

# Inhaltsverzeichnis

<b>KAPITEL I</b>	<b>EINLEITUNG</b>	1
1.1	Friedliche Nutzung der Kernenergie	1
1.2	Motivation zur Abtrennung der langlebigen Radionuklide	2
1.3	Abtrennverfahren	6
1.3.1	Abtrennung von Uran und Plutonium bei der Wiederaufarbeitung mit dem PUREX-Prozess	6
1.3.2	Abtrennung der Minoren Actinoiden - eine große Herausforderung	7
1.3.3	TRUEX-Prozess	9
1.3.4	DIAMEX-Prozess	10
1.3.5	Tripyridintriazine und BTP	11
1.3.6	Dithiophosphinsäuren	12
1.3.7	Pyrochemische Methoden	13
1.4	Aufgabenstellung	14
<b>KAPITEL II</b>	<b>SYNTHESE VON SELEKTIVEN EXTRAKTIONSMITTELN</b>	15
2.1	Anforderungen an das Extraktionsmittel	15
2.2	Synthesestrategien zur Darstellung von Dithiophosphinsäuren	19
2.3	Überblick der nach Higgins synthetisierten Dithiophosphinsäuren	24
2.4	Überblick der über Grignard-Reagenzien synthetisierten Dithiophosphinsäuren	26
<b>KAPITEL III</b>	<b>PRÄPARATIVER TEIL</b>	31
3.1	Instrumente und Chemikalien	31
3.2	Beschreibung der organisch-chemischen Versuche	34
3.2.1	Bereitung der Grignard-Verbindungen	34
3.2.2	Synthese der Dithiophosphinsäuren über Grignard-Verbindungen	34
3.2.3	Synthese der Ammoniumsalze mittels Ammoniakgas	35
3.2.4	Synthese der Ammoniumsalze mittels Ammoniumcarbonat	35
3.2.5	Synthese des p-Methoxyphenylperthiophosphinsäureanhydrids	35
3.2.6	Synthese der Dithiophosphinsäuren nach W. A. Higgins	36

## Inhaltsverzeichnis

---

Versuch 1a 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid <u>2</u>	37
Versuch 1b Bis(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>3</u>	37
Versuch 2a 4-Methylmagnesiumphenylbromid <u>4</u>	39
Versuch 2b 4-Methoxyphenyl(4-methylphenyl)dithiophosphinsäure <u>5</u>	39
Versuch 3a 1-Heptanmagnesiumbromid <u>6</u>	41
Versuch 3b Heptyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>7</u>	41
Versuch 4a Diphenylmethylmagnesiumbromid <u>8</u>	43
Versuch 4b Diphenylmethyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>9</u>	43
Versuch 5a tert-Butylmagnesiumbromid <u>10</u>	45
Versuch 5b tert-Butyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>11</u>	45
Versuch 6a Cyclohexylmagnesiumbromid <u>12</u>	47
Versuch 6b Cyclohexyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>13</u>	47
Versuch 7a 4-Fluorphenylmagnesiumbromid <u>14</u>	49
Versuch 7b 4-Fluorphenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>15</u>	50
Versuch 8a 4-Chlorphenylmagnesiumbromid <u>16</u>	51
Versuch 8b 4-Chlorphenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>17</u>	52
Versuch 9a 3-Trifluoromethylphenylmagnesiumbromid <u>18</u>	53
Versuch 9b 4-Methoxyphenyl[3-(trifluoromethyl)phenyl]- dithiophosphinsäure <u>19</u>	54
Versuch 10a Biphenyl-4-magnesiumbromid <u>20</u>	55
Versuch 10b 1,1'-Biphenyl-4-yl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>21</u>	56
Versuch 11 Bis(4-chlorophenyl)dithiophosphinsäure <u>1</u>	57
Versuch 12 Diphenyldithiophosphinsäure <u>22</u>	59
Versuch 13 Bis(4-fluorophenyl)dithiophosphinsäure <u>23</u>	60
Versuch 14 Bis(3,4-dichlorophenyl)dithiophosphinsäure <u>24</u>	61
3.3 Beschreibung der Flüssig/Flüssig-Extraktionsversuche	63
3.3.1 Präparation der Proben zur Bestimmung der Extraktionseigenschaften	63
3.3.2 Präparation der Proben für die <i>Slope Analyse</i>	63
3.4 Durchführung der potentiometrischen Titrationsen	64
3.4.1 Kalibrierung der pH-Elektrode	64
3.4.2 Bestimmung der pKs-Werte verschiedener Dithiophosphinsäuren	64

<b>KAPITEL IV FLÜSSIG/FLÜSSIG-EXTRAKTION</b>	<b>66</b>
4.1 Historische Bedeutungen der Extraktion	66
4.2 Grundlagen der Flüssig/Flüssig-Extraktion	66
4.2.1 Der Verteilungskoeffizient D und der Abtrennfaktor SF	67
4.2.2 Arten der Flüssig/Flüssig-Extraktion	68
4.3 Untersuchung der Extraktionseigenschaften verschiedener Extraktionssysteme	70
4.3.1 Einfluss des Liganden auf die Extraktionseigenschaften	72
4.3.2 Einfluß verschiedener Phosphate auf das Extraktionsvermögen	83
4.3.3 Einfluss verschiedener Phosphinoxide auf das Extraktionsvermögen	85
4.3.4 Einfluss des Lösungsmittels auf das Extraktionsvermögen	87
4.4 Ermittlung der pks-Werte verschiedener Dithiophosphinsäuren mittels potentiometrischer Titrationsen	89
4.4.1 Bestimmung von Dissoziationskonstanten in nicht wässrigen Medien nach der Yasuda-Shedlovsky-Methode	90
4.4.2 Zusammenhang zwischen der Säurestärke und den Extraktionseigen- schaften der untersuchten Dithiophosphinsäuren	93
4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Extraktionsversuchen	95
 <b>KAPITEL V DAS SYNERGISTISCHE EXTRAKTIONSSYSTEM</b>	
<i>(CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP</i>	96
5.1 Einleitung	96
5.2 Theoretische Hintergründe	98
5.3 Ermittlung der Stöchiometrie der Extraktionsgleichung des Systems M <sup>III</sup> , <i>(CIPh)<sub>2</sub>PSSH</i> $\perp$ und <i>TEHP</i> mittels der Slope Analysis	103
5.3.1 Messung der pH-Abhängigkeit des Extraktionssystems <i>(CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP</i>	103
5.3.2 Messung der [ <i>(CIPh)<sub>2</sub>PSSH</i> ]-Abhängigkeit des Extraktionssystems <i>(CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP</i>	110
5.3.3 Messung der [ <i>TEHP</i> ]-Abhängigkeit des Extraktionssystems <i>(CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP</i>	118

5.3.4 Untersuchung des Aggregationsverhaltens von $(CIPh)_2PSSH\bar{I}$ mit Kernresonanzspektroskopie	127
5.3.5 Ermittlung von thermodynamischen Daten durch temperaturabhängige Messungen von Verteilungskoeffizienten	138
<b>KAPITEL VI MOLECULAR MECHANICS</b>	<b>147</b>
6.1 Struktur und Energie	147
6.2 Das Molecular Mechanics Modell	148
6.2.1 Aufbau eines Molecular Mechanics Programms	149
6.2.2 Der Bindungsenergieterm ( $E_b$ )	151
6.2.3 Das Potential für die nichtbindenden Wechselwirkungen ( $E_{nb}$ )	153
6.2.4 Der Bindungswinkelterm ( $E_\theta$ )	154
6.2.5 Der Torsionsparameter ( $E_\phi$ )	155
6.2.6 Elektrostatische Wechselwirkungen ( $E_\epsilon$ )	156
6.2.7 Wasserstoffbrückenbindungen ( $E_{hb}$ )	156
6.2.8 Die out-of-plane-Funktion ( $E_\delta$ )	157
6.3 Die Parametrisierung	157
6.3.1 Kraftfeldparameter der Metallkomplexe	159
6.3.2 Grafische Darstellung der Kristallstrukturen aus der CSD-Datenbank im Vergleich zu den berechneten Strukturen	165
6.3.3 Vereinfachungen bei Kraftfeldrechnungen	170
6.3.4 Zielsetzung	172
6.3.5 Berechnung der Bindungsabstände und Spannungsenergien von Am- und Eu-Komplexen	173
<b>KAPITEL VII ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>178</b>
<b>KAPITEL VIII AUSBLICK</b>	<b>183</b>
<b>KAPITEL IX LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>186</b>