-induced fluorescence.** *Anal. Chim. Acta* 396(2-3), 253-261 (1999)
200. G. Plancque, V. Moulin, P. Toulhoat und C. Moulin: **Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence.** *Anal. Chim. Acta* 478, 11-22 (2003)
201. C. M. Andolina, R. A. Mathews und J. R. Morrow: **Solution Chemistry of Europium(III) Aqua Ion at Micromolar Concentrations as Probed by Direct Excitation Luminescence Spectroscopy.** *Helv. Chim. Acta* 92(11), 2330-2348 (2009)
202. G. Schubiger, C. Bachmann, P. Barben, J. P. Colombo, O. Tonz und D. Schupbach: **N-Acetylglutamate synthetase deficiency - diagnosis, management and follow-up of a rare disorder of ammonia detoxication.** *Eur. J. Pediatr.* 150(5), 353-356 (1991)
203. I. N. Kaganskii und N. P. Lopatina: **Stability of urea complexes of calcium and magnesium in aqueous solutions** *Zh. Neorg. Khim.* 15(9), 2333-2335 (1970)
204. J. Maslowska und H. Czerwinska: **Polarographic Studies on Iron(II) Complexes with Carbamide Derivates Containing Alkyl Substituents.** *Inorg. Chem.* 24(26), 4511-4515 (1985)
205. A. Heller, A. Barkleit und G. Bernhard: **Complexation of Curium(III) and Europium(III) with Urea and in Human Urine.** In: *Proceedings of NRC7 - Seventh International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Budapest (2008)
206. A. Heller, A. Barkleit, G. Bernhard und J.-U. Ackermann: **Complexation study of europium(III) and curium(III) with urea in aqueous solution investigated by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy.** *Inorg. Chim. Acta* 362, 1215-1222 (2009)
207. Z. Wang, A. R. Felmy, Y. X. Xia und M. J. Mason: **A fluorescence spectroscopic study on the speciation of Cm(III) and Eu(III) in the presence of organic chelates in highly basic solutions.** *Radiochim. Acta* 91(6), 329-337 (2003)
208. M. Morgenstern, R. Klenze und J. I. Kim: **The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range.** *Radiochim. Acta* 88(1), 7-16 (2000)
209. T. Theophanides und P. D. Harvey: **Structural and Spectroscopic Properties of Metal - Urea Complexes.** *Coord. Chem. Rev.* 76, 237-264 (1987)
210. V. Shulman und T. Kramareva: **Determination of the Stability of Complexes in the Copper(II)-Urea System.** *Zh. Neorg. Khim.* 10 (1965)
211. A. C. Kuyper und H. A. Mattill: **Some aspects of citric acid metabolism.** *J. Biol. Chem.* 103(1), 51-60 (1933)
212. G. Rajagopal: **A simple Colorimetric Procedure for Estimation of Citric-Acid in Urine.** *Indian J. Exp. Biol.* 22(7), 391-392 (1984)
213. C. C. Sherman, L. B. Mendel, A. H. Smith und M. C. Toothill: **The citric acid formed in animal metabolism.** *J. Biol. Chem.* 113(1), 247-263 (1936)
214. G. Graca, I. F. Duarte, B. J. Goodfellow, A. S. Barros, I. M. Carreira, A. B. Couceiro, M. Spraul und A. M. Gil: **Potential of NMR Spectroscopy for the study of human amniotic fluid.** *Anal. Chem.* 79(21), 8367-8375 (2007)
215. A. M. N. Silva, X. L. Kong und R. C. Hider: **Determination of the pK<sub>a</sub> value of the hydroxyl group in the alpha-hydroxycarboxylates citrate, malate and lactate by <sup>13</sup>C NMR: implications for metal coordination in biological systems.** *Biometals* 22(5), 771-778 (2009)
216. S. Hubert, Hussonno.M, L. Brillard, G. Goby und Guillaum.R: **Simultaneous Determination of Constant Formation of Citric Complexes of Americium, Curium, Californium, Einsteinium and Fermium.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36(10), 2361-2366 (1974)
217. A. V. Stepanov: **Electromigration method of determining the instability constant of complex compounds of elements in the state of extreme dilution** *Radiokhimiya* 1, 668-673 (1959)
218. A. I. Moskvina, G. V. Khalturin und A. D. Gel'man: **Determination of the composition and instability constants of citrate and tartrate complexes of americium (III) by the ion-exchange method.** *Radiokhimiya* 4, 162-166 (1962)
219. A. I. Moskvina, V. P. Zaitseva und A. D. Gel'man: **Study of the complexing of trivalent plutonium with anions of acetic, citric, and tartaric acids.** *Radiokhimiya* 6(2), 214-230 (1964)

220. A. V. Stepanov: **Comparative Stability of Yttrium Rare Earth and Actinide Complexes with Oxalic, Citric, Ethylenediaminetetra-Acetic and 1,2-Diaminocyclohexane-Tetraacetic Acid Anions.** *Zh. Neorg. Khim.* 16(11), 2981-2985 (1971)
221. E. Ohyoshi und A. Ohyoshi: **A Study of Complexes with a Polybasic Acid - Am(III) Citrate Complexes.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33(12), 4265-4273 (1971)
222. S. Hubert: *Recherche des la consequence thermodynamique de l'effet nephelauxetique dans des complexes citriques des elements 4f et 5f trivalents.* Dissertation. Paris: Universite Paris-Sud (1977)
223. S. Hubert, M. Hussonnois und R. Guillaumont: **Evidence of Nephelauxetic effect in a citric complex of 4f series elements.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973)
224. F. Moattar: *Über die in Komplexbildnermischungen auftretenden Verbindungen dreiwertiger Transurane.* Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe, 48 S. (1971)
225. S. H. Eberle: *Komplexverbindungen der Actiniden mit organischen Liganden.* Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe, 214 S. (1970)
226. S. Bouhlassa und R. Guillaumont: **Citric Complexes and Americium Citrates.** *J. Less Common Met.* 99(1), 157-171 (1984)
227. S. H. Eberle und F. Moattar: **Die Komplexe des Am(III) mit Zitronensäure.** *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8(3), 265-270 (1972)
228. Y. Suzuki, T. Nankawa, T. Yoshida, T. Ozaki, T. Ohnuki, A. J. Francis, S. Tsushima, Y. Enokida und I. Yamamoto: **Biodegradation of Eu(III)-citrate complexes by Pseudomonas fluorescens.** *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 266(2), 199-204 (2005)
229. R. Guillaumont und L. Bourderie: **Citric Complexes of 4f and 5f Elements.** *Bull. Soc. Chim. Fr.* 8, 2806-2809 (1971)
230. R. Schultheiss und G. Gliemann: **Magnetic Circularly Polarized Luminescence of Europium(III)-Ethylenediamine Tetraacetate and Europium(III)-Bis-Citric Acid.** *J. Lumin.* 35(5), 261-266 (1986)
231. J. N. Mathur, K. Cernochova und G. R. Choppin: **Thermodynamics and laser luminescence spectroscopy of binary and ternary complexation of Am<sup>3+</sup>, Cm<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> with citric acid, and citric acid plus EDTA at high ionic strength.** *Inorg. Chim. Acta* 360(6), 1785-1791 (2007)
232. H. F. Aly und R. M. Latimer: **Extraction of Transplutonium Elements by Di-2-Ethylhexylphosphoric Acid. 1. Stability Constants of Curium, Berkelium, Californium and Einsteinium with Some Hydroxycarboxylic Acids.** *Radiochim. Acta* 14(1), 27-31 (1970)
233. P. G. Daniele, A. Derobertis, C. Rigano und S. Sammartano: **Ionic strength dependence of formation constants. 6. La<sup>3+</sup>-acetate, La<sup>3+</sup>-malonate and La<sup>3+</sup>-citrate complexes in aqueous solution.** *Ann. Chim.* 75(3-4), 115-120 (1985)
234. A. P. G. Kieboom, J. M. Vandertoorn, J. A. Peters, W. Bovee, A. Sinnema, C. A. M. Vijverberg und H. Vanbekkum: **Complexation of Acetate and Citrate Anions with Dysprosium(III) in Aqueous-Solution as Studied by O-17 NMR-Spectroscopy.** *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 97(9), 247-248 (1978)
235. A. P. G. Kieboom, C. A. M. Vijverberg, J. A. Peters und H. Vanbekkum: **Complexation of Acetate, Glycolate, Lactate, Malate and Citrate Anions with Lanthanide(III) Cations in Aqueous-Solution as Studied by NMR-Spectroscopy.** *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 96(12), 315-316 (1977)
236. C. A. M. Vijverberg, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom und H. Vanbekkum: **An NMR-Study of Gadolinium(III) Hydroxycarboxylate Complexes in Aqueous-Medium Using Gd(III) Induced C-13 Relaxation Rate Enhancements.** *Tetrahedron* 42(1), 167-174 (1986)
237. H. Itoh, M. Fujisawa, Y. Ikegami und Y. Suzuki: **Stability constants of rare earth citrate complex species.** *Lanthanide Actinide Res.* 1, 79-88 (1985)
238. A. Moutte und R. Guillaumont: **Complexes citriques d'actinium et de curium.** *Rev. Chim. Miner.* 6, 603-610 (1969)
239. B. S. Jensen und H. Jensen: **Complex Formation of Radionuclides with Organic Ligands Commonly Found in Ground Water.** *Radiochim. Acta* 44/45, 45-49 (1988)
240. P. G. Daniele, A. Derobertis, C. Destefano, A. Gianguzza und S. Sammartano: **Studies On Polyfunctional O-Ligands - Formation Thermodynamics of Simple and Mixed Alkali-Metal Complexes with Citrate at Different Ionic Strengths in Aqueous-Solution.** *J. Chem. Res.* 10, 300-301 (1990)
241. S. Bouhlassa, M. Petitramel und R. Guillaumont: **Neodymium Citrate Complexes.** *Bull. Soc. Chim. Fr.*(1-2), 5-11 (1984)

242. N. A. Wall, M. Borkowski, J. F. Chen und G. R. Choppin: **Complexation of americium with humic, fulvic and citric acids at high ionic strength.** *Radiochim. Acta* 90(9-11), 563-568 (2002)
243. F. Moattar: **Über die in Komplexbildnermischungen auftretenden Verbindungen dreiwertiger Transurane.** karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe (1971)
244. H. Moll, V. Brendler und G. Bernhard: **Aqueous curium(III) phosphate species characterized by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy.** *Radiochim. Acta* accepted (2010)
245. T. Fujita: **Structural Investigation of the Divalent Iron and Manganese Complexes with Citric-Acid by Infrared-Spectroscopy.** *Chem. Pharmaceut. Bull.* 30(10), 3461-3465 (1982)
246. M. Clausen, L. O. Ohman und P. Persson: **Spectroscopic studies of aqueous gallium(III) and aluminium(III) citrate complexes.** *J. Inorg. Biochem.* 99(3), 716-726 (2005)
247. C. B. Yuan, J. Z. Liu, D. Q. Zhao, Y. J. Wu und J. Z. Ni: **Lanthanide-Induced Shift and Relaxation Rate Studies of the Aqueous Complexation of Citrate.** *Polyhedron* 14(23-24), 3579-3583 (1995)
248. T. Toraishi, S. Nagasaki und S. Tanaka: **A theoretical study on molecular structure of Eu(III)-salicylate complexes in aqueous system.** *Theochem-J. Mol. Struct.* 757(1-3), 87-97 (2005)
249. P. C. Hidber: *Zusammenhang von Struktur und Wirkung von Carbonsäuren als Verflüssiger für wässrige Aluminiumoxidsuspensionen.* Dissertation. Zürich: ETH Zürich (1993)
250. M. Lindegren, J. S. Loring und P. Persson: **Molecular Structures of Citrate and Tricarballoylate Adsorbed on alpha-FeOOH Particles in Aqueous Suspensions.** *Langmuir* 25(18), 10639-10647 (2009)
251. S. P. Pasilis und J. E. Pemberton: **Spectroscopic investigation of uranyl(VI) and citrate coadsorption to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 72(2), 277-287 (2008)
252. K. Lackovic, B. B. Johnson, M. J. Angove und J. D. Wells: **Modeling the adsorption of citric acid onto Mulloorina illite and related clay minerals.** *J. Colloid Interface Sci.* 267(1), 49-59 (2003)
253. G. B. Deacon und R. J. Phillips: **Relationships Between The Carbon-Oxygen Stretching Frequences Of Carboxylato Complexes And The Type Of Carboxylate Coordination.** *Coord. Chem. Rev.* 33(3), 227-250 (1980)
254. M. Kakihana, T. Nagumo, M. Okamoto und H. Kakihana: **Coordination Structures for Uranyl Carboxylate Complexes in Aqueous Solution Studied by IR and C13 NMR Spectra.** *J. Phys. Chem.* 91(24), 6128-6136 (1987)
255. G. Montavon, C. Hennig, P. Janvier und B. Grambow: **Comparison of complexed species of Eu in alumina-bound and free polyacrylic acid: A spectroscopic study.** *J. Colloid Interface Sci.* 300(2), 482-490 (2006)
256. D. K. Rastogi und A. K. Srivastava: **Compounds of Thallium(3) with Phthalic, Mandelic, Cinnamic, Citric and Malic Acids and Glycine.** *Indian J. Chem.* 7(7), 717-719 (1969)
257. S. P. Pasilis und J. E. Pemberton: **Speciation and coordination chemistry of uranyl(VI)-citrate complexes in aqueous solution.** *Inorg. Chem.* 42(21), 6793-6800 (2003)
258. P. Thakur, J. L. Conca, L. J. Van De Burgt und G. R. Choppin: **Complexation and the laser luminescence studies of Eu(III), Am(III), and Cm(III) with EDTA, CDTA, and PDTA and their ternary complexation with dicarboxylates.** *J. Coord. Chem.* 62(23), 3719-3737 (2009)
259. P. Thakur, P. N. Pathak, T. Gedris und G. R. Choppin: **Complexation of Eu(III), Am(III) and Cm(III) with Dicarboxylates: Thermodynamics and Structural Aspects of the Binary and Ternary Complexes.** *J. Solut. Chem.* 38(3), 265-287 (2009)
260. G. R. Choppin, P. Thakur und J. N. Mathur: **Thermodynamics and the structure of binary and ternary complexation of Am<sup>3+</sup> Cm<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> with DTPA and DTPA+IDA.** *Compt. Rendus Chem.* 10(10-11), 916-928 (2007)
261. A. U. Nwankwoala, N. O. Egiebor, C. Gilbert und K. Nyavor: **Batch culture biodegradation of methylhydrazine contaminated NASA wastewater.** *Biodegradation* 10(2), 105-112 (1999)
262. A. P. Sobolev, E. Brosio, R. Gianferri und A. L. Segre: **Metabolic profile of lettuce leaves by high-field NMR spectra.** *Magn. Reson. Chem.* 43(8), 625-638 (2005)
263. D. Emeis, W. Anker und K.-P. Wittern: **Quantitative C-13 NMR spectroscopic studies on the equilibrium of formaldehyde with its releasing cosmetic preservatives.** *Anal. Chem.* 79(5), 2096-2100 (2007)
264. M. Shyamala, S. R. Dharwadkar und M. S. Chandrasekharaiah: **Thermal decomposition of europium formate and oxalate.** *Thermochim. Acta* 56(2), 135-146 (1982)
265. K. Schreier und H. Pluckthun: **Untersuchungen über den Gehalt an freien Aminosäuren im Serum und Urin.** *Biochem. Z.* 320(5), 447-465 (1950)

266. D. Fekkes, A. Voskuilen-Kooyman, R. Jankie und J. Huijmans: **Precise analysis of primary amino acids in urine by an automated high-performance liquid chromatography method: comparison with ion-exchange chromatography.** *J. Chromatogr. B.* 744(1), 183-188 (2000)
267. K. Dose: *Biochemie. Eine Einführung.* Berlin: Springer, 261 S. (1996)
268. H. Moll und G. Bernhard: **Complex formation of curium(III) with amino acids of different functionalities: L-threonine and O-phospho-L-threonine.** *J. Coord. Chem.* 60(16), 1795-1807 (2007)
269. A. E. Elkhilya, L. I. Martynenko und V. I. Spitsyn: **Stability Constants of Alpha-Alaninates of Rare-Earth Elements.** *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 176(4), 855-857 (1967)
270. C. Kremer, J. Torres, S. Dominguez und A. Mederos: **Structure and thermodynamic stability of lanthanide complexes with amino acids and peptides.** *Coord. Chem. Rev.* 249(5-6), 567-590 (2005)
271. S. Lal: **Polarographic Study of Europium(III)-L-Proline Complexes.** *Aust. J. Chem.* 25(7), 1571-1573 (1972)
272. A. A. Mohamed, M. F. Bakr und K. A. Abd El-Fattah: **Thermodynamic studies on the interaction between some amino acids with some rare earth metal ions in aqueous solutions.** *Thermochim. Acta* 405(2), 235-253 (2003)
273. H. B. Silber und S. Paquette: **Complexes of Lanthanide Ions with Amino Acids, Nucleotides and Other Ligands of Biological Interest in Solution.** In: *Metal ions in biological systems, Vol. 42: Metal complexes in tumor diagnosis and as anticancer agents*, A. Sigel und H. Sigel (Hrsg.). New York: Marcel Dekker Inc., 69-104 (2003)
274. H. B. Silber, Y. Nguyen und R. L. Campbell: **Europium(III) complexation with alanine in water.** *J. Alloy. Compd.* 249(1-2), 99-101 (1997)
275. I. Sovago, T. Kiss, A. Gergely, D. G. Tuck, O. Yamauchi, A. C. M. Bourg, A. Braibanti, R. H. Byrne, L. H. J. Lajunen, H. K. J. Powell, R. M. Byrne, J. R. Duffield, B. Holmberg, S. Ishiguro, T. A. Kaden, S. H. Laurie, R. B. Martin, P. Paoletti, R. Portanova, S. Sjöberg, C. B. Melios, M. P. Zhang, P. Valenta, M. T. Beck, P. K. Bhattacharya, M. C. Vaz, K. I. Popov, L. D. Pettit und G. R. Choppin: **Critical Survey of the Stability-Constants of Complexes of Aliphatic Amino-Acids - Critical Evaluation of Stability-Constants of Metal-Complexes in Solution - (Technical Report).** *Pure Appl. Chem.* 65(5), 1029-1080 (1993)
276. S. P. Tanner und G. R. Choppin: **Lanthanide and Actinide Complexes of Glycine - Determination of Stability Constants and Thermodynamic Parameters by a Solvent Extraction Method.** *Inorg. Chem.* 7(10), 2046-2048 (1968)
277. T. Kiss, I. Sovago und A. Gergely: **Critical Survey of Stability-Constants of Complexes of Glycine.** *Pure Appl. Chem.* 63(4), 597-638 (1991)
278. H. B. Silber, N. Ghajari und V. Maraschin: **Lanthanide complexation with amino acids. Eu(III) with glutamine and serine in water.** *Mater. Sci. Forum* 315-317, 490-493 (1999)
279. O. Rönitz: *Komplexierung von Eu(III) mit verschiedenen Aminosäuren.* Diplomarbeit. Dresden: Hochschule für Technik und Wirtschaft (2009)
280. A. Heller, O. Rönitz, A. Barkleit, G. Bernhard und J.-U. Ackermann: **Complexation of europium(III) with the zwitterionic form of amino acids studied with UV/vis and time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy.** *Appl. Spectrosc.* 64(8), 930-935 (2010)
281. A. E. Martell und R. M. Smith: *Critical Stability Constants, Vol. 1: Amino Acids.* New York: Plenum Press, 6 S. (1974)
282. D. Voet und J. G. Voet: *Biochemie.* Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1260 S. (1994)
283. K. P. C. Vollhardt und N. E. Schore: *Organische Chemie.* Weinheim: Wiley VCH, 1570 S. (2005)
284. D. J. McLean und A. C. Giese: **Absorption spectra of proteins and amino acids after ultraviolet irradiation.** *J. Biol. Chem.* 187(2), 537-542 (1950)
285. J. Torres, C. Kremer, E. Kremer, H. Pardo, L. Suescun, A. Mombru, S. Dominguez und A. Mederos: **Sm(III) complexation with alpha-amino acids X-ray crystal structure of [Sm<sub>2</sub>(Hala)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.** *J. Alloy. Compd.* 323, 119-124 (2001)
286. J. Torres, C. Kremer, E. Kremer, H. Pardo, L. Suescun, A. Mombrú, S. Domínguez, A. Mederos, R. Herbst-Irmerd und J. M. Arrieta: **Sm(III) Complexation with amino acids. Crystal structures of [Sm<sub>2</sub>(Pro)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> and [Sm(Asp)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>.** *Dalton Trans.*(21), 4035-4041 (2002)
287. A. D. Jones und D. R. Williams: **Thermodynamic Considerations in Co-Ordination. 8. A Calorimetric and Potentiometric Study of Complex Formation Between Some Lanthanide(III) Ions and Histidine.** *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.*(18), 3138-3144 (1970)

288. R. M. Smith, R. J. Motekaitis und A. E. Martell: **Prediction of Stability-Constants. 2. Metal-Chelates of Natural Alkyl Amino-Acids and their Synthetic Analogs.** *Inorg. Chim. Acta* 103(1), 73-82 (1985)
289. A. D. Sherry, D. W. Darnall und E. R. Birnbaum: **Nuclear Magnetic-Resonance Study of Histidine-Neodymium(III) Complexes.** *J. Biol. Chem.* 247(11), 3489-3494 (1972)
290. A. D. Sherry, C. Yoshida, E. R. Birnbaum und D. W. Darnall: **Nuclear Magnetic-Resonance Study of Interaction of Neodymium(III) with Amino-Acids and Carboxylic-Acids - Aqueous Shift Reagent.** *J. Am. Chem. Soc.* 95(9), 3011-3014 (1973)
291. Z. Konteatis und H. G. Brittain: **Solution Chemistry of Lanthanide Complexes. 4. Stability-Constants of the 1-1 Complexes of Gd(III) with Glycine and Polyglycines.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43(7), 1675-1676 (1981)
292. A. Günther, G. Geipel und G. Bernhard: **Complex formation of uranium(VI) with the amino acids L-glycine and L-cysteine: A fluorescence emission and UV-Vis absorption study.** *Polyhedron* 26(1), 59-65 (2007)
293. A. Günther, G. Geipel und G. Bernhard: **Complex formation of U(VI) with the amino acid L-threonine and the corresponding phosphate ester O-phospho-L-threonine.** *Radiochim. Acta* 94(12), 845-851 (2006)
294. M. Thein, J. S. Bogard und K. F. Eckerman: **Estimation of curium-244 intake by bioassay measurements following a contamination incident.** *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 138(1), 73-81 (1990)
295. G. R. Yesberger: **1976 Hanford Americium Contamination Accident.** *Health Phys.* 33(6), 676-676 (1977)
296. R. E. Toohey: **Internal dose assessment in radiation accidents.** *Radiation Protection Dosimetry* 105(1-4), 329-331 (2003)
297. A. Heller, A. Barkleit und G. Bernhard: **Chemical speciation of trivalent actinides and lanthanides in biological fluids: The dominant in vitro binding form of curium(III) and europium(III) in human urine.** *Chem. Res. Toxicol.* 24, 193-203 (2011)
298. G. B. Fogazzi, S. Verdesca und G. Garigali: **Urinalysis: Core curriculum 2008.** *Am. J. Kidney Dis.* 51(6), 1052-1067 (2008)
299. A. Simerville: **Urinalysis: A comprehensive review.** *Am. Fam. Physician* 74(7), 1153-1162 (2006)
300. H. Kirchmann und S. Pettersson: **Human Urine - Chemical Composition and Fertilizer Use Efficiency.** *Fertil. Res.* 40(2), 149-154 (1995)
301. P. Decambox, P. Mauchien und C. Moulin: **Direct trace determination of curium by laser-induced time-resolved spectrofluorometry.** *Radiochim. Acta* 48, 23-28 (1989)
302. A. Morgenstern: **Humat- und Phosphatkomplexierung von Actinidionen im grundwasserrelevanten pH-Bereich.** Dissertation. Garching: Technische Universität München (1997)
303. D. Rai, R. M. Felmy und R. W. Fulton: **Solubility and ion activity product of  $\text{AmPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ .** *Radiochim. Acta* 56, 7-14 (1992)
304. W. Hummel, G. Anderegg, L. Rao, I. Puigdomènech und O. Tochiyama: *Chemical Thermodynamics, Vol. 9: Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands.* F. J. Mompean, M. Illemassène und J. Perrone (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier B. V., 1133 S. (2005)
305. R. M. C. Dawson, D. C. Elliot, W. H. Elliot und K. M. Jones: *Data for Biochemical Research.* Oxford: Clarendon Press, 496 S. (1959)
306. G. Planque, Y. Maurice, V. Moulin, P. Toulhoat und C. Moulin: **On the use of spectroscopic techniques for interaction studies, part I: Complexation between Europium and small organic Ligands.** *Appl. Spectrosc.* 59(4), 432-441 (2005)
307. C. Alliot, L. Bion, F. Mercier und P. Toulhoat: **Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto alpha-alumina.** *J. Colloid Interface Sci.* 298(2), 573-581 (2006)
308. S. M. Shanbhag und G. R. Choppin: **Thermodynamics of Ln(III) Complexation with AMP and ATP.** *Inorg. Chim. Acta* 139(1-2), 119-120 (1987)
309. J. Lu: **Determination of the stability constants of complexes of americium and europium with lactate by solvent extraction.** *He Huaxue Yu Fangshe Huaxue* 7(1), 24-28 (1985)
310. R. Lundqvist, J. F. Lu und I. Svantesson: **Hydrophilic complexes of the actinides. 3. Lactates of  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$ .** *Acta Chem. Scand. Phys. Inorg. Chem.* 38(7), 501-512 (1984)

311. H. Kitano, Y. Onishi, A. Kirishima, N. Sato und O. Tochiyama: **Determination of the thermodynamic quantities of complexation between Eu(III) and carboxylic acids by microcalorimetry.** *Radiochim. Acta* 94(9-11), 541-547 (2006)
312. T. Fanghänel, J. I. Kim, R. Klenze und Y. Kato: **Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl<sub>2</sub> solutions.** *J. Alloy. Compd.* 225(1-2), 308-311 (1995)
313. D. F. Peppard, G. W. Mason und I. Hucher: **Stability constants of certain lanthanide(III) and actinide(III) chloride and nitrate complexes.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 881-888 (1962)
314. H. B. Silber, F. Gaizer, T. Pham und M. Strozier: **Complexation differences between lanthanide nitrates from spectroscopic measurements in water.** *J. Less Common Met.* 126, 315-321 (1986)
315. H. B. Silber und M. S. Strozier: **Europium nitrate complexation in aqueous Methanol.** *Inorg. Chim. Acta* 128(2), 267-271 (1987)
316. T. Vercouter, B. Amekraz, C. Moulin, E. Giffaut und P. Vitorge: **Sulfate complexation of trivalent lanthanides probed by nanoelectrospray mass spectrometry and time-resolved laser-induced luminescence.** *Inorg. Chem.* 44(21), 7570-7581 (2005)
317. K. H. Thompson und C. Orvig: **Editorial: Lanthanide compounds for therapeutic and diagnostic applications.** *Chem. Soc. Rev.* 35(6), 499 (2006)
318. K. J. Cantrell: **Actinide(III) carbonate complexation.** *Polyhedron* 7(7), 573-574 (1988)
319. K. J. Cantrell und R. H. Byrne: **Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 51(3), 597-605 (1987)
320. X. W. Liu, R. H. Byrne und J. Schijf: **Comparative coprecipitation of phosphate and arsenate with yttrium and the rare earths: The influence of solution complexation.** *J. Solut. Chem.* 26(12), 1187-1198 (1997)
321. R. Steudtner: *Zur Komplexbildung von Uran(VI) mit den organischen Bioliganden Citronensäure und Glucose.* Dissertation. Dresden: Technische Universität Dresden (2010)
322. P. Thakur, J. N. Mathur, C. J. Dodge, A. J. Francis und G. R. Choppin: **Thermodynamics and the structural aspects of the ternary complexes of Am(III), Cm(III) and Eu(III) with Ox and EDTA plus Ox.** *Dalton Trans.*(40), 4829-4837 (2006)
323. B. E. Stout, M. S. Caceci, F. Nectoux, M. Pages und G. R. Choppin: **Complexes of neptunium oxide ion (NpO<sup>2+</sup>) with aliphatic dicarboxylic acids.** *Radiochim. Acta* 46(4), 181-184 (1989)
324. R. C. Moore, M. Borkowski, M. G. Bronikowski, J. F. Chen, O. S. Pokrovsky, Y. X. Xia und G. R. Choppin: **Thermodynamic modeling of actinide complexation with acetate and lactate at high ionic strength.** *J. Solut. Chem.* 28(5), 521-531 (1999)
325. D. P. Raymond, J. R. Duffield und D. R. Williams: **Complexation of Plutonium and Thorium in aqueous environments.** *Inorg. Chim. Acta* 140(1-2), 309-313 (1987)
326. L. Bonin, C. Den Auwer, E. Ansoborlo, G. Cote und P. Moisy: **Study of Np speciation in citrate medium.** *Radiochim. Acta* 95(7), 371-379 (2007)
327. K. S. Rajan und A. E. Martell: **Equilibrium studies of uranyl complexes. 3. Interaction of uranyl ion with citric acid.** *Inorg. Chem.* 4(4), 462-469 (1965)
328. J. J. Lenhart, S. E. Cabaniss, P. MacCarthy und B. D. Honeyman: **Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids.** *Radiochim. Acta* 88(6), 345-353 (2000)
329. L. Bonin, G. Cote und P. Moisy: **Speciation of An(IV) (Pu, Np, U and Th) in citrate media.** *Radiochim. Acta* 96(3), 145-152 (2008)
330. I. Grenthe: **On the Stability of Acetate, Glycolate and Thioglycolate Complexes of Trivalent Europium and Americium.** *Acta Chem. Scand.* 16(7), 1695-1712 (1962)
331. I. Grenthe: **On the Stability of Acetate and Glycolate Complexes of Trivalent Curium.** *Acta Chem. Scand.* 17(6), 1814-1815 (1963)
332. G. R. Choppin und J. K. Schneider: **Acetate Complexing by Trivalent Actinide Ions.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32(10), 3283-3288 (1970)
333. A. I. Moskvina: **Complexing of plutonium(III), americium, and curium in acetate solutions studied by an ion exchange method.** *Radiokhimiya* 13(2), 221-223 (1971)
334. Z. M. Anwar und H. A. Azab: **Ternary complexes formed by trivalent lanthanide ions, nucleotides, and biological buffers.** *J. Chem. Eng. Data* 46(3), 613-618 (2001)
335. H. Moll, G. Geipel und G. Bernhard: **Complexation of curium(III) by adenosine 5'-triphosphate (ATP): A time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) study.** *Inorg. Chim. Acta* 358(7), 2275-2282 (2005)

336. X. Li, C. Wang, J. Li und Z. Wang: **Microcalorimetric studies on the interactions of lanthanide ions with bovine serum albumin.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 89(3), 899-905 (2007)
337. G. R. Choppin und J. A. Chopoorian: **Complexes of the lanthanide elements with alpha-hydroxy carboxylate ligands.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 22(1-2), 97-113 (1961)
338. M. Sakanoue und M. Nakatani: **Determination of Formation Constants of Actinoid and Lanthanoid Lactate Complexes by Means of Electrophoresis.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45(11), 3429-3433 (1972)
339. A. Aziz, S. J. Lyle und S. J. Naqvi: **Chemical equilibria in Americium and Curium sulphate and oxalate systems and an application of a liquid scintillation counting method.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30(4), 1013-1018 (1968)
340. W. R. Harris: **UV difference spectra study on the binding of europium ion with apotransferrin.** *Acta Chim. Sin.* 57(5), 503-509 (1999)
341. O. S. Pokrovsky und G. R. Choppin: **Neptunium(V) complexation by acetate, oxalate and citrate in NaClO<sub>4</sub> media at 25 degrees C.** *Radiochim. Acta* 79(3), 167-171 (1997)
342. C. Miyake und H. W. Nurnberg: **Co-Ordination Compounds of Actinides. I. Determination of Stability Constants of Uranyl Complexes with Anions of Carboxylic Acids.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29(9), 2411-2429 (1967)
343. E. N. Rizkalla, F. Nectoux, S. Dabosseignon und M. Pages: **Complexation of Neptunium(V) by Adenosine Phosphates.** *J. Inorg. Biochem.* 51(4), 701-705 (1993)
344. A. Bianchi, L. Calabi, M. Foresti, P. Losi, L. Paleari, A. Rodriguez und B. Valtancoli: **Interaction of ATP with a Gd<sup>3+</sup> complex employed as paramagnetic contrast agent in NMR imaging.** *Inorg. Chim. Acta* 288(2), 244-248 (1999)
345. P. R. Zalupski, K. L. Nash, Y. Nakamura, M. Yamamoto und L. R. Martin: **Toward understanding the thermodynamics of TALSPEAK process. Medium effects on actinide complexation.** *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 9, 012076/012071-012076/012078
346. S. J. Lyle und S. J. Naqvi: **Distribution of Positively Charged Cerium(3) and Gadolinium Complexes Between a Cation-Exchanger and an Aqueous Phase.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29(9), 2441-2451 (1967)
347. W. R. Harris und Y. Chen: **Difference Ultraviolet Spectroscopic Studies on the Binding of Lanthanides to Human Serum Transferrin.** *Inorg. Chem.* 31(24), 5001-5006 (1992)
348. Z. M. Wang, L. J. van de Burgt und G. R. Choppin: **Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with aliphatic dicarboxylic acids.** *Inorg. Chim. Acta* 310(2), 248-256 (2000)
349. R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer und M. H. Rand: *Chemical Thermodynamics, Vol. 5: Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium.* F. J. Mompean, C. Domenech-Orti, K. Ben-Said und M. Illemassène (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science, 970 S. (2003)
350. T. Könnecke, T. Fanghänel und J. I. Kim: **Thermodynamics of trivalent actinides in concentrated electrolyte solutions: Modelling the chloride complexation of Cm(III).** *Radiochim. Acta* 76(3), 131-135 (1997)
351. B. M. L. Bansal, S. K. Patil und H. D. Sharma: **Chloride, nitrate and sulphate complexes of Europium(III) and Americium(III).** *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* 26(6), 993-1000 (1964)
352. J. H. Lee und R. H. Byrne: **Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships** *Geochim. Cosmochim. Acta* 56(3), 1127-1137 (1992)
353. W. Aas, E. Steinle, T. Fanghänel und J. I. Kim: **Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Fluoride complexation in 0-5 m NaCl at 25 degrees C.** *Radiochim. Acta* 84(2), 85-88 (1999)
354. A. Aziz und S. J. Lyle: **Equilibrium Constants for Aqueous Fluoro Complexes of Scandium, Yttrium, Americium(3) and Curium(3) by Extraction into Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31(11), 3471-3480 (1969)
355. S. Andersson, C. Ekberg, J. O. Liljenzin, M. Nilsson und G. Skarnemark: **Study of nitrate complex formation with trivalent Pm, Eu, Am and Cm using a solvent extraction technique.** *Radiochim. Acta* 92(12), 863-867 (2004)
356. I. Puigdomenech: **HYDRA: Hydrochemical Equilibrium-Constant Database.** Stockholm: Royal Institute of Technology (2009)

357. W. R. Harris, Z. P. Wang und Y. Z. Hamada: **Competition between transferrin and the serum ligands citrate and phosphate for the binding of aluminum.** *Inorg. Chem.* 42(10), 3262-3273 (2003)
358. D. Walb: **Nephrolithiasis und Nephrokalzinose, obstruktive Nephropathie.** In: *Nephrologie: Pathophysiologie- Klinik- Nierenersatzverfahren*, U. Kuhlmann, D. Walb, J. Böhrer und F. C. Luft (Hrsg.). Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG, 456-486 (2008)
359. C. Thomas und L. Thomas: **Labordiagnostik von Erkrankungen der Nieren und ableitenden Harnwege.** In: *Labor und Diagnose - Indikation und Bewertung von Laborbefunden für die medizinische Diagnostik*, L. Thomas (Hrsg.). Frankfurt/Main: TH-Books Verlagsgesellschaft mbH, 520-585 (2009)
360. F. L. Coe, A. Evan und E. Worcester: **Kidney stone disease.** *J. Clin. Investig.* 115(10), 2598-2608 (2005)
361. H. G. Tiselius, D. Ackermann, P. Alken, C. Buck, P. Conort und M. Gallucci: **Guidelines on urolithiasis.** *Eur. Urol.* 40(4), 362-371 (2001)
362. L. Rinnab, R. E. Hautmann und M. Straub: **Alkaline citrates in urology - status, report.** *Urologe A* 43(4), 429-439 (2004)
363. S. B. Jiang, H. Y. Wang, Z. J. Zhong, Y. D. Yang, Y. Du, J. H. Tian, Q. Cheng, J. G. Ma und S. Z. Luo: **An investigation of Am(III) toxicity by thermodynamic equilibrium simulation in human body fluids.** *Environ. Chem.* 27(2), 137 - 141 (2007)
364. M. Sutton und S. R. Burastero: **Uranium(VI) solubility and speciation in simulated elemental human biological fluids.** *Chem. Res. Toxicol.* 17(11), 1468-1480 (2004)
365. A. Barkleit, A. Heller, L. Baraniak und G. Bernhard: **Comparison of spectroscopic investigation and computer modelling of lanthanide(III) and actinide(III) speciation in human biological fluids.** In: *Proceedings of Third European IRPA Congress*. Helsinki (2010)
366. R. A. Binstead, A. D. Zuberbühler und B. H. Jung: **SPECFIT/32 Global Analysis System, version 3.0.35.** Spectrum Software Associates (2004)
367. K. Müller: *The sorption of uranium(VI) and neptunium(V) onto surfaces of selected metal oxides and aluminosilicates studied by in situ vibrational spectroscopy.* Dissertation. Dresden: Technische Universität Dresden (2010)
368. K. E. Jarvis: **Elemental Analysis of the Lanthanides.** In: *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, J.-C. G. Bünzli und G. R. Choppin (Hrsg.). Amsterdam: Elsevier Science B. V., 65-92 (1989)
369. **OriginPro 7.5G SR6, version 7.5886.** Northhampton: Origin Lab Corporation (2006)
370. A. Jain, M. Mohapatra, S. M. Godbole und B. S. Tomar: **Time resolved fluorescence spectroscopy of Eu(III) complexation with alpha-hydroxy isobutyric acid.** *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.* 71(3), 1007-1010 (2008)
371. M. Marques Fernandes: *Spektroskopische Untersuchungen (TRLFS und XAFS) zur Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit der Mineralphase Calcit.* Dissertation. Heidelberg: Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2006)
372. P. Gans, A. Sabatini und A. Vacca: **HypSpec, version 1.1.16.** Leeds: Protonic Software (2008)
373. C. De Stefano, A. Fama und G. Salvo: **Thermodynamic Parameters for the Protonation of Urea at Different Temperatures and Ionic Strengths.** *J. Solut. Chem.* 21(4), 397-404 (1992)
374. A. Koban und G. Bernhard: **Uranium(VI) complexes with phospholipid model compounds - A laser spectroscopic study.** *J. Inorg. Biochem.* 101, 750 - 757 (2007)
375. P. Gans, A. Sabatini und A. Vacca: **Hyperquad Simulation and Speciation 2006, version 3.2.24.** Leeds: Protonic Software (2006)

---

## Publikationsverzeichnis

### Publikationen

A. Heller, A. Barkleit, G. Bernhard und J.-U. Ackermann: **Complexation study of europium(III) and curium(III) with urea in aqueous solution investigated by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy.** *Inorg. Chim. Acta* 362, 1215-1222 (2009)

A. Heller, O. Rönitz, A. Barkleit, G. Bernhard und J.-U. Ackermann: **Complexation of Europium(III) with the Zwitterionic Form of Amino Acids Studied with Ultraviolet-Visible and Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy.** *Appl. Spectrosc.* 64(8), 930-935 (2010)

A. Heller, A. Barkleit und G. Bernhard: **Chemical Speciation of Trivalent Actinides and Lanthanides in Biological Fluids: The Dominant in Vitro Binding Form of Curium(III) and Europium(III) in Human Urine.** *Chem. Res. Toxicol.* 24, 193-203 (2011)

A. Heller, A. Barkleit, H. Foerstendorf und G. Bernhard: **Investigation of Europium(III) and Curium(III) Complexation with the Bioligand Citric Acid Using Various Spectroscopic Techniques.** *Manuskript in Vorbereitung*

### Vorträge und Präsentationen

A. Heller, A. Barkleit, G. Bernhard: **Komplexierung von Europium(III) und Curium(III) mit organischen Liganden unter biologisch relevanten Bedingungen - erste Hinweise auf ihre Speziation in Biofluiden.** *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2009*, 30.08.-02.09.2009, Frankfurt am Main, Deutschland

A. Heller, A. Barkleit, G. Bernhard: **Speciation of curium(III) and europium(III) in human urine samples.** *Radchem 2010 - 16th Radiochemical Conference*, 18.-23.04.2010, Marienbad, Tschechien

A. Heller, O. Rönitz, A. Barkleit, G. Bernhard und J.-U. Ackermann: **Spektroskopische Bestimmung der Bindungsform von Europium(III) und Curium(III) in menschlichem Urin.** *Umweltkolloquium der HTW Dresden*, 01.04.2010, Dresden, Deutschland

### Poster und Proceedings (Konferenzbeiträge)

A. Heller, A. Barkleit und G. Bernhard: **Complexation of Curium(III) and Europium(III) with Urea and in Human Urine.** In: *Proceedings of NRC7 - Seventh International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. 24.-29.08.2008, Budapest, Ungarn

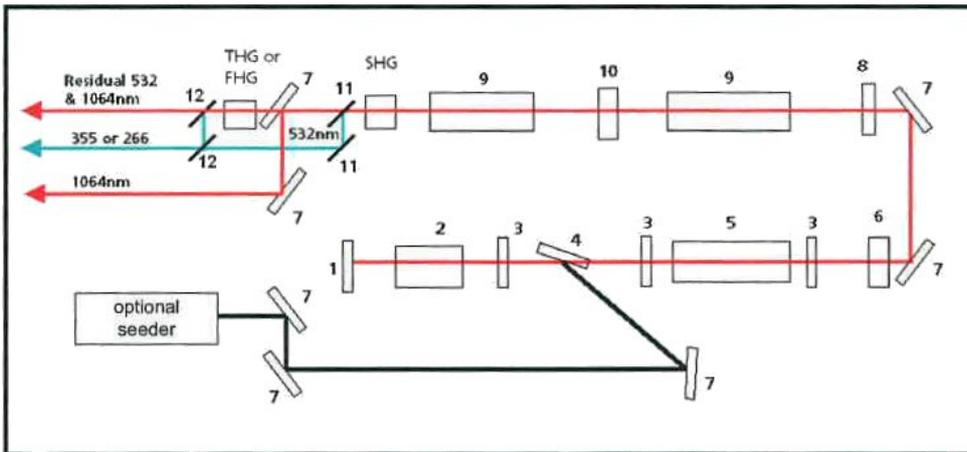
A. Barkleit, A. Heller, L. Baraniak und G. Bernhard: **Comparison of spectroscopic investigation and computer modelling of lanthanide(III) and actinide(III) speciation in human biological fluids.** In: *Proceedings of Third European IRPA Congress*. 14.-18-06.2010, Helsinki, Finnland

---

## Anlagenverzeichnis

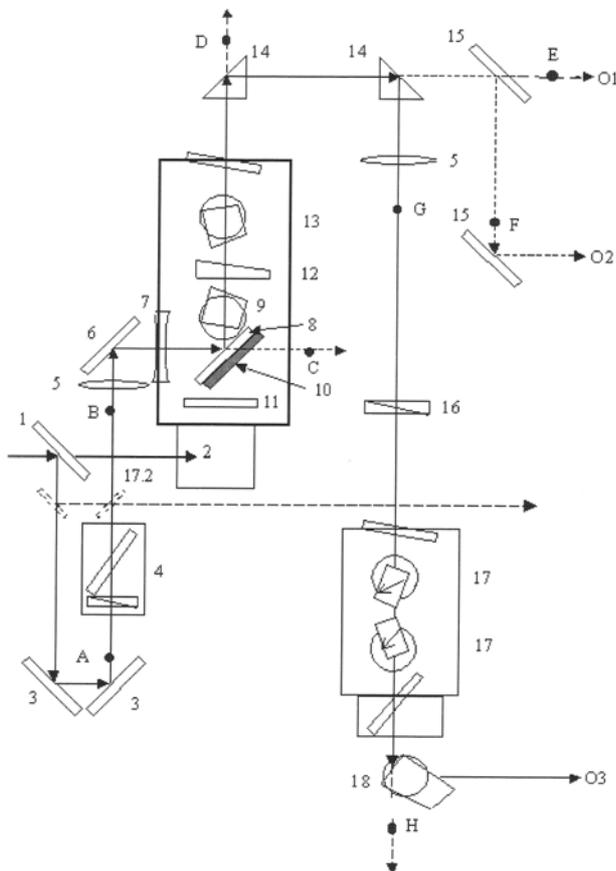
- Anhang I: Aufbau des POWERLITE™ PRECISSION II 9000 Lasers  
Anhang II: Aufbau des Panther OPO Systems  
Anhang III: Harnstoffzyklus  
Anhang IV: Citratzyklus  
Anhang V: Lumineszenzabklingkurven von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) +  $10^{-3}$  M CS in Wasser bei I = 0,1 M, T = 24 °C und pH 6, 9 bzw. 11  
Anhang VI:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 0,1 M Citronensäure in  $\text{D}_2\text{O}$   
Anhang VII:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 0,1 M Citronensäure in  $\text{D}_2\text{O}$   
Anhang VIII: XRD-Spektren der Eu(III)-CS-Niederschläge  
Anhang IX: Feststoff-NMR-Spektren des Eu(III)-CS-Niederschlags bei pH 4  
Anhang X: Beispielfoto zur Untersuchung der Urinproben mittels Kontrollteststreifen

## Anhang I – Aufbau des POWERLITE™ PRECISSION II 9000 Lasers



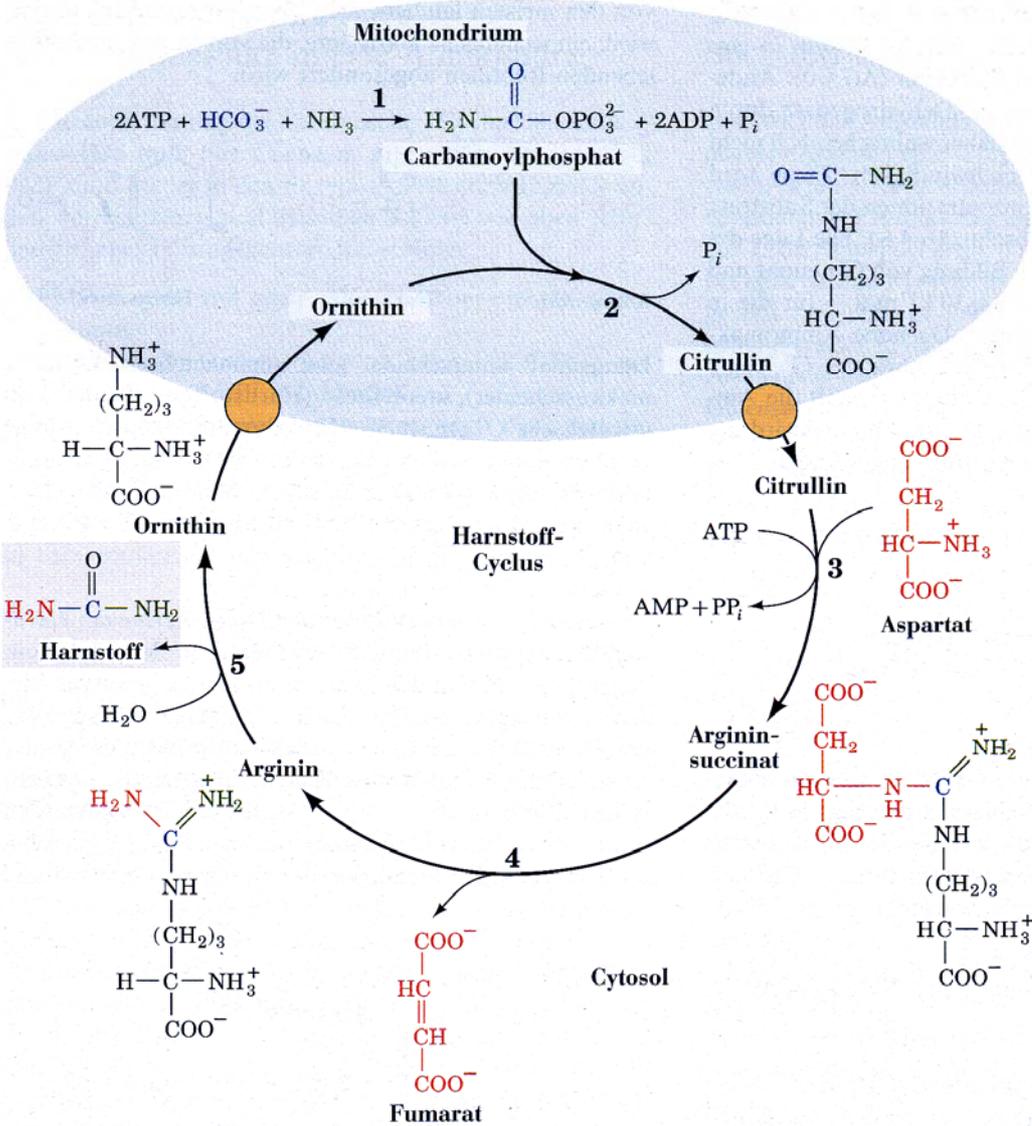
- |                        |                               |
|------------------------|-------------------------------|
| 1 - Rear Mirror        | 2 - Pockels Cell              |
| 3 - ¼ Wave Plate       | 4 - Dielectric Polarizer      |
| 5 - Oscillator Head    | 6 - Output Coupler            |
| 7 - IR-Mirror          | 8 - ½ Wave Plate              |
| 9 - Amplifier Head     | 10 - Rotator                  |
| 11 - Dichroics, 532 nm | 12 - Dichroics, 355 or 266 nm |

## Anhang II – Aufbau des Panther OPO Systems

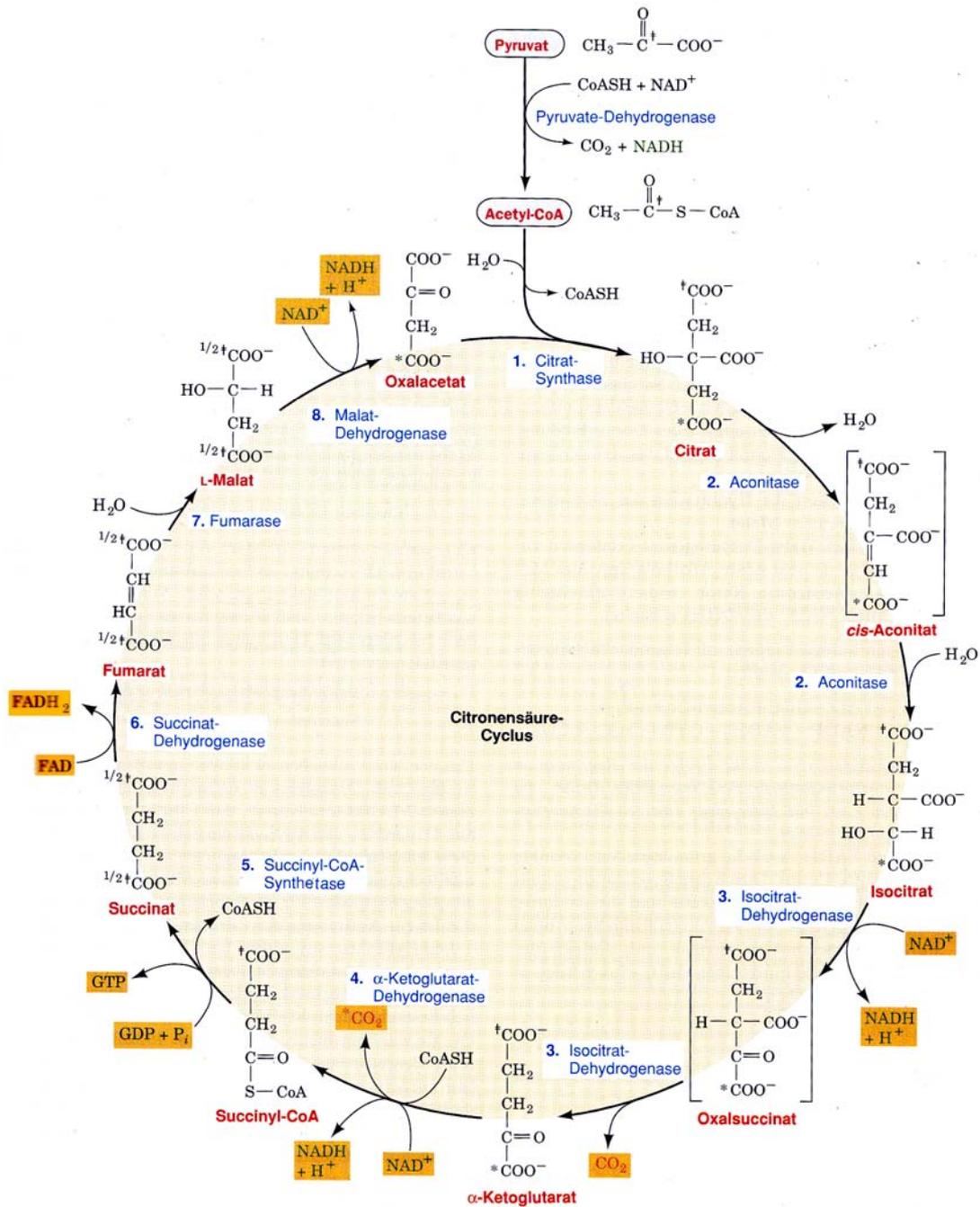


- |                                    |
|------------------------------------|
| 1 - Mirror dichroic, 355 nm        |
| 2 - Assymetric beam dump           |
| 3 - Mirror dichroic, 355 nm        |
| 4 - Waveplate, 355 nm              |
| 5 - Lens                           |
| 6 - Mirror dichroic, 355 nm        |
| 7 - Lens                           |
| 8 - Mirror, 355 nm                 |
| 9 - Crystal BBO Type II            |
| 10 - IR-Filter                     |
| 11 - IR-Mirror                     |
| 12 - Mirror Wedge, 355 nm          |
| 13 - Compensating Crystal          |
| 14 - Prism 90 °                    |
| 15 - Mirror dichroic, 426 - 690 nm |
| 16 - Waveplate, 800 nm             |
| 17 - Doubler Crystal BBO Type I    |
| 18 - Prism                         |

**Anhang III** – Harnstoffzyklus (D. Voet und J. G. Voet: *Biochemie*. Weinheim: VCH 1994)

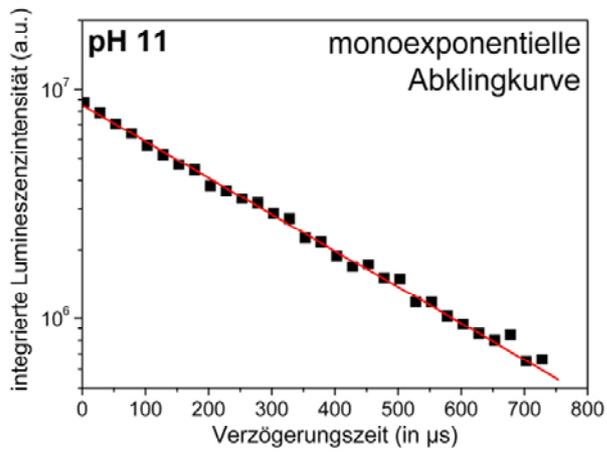
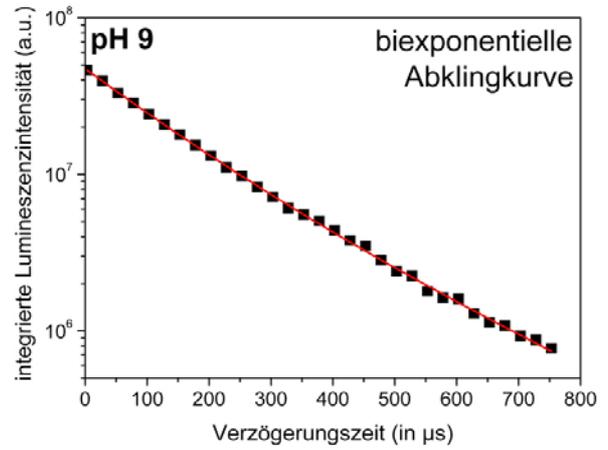
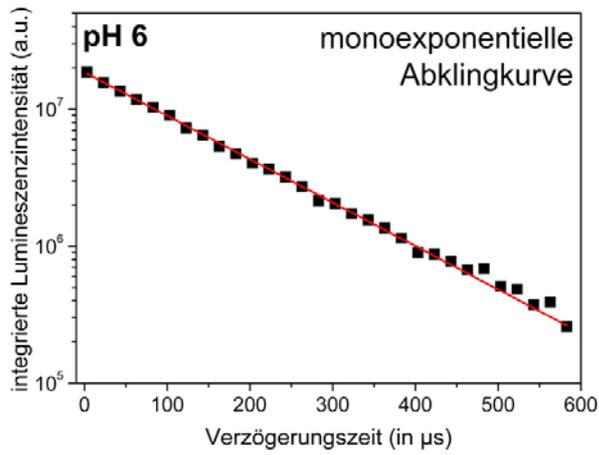


**Anhang IV** – Citratzyklus (D. Voet und J. G. Voet: *Biochemie*. Weinheim: VCH 1994)

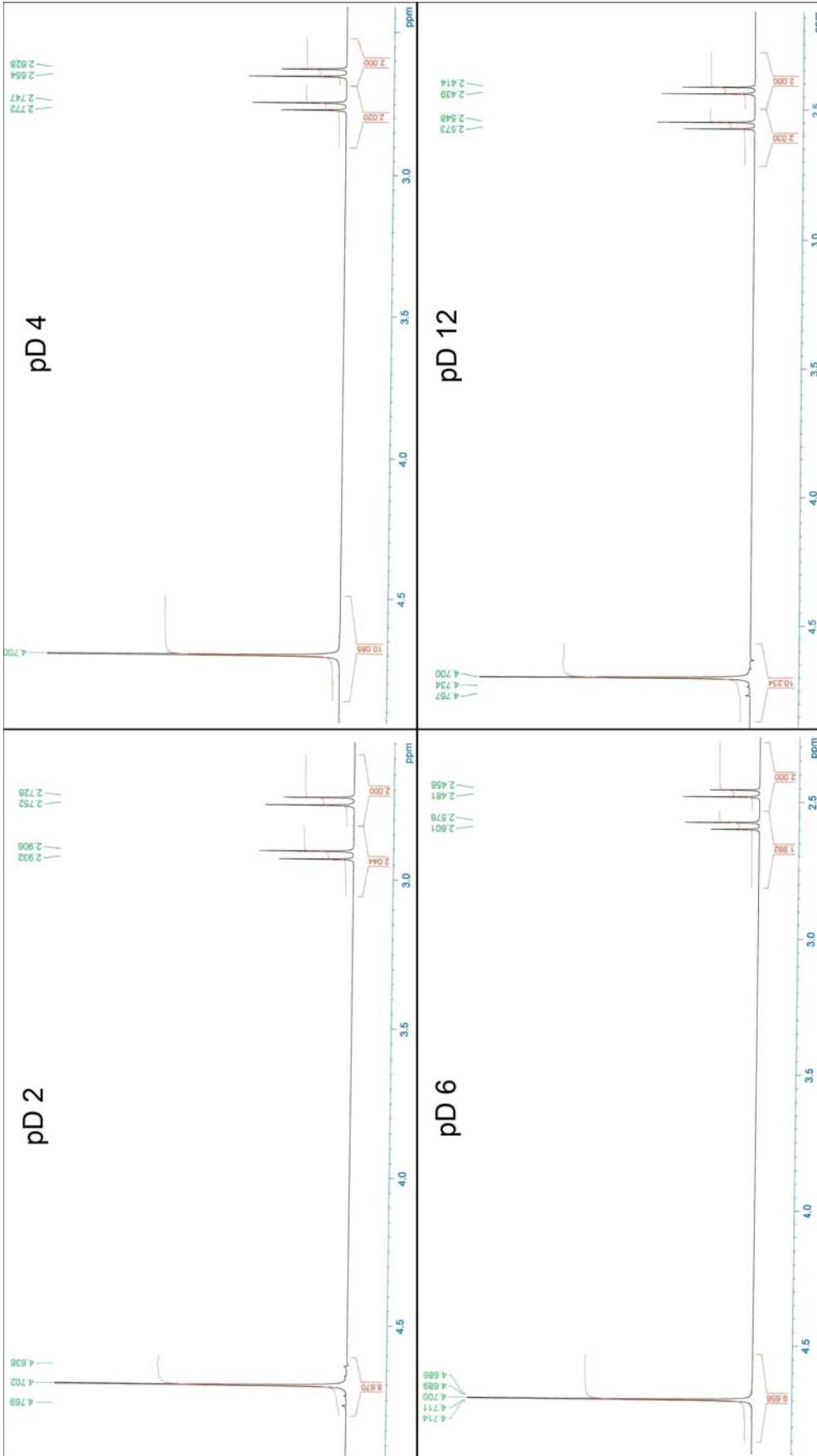


---

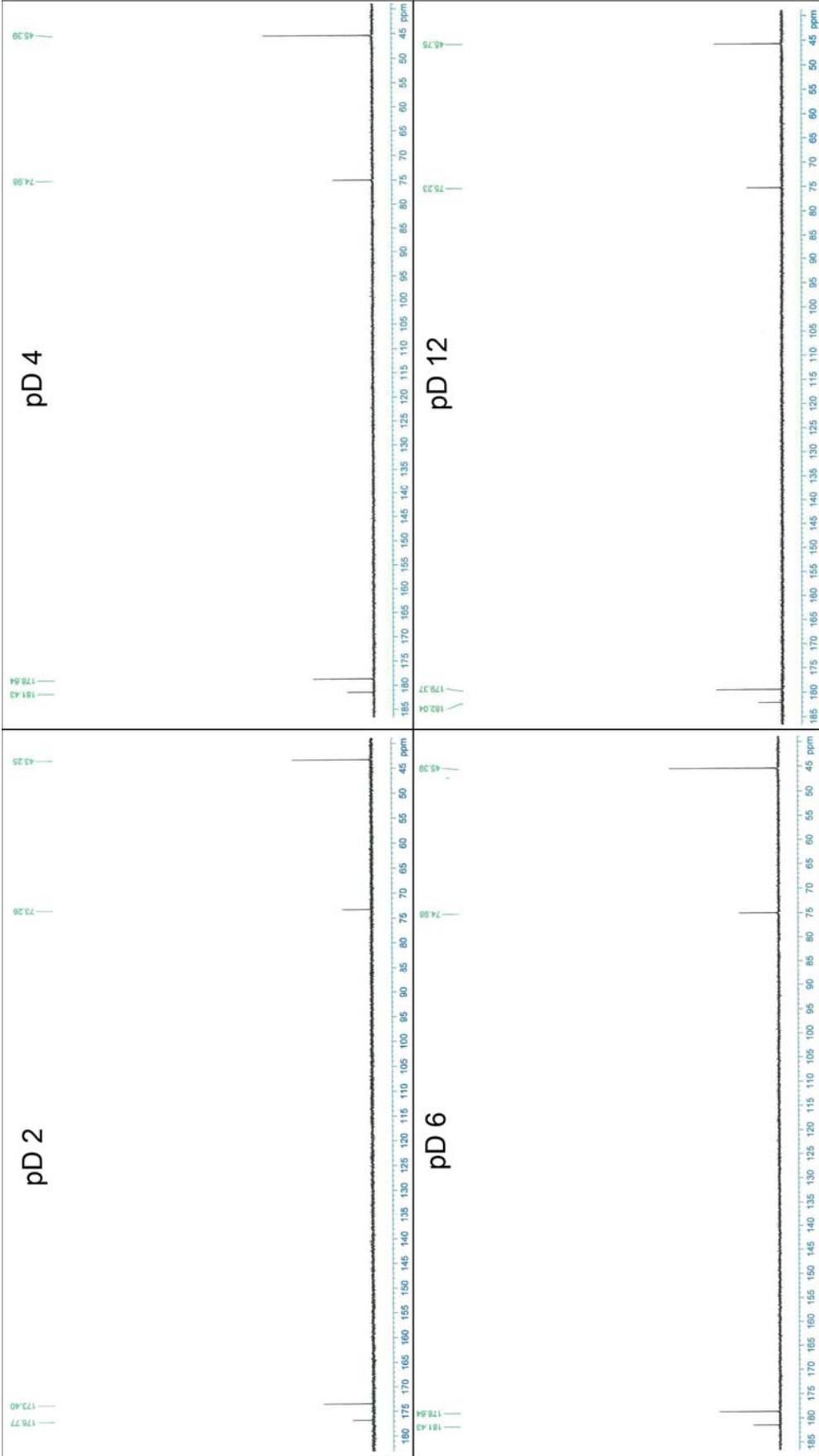
**Anhang V** – Lumineszenzabklingkurve von  $3 \cdot 10^{-7}$  M Cm(III) +  $10^{-3}$  M CS in Wasser bei  $I = 0,1$  M,  
 $T = 24$  °C und pH 6, 9 bzw. 11



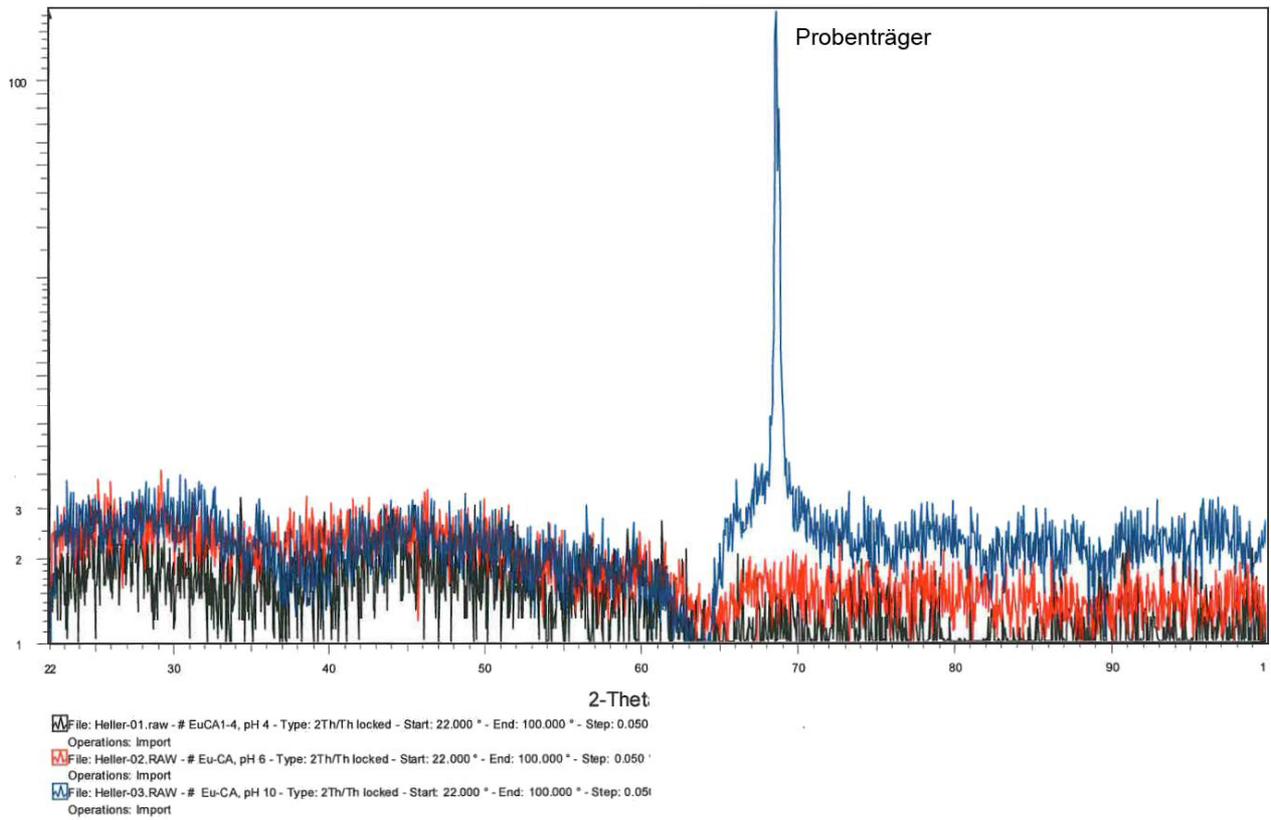
# Anhang VI – $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 0,1 M Citronensäure in $\text{D}_2\text{O}$



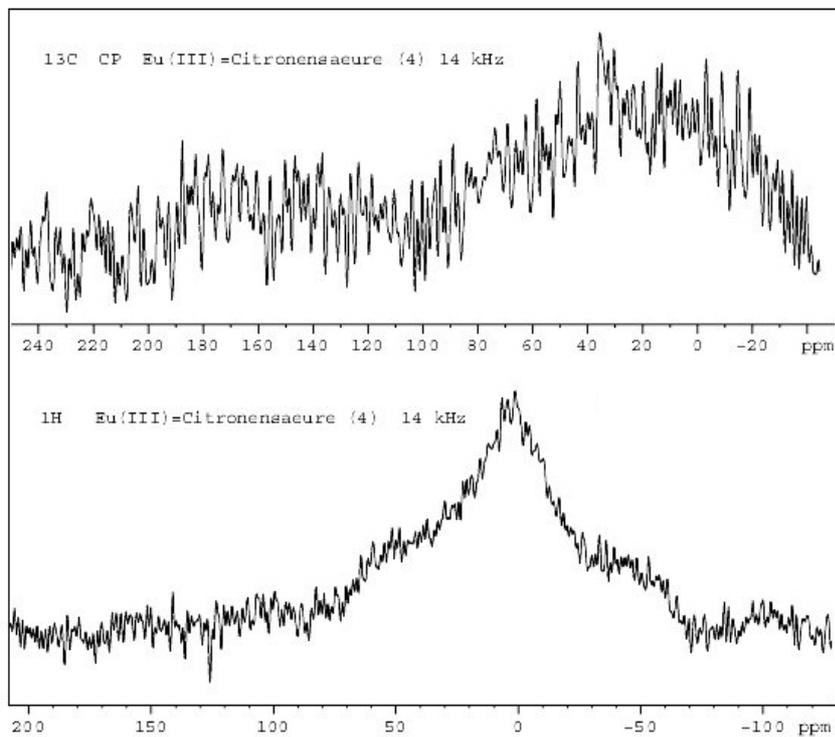
Anhang VII – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 0,1 M Citronensäure in D<sub>2</sub>O



## Anhang VIII – XRD-Spektren der Eu(III)-CS-Niederschläge



## Anhang IX – Feststoff-NMR-Spektren des Eu(III)-CS-Niederschlags bei pH 4



---

**Anhang X** – Beispielfoto zur Untersuchung der Urinproben mittels Kontrollteststreifen

