

Untersuchungen zur aquatischen Chemie von Technetium im Kontext nuklearer Entsorgung: Redoxverhalten, Löslichkeit und Komplex- chemie von Tc(IV) in Elektrolytlösungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von

**Diplom-Chemiker
Alexander Baumann**

aus

Landau i.d. Pfalz

KIT-Dekan:

Referent:

Korreferentin:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. Reinhard Fischer

Prof. Dr. Horst Geckeis

Prof. Dr. Annie Powell

16.04.2018



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz (CC BY-NC-ND 4.0 DE):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.de>

Erklärung / Declaration of Originality

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Darüber hinaus versichere ich, dass die vorliegende Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde. Zum Zeitpunkt der Einreichung der vorliegenden Arbeit wurden die hierin beschriebenen Studien bereits in ähnlicher Form von mir als federführendem Erstautor in internationalen, von Experten begutachteten Fachzeitschriften (Peer-Review) veröffentlicht, zur Veröffentlichung angenommen oder zur Veröffentlichung eingereicht und werden im Folgenden nicht weiter als solche ausgewiesen.^{1,2,3}

Datum, Ort

Unterschrift

Danksagung

Die dieser Dissertation zugrundeliegenden Arbeiten wurden von Oktober 2014 bis März 2018 am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis durchgeführt.

Ich möchte diese Gelegenheit zunächst nutzen, um Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis dafür zu danken, dass ich meine Promotion unter seiner Leitung am Institut für Nukleare Entsorgung durchführen durfte. Auch möchte ich mich für unsere wissenschaftlichen Diskussionen, aus denen stets neue Erkenntnisse und Impulse hervorgingen sowie für die Ermöglichung beruflicher Weiterbildungen bedanken, die ohne sein großzügiges Mitwirken nicht möglich gewesen wären.

I would also like to express my gratitude to Prof. Dr. Annie Powell, not only for agreeing to be my second reviewer but also for mentoring me during my academic studies of inorganic chemistry.

Herrn Dr. Marcus Altmaier, Herrn Dr. Xavier Gaona und Frau Dr. Ezgi Yalçıntaş möchte ich meinen tiefen Dank für die umfangreiche fachliche Betreuung, den regen Wissensaustausch und all die Anregungen aussprechen, die aufgrund ihrer langjährigen Expertise bedeutend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Jörg Rothe, Herrn Dr. Tim Prüßmann, Herrn Dr. David Fellhauer, Herrn Dr. Nicolas Finck, Frau Melanie Böttle sowie den in der vorliegenden Arbeit namentlich Erwähnten danke ich für die theoretische und praktische Unterstützung.

Herrn Gerd Christill, Herrn Thorsten Hoffmann und Frau Ilonca Bachmann gilt mein Dank für die stets sehr gute und zuverlässige Zusammenarbeit im Kontrollbereich des INE. Darüber hinaus möchte ich Herrn Volker Krepper und seinem Team sowie der gesamten Infrastruktur des INE für all die Hilfsbereitschaft meinen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur aquatischen Chemie von Technetium im Kontext nuklearer Entsorgung durchgeführt. Die in Forschung und Technik anfallenden Radionuklide bedürfen aufgrund ihrer mitunter sehr langen Halbwertszeiten eine langzeitsichere Einlagerung. Es besteht ein internationaler Konsens darüber, dass diese Einlagerung in tiefengeologischen Endlagern erfolgen soll. Bedingt durch die Eigenschaften des hierbei ausgewählten Wirtsgesteins sowie der eingesetzten technischen Barrieren kann es in Folge eines Wasserzutritts zur Ausbildung (hoch-)salinärer Lösungen kommen. Ermittlungen des Quellterms der jeweiligen eingelagerten Radionuklide sind deshalb von großer Relevanz für den Langzeitsicherheitsnachweis potentieller Endlager. ^{99}Tc stellt hierbei mit einem Anteil von ~6 % eines der häufigsten Spaltprodukte von ^{235}U und ^{239}Pu in Kernreaktoren dar und ist somit aufgrund seines hohen Aufkommens in abgebranntem Kernbrennstoff und seiner langen Halbwertszeit ($\approx 2,1 \cdot 10^5$ a) ein relevantes Radionuklid im Kontext nuklearer Entsorgung.

In der vorliegenden Arbeit wurden drei unabhängige experimentelle Studien zum Verhalten von $^{99}\text{Tc(IV)}$ in aquatischen Systemen durchgeführt, die nachfolgend kurz zusammengefasst werden.

Löslichkeitsstudien in KCl-Systemen und endlagertypischen Vergleichslösungen

Die Löslichkeit von $^{99}\text{Tc(IV)}$ wurde unter stark reduzierenden Bedingungen ($p_e + \text{pH}_m \approx 2$, mit $\text{pH}_m = -\log[\text{H}^+]$) in KCl-Lösungen mit unterschiedlichen Ionenstärken ($I = 0,1-4,0$ M) bei $1 \leq \text{pH}_m \leq 14,5$ untersucht. Die Löslichkeitsexperimente wurden in einer Ar-Handschuhbox ($\text{O}_2 < 1$ ppm) bei $T = (22 \pm 2)$ °C aus der Untersättigung durchgeführt. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion bestätigte, dass die Oxidationsstufe von Technetium während der gesamten Dauer der Experimente (≤ 513 Tage) bei +4 gehalten wurde. Die Festphasencharakterisierung mittels XRD, REM-EDX, quantitativer chemischer Analyse und TG-DTA bestätigte, dass $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O(am)}$

die löslichkeitskontrollierende Festphase unter den untersuchten Bedingungen darstellt. Die experimentellen Löslichkeitsdaten, die bei $1 \leq \text{pH}_m \leq 10$ erhalten wurden, werden unter der Annahme des Vorherrschens der Spezies $\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+}$ und $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ in der wässrigen Phase und unter Berücksichtigung thermodynamischer Modelle und Aktivitätskoeffizienten, die kürzlich in der Literatur für diese Spezies beschrieben wurden, korrekt erklärt. Festphasencharakterisierung und Steigungsanalyse der Löslichkeitsdaten identifizieren $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 1,4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$ als löslichkeitskontrollierende Reaktionsgleichung bei $\text{pH}_m \gtrsim 10$. Die Hydrolysekonstante und die SIT- und Pitzer-Ionenwechselwirkungskoeffizienten von $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ mit K^+ wurden in der vorliegenden Arbeit bestimmt. Zusätzliche Löslichkeitsexperimente mit $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in alkalischen $\text{KCl-NaCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ -Elektrolytmischungen von besonderer Relevanz im Kontext nuklearer Endlagerung zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen unter Verwendung der in der vorliegenden Arbeit ermittelten thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten für das System $\text{Tc}^{4+}\text{-H}^+\text{-K}^+\text{-Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-Ca}^{2+}\text{-OH}^-\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}(\text{l})$. Die Übereinstimmung zwischen Modellrechnungen und experimentellen Daten unterstreicht die Bedeutung der Untersuchung vereinfachter Systeme zur Gewinnung thermodynamischer Daten für die belastbare Berechnung komplexerer Systeme und dem damit verbundenen Sicherheitsnachweis von nuklearen Endlagern.

Löslichkeitsstudien in $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -Systemen

Die Löslichkeit und Carbonatkomplexierung von $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ wurde in verdünnten bis konzentrierten Carbonatlösungen ($0,01 \text{ M} \leq C_{\text{tot}} \leq 1,0 \text{ M}$, wobei $C_{\text{tot}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$) unter systematischer Variation der Ionenstärke ($I = 0,3\text{-}5,0 \text{ M NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-NaOH}$) und bei verschiedenen pH_m -Werten untersucht. Stark reduzierende Bedingungen ($\text{pe} + \text{pH}_m \approx 2$) wurden mit $\text{Sn}(\text{II})$ im untersuchten pH -Bereich eingestellt. Die Löslichkeitsexperimente wurden in einer Ar-Handschuhbox

($O_2 < 1$ ppm) bei $T = (22 \pm 2)$ °C aus der Untersättigung durchgeführt. Die Löslichkeitsstudien zeigen, dass Carbonat die Löslichkeit von Tc(IV) unter alkalischen Bedingungen um bis zu $3,5 \log_{10}$ -Einheiten im Vergleich zu carbonatfreien Systemen erhöht. Flüssig-Flüssig-Extraktion und XANES-Messungen bestätigten, dass die Oxidationsstufe von Technetium während der gesamten Dauer der Experimente (≤ 636 Tage) als +4 gehalten wurde. Die Festphasencharakterisierung durch XAFS, XRD, REM-EDX, quantitative chemische Analyse und TG-DTA bestätigte, dass $TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$ die löslichkeitskontrollierende Festphase unter den untersuchten Bedingungen darstellt. Die Steigungsanalyse der Löslichkeitsdaten in Kombination mit den Charakterisierungen der flüssigen und festen Phasen sowie ab-initio- und DFT-Rechnungen zeigen das Vorherrschen der Spezies $Tc(OH)_3CO_3^-$ bei $pH_m \leq 11$ und $C_{tot} \geq 0,01$ M. Für diese wurden thermodynamische Modelle und Aktivitätskoeffizienten abgeleitet. Die bei pH-Werten größer als $pH_m \approx 11$ erhaltenen Löslichkeitsdaten deuten auf die Bildung von zuvor nicht bekannten Tc(IV)-Carbonat-Spezies hin, möglicherweise $Tc(OH)_4CO_3^{2-}$. Die potentielle Bildung darüberhinausgehender, zusätzlicher Komplexe erlaubt es jedoch nicht, für diesen pH-Bereich ein final gültiges thermodynamisches Modell zu entwickeln. Die vorliegende Arbeit stellt den bisher umfassendsten thermodynamischen Datensatz für das System $Tc^{4+}-Na^+-H^+-Cl^- - OH^- - HCO_3^- - CO_3^{2-} - H_2O(l)$ zur Verfügung, der unter einer Vielzahl von für die Entsorgung radioaktiver Abfälle relevanten Bedingungen gültig ist.

Redox- und Löslichkeitsstudien in $NaNO_3$ -Systemen

Der Einfluss von Nitrat auf das Redox- und Löslichkeitsverhalten von $^{99}Tc(IV)$ wurde in $0,1-5,0$ M $NaNO_3$ - $NaCl$ - $NaOH$ -Lösungen mit $0,1 M \leq [NO_3^-] \leq 1,0 M$ und $8,5 \leq pH_m \leq 14,5$ untersucht. Die zeitliche Entwicklung der Redoxbedingungen wurden (i) in Gegenwart / Abwesenheit von Technetium (zugegeben als $1-2$ mg $TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$) und (ii) in Gegenwart / Abwesenheit von Reduktionsmitteln

(Fe-Pulver, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, SnCl_2) über einen Zeitraum von 448 Tagen untersucht. Es wurden darüber hinaus Experimente in Gegenwart von ^{137}Cs (mit ähnlicher β -Aktivität wie in den Löslichkeitsexperimenten mit ^{99}Tc) und $\text{ReO}_2(\text{cr})$ durchgeführt. Alle Experimente wurden in einer Ar-Handschuhbox ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) bei $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ aus der Untersättigung durchgeführt. Ein besseres Verständnis der Redoxprozesse von Technetium in nitratreichen alkalischen Lösungen ist relevant, um das Verhalten von Technetium in bestimmten Szenarien der nuklearen Entsorgung vorhersagen zu können und stellt deshalb ein Thema grundlegenden, wissenschaftlichen Interesses dar. Nitrat induziert eine deutliche Zunahme der E_h -Werte in den untersuchten wässrigen Lösungen sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Reduktionsmitteln. Im Fall von Fe-Pulver wird diese Zunahme fast augenblicklich beobachtet, während in Gegenwart von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder SnCl_2 die oxidierende Wirkung erst nach mehreren Monaten Äquilibrierungszeit in inaktiven Systemen (Abwesenheit von Tc) beobachtet wird. In Gegenwart von Technetium tritt der Anstieg der E_h -Werte innerhalb weniger Tage auf (5-50 d, abhängig von Reduktionsmittel, pH-Wert und Ionenstärke). Die Entwicklung der E_h -Werte in Anwesenheit von ^{137}Cs verhält sich analog den inaktiven Systemen. Diese Beobachtungen legen nahe, dass die $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festphase eine wichtige Rolle bei der Katalyse der zwischen Nitrat und dem jeweiligen Reduktionsmittel ablaufenden Redoxprozesse spielt. Flüssig-Flüssig-Extraktion und XANES-Messungen bestätigten, dass Technetium hauptsächlich als Tc(VII) in der wässrigen Phase vorliegt. Kolorimetrische Nitrat / Nitrit-Tests zeigen die Bildung von Nitrit, was bestätigt, dass die Oxidation von Tc(IV) zu Tc(VII) an die Reduktion von Nitrat gekoppelt ist.

Abstract

The presented work investigates the aquatic chemistry of technetium in the context of nuclear waste disposal. Due to their sometimes very long half-lives, the radionuclides stemming from research and technology require safe long-term storage. The international consensus lies with deep geological storage. Due to the properties of the selected host rock and the technical barriers used, (highly) saline solutions may form as a result of water intrusion. Investigations into the source term of the respective disposed radionuclides are therefore of great relevance for the long-term safety assessment of potential repositories. With roughly 6 %, ^{99}Tc is one of the most common fission products of ^{235}U and ^{239}Pu in nuclear reactors and is thus, due to its high abundance in spent nuclear fuel and its long half-life ($\approx 2.1 \cdot 10^5$ a), a relevant radionuclide in the context of nuclear waste disposal.

Three independent studies on the behaviour of $^{99}\text{Tc(IV)}$ in aquatic systems were performed in the presented work which are briefly summarized below.

Solubility studies in KCl and simulated reference systems

The solubility of $^{99}\text{Tc(IV)}$ in KCl solutions was investigated under strongly reducing conditions ($p_e + \text{pH}_m \approx 2$, with $\text{pH}_m = -\log[\text{H}^+]$) and different ionic strengths ($I = 0.1\text{--}4.0$ M) at $1 \leq \text{pH}_m \leq 14.5$. The experiments were conducted from an undersaturation approach in an Ar-glovebox ($\text{O}_2 < 1$ ppm) at $T = (22 \pm 2)$ °C. Liquid-liquid extraction confirmed that the redox state of technetium was kept at +4 during the entire timeframe of the experiments (≤ 513 days). Additionally, solid phase characterization performed by XRD, SEM-EDS, quantitative chemical analysis and TG-DTA confirmed $\text{TcO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O(am)}$ as the solubility-controlling solid phase of Tc(IV) under the conditions investigated in the presented work. The experimental solubility data obtained at $1 \leq \text{pH}_m \leq 10$ can be properly explained assuming the predominance of the aqueous species $\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+}$ and $\text{TcO(OH)}_2(\text{aq})$ considering the respective thermo-

dynamic and activity models recently reported. The combination of solid phase characterization with slope analysis of the solubility data obtained at $\text{pH}_m \gtrsim 10$ in the presented work indicates a solubility control by the chemical reaction $\text{TcO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 1.4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$. Subsequently, the hydrolysis constant and SIT and Pitzer ion interaction coefficients of $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ with K^+ were determined. Additional solubility experiments were performed with $\text{TcO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in mixed alkaline $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$ solutions of specific relevance in the context of nuclear waste disposal. The solubility data obtained in these solutions show an excellent agreement with thermodynamic calculations using thermodynamic and activity models derived in the presented work for the system $\text{Tc}^{4+}-\text{H}^+-\text{K}^+-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{OH}^--\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. The agreement between model calculations and experimental data emphasizes the importance of studying simplified systems for obtaining thermodynamic data for the reliable calculation of more complex systems and the associated safety case of nuclear waste repositories.

Solubility studies in NaHCO_3 - Na_2CO_3 systems

The solubility and carbonate complexation of $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ was investigated in dilute to concentrated carbonate solutions ($0.01 \text{ M} \leq C_{\text{tot}} \leq 1.0 \text{ M}$, with $C_{\text{tot}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$) at varying ionic strengths ($I = 0.3-5.0 \text{ M NaHCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaCl}-\text{NaOH}$) and different pH_m . Strongly reducing conditions ($\text{pe} + \text{pH}_m \approx 2$) were established within the investigated pH_m -region by addition of $\text{Sn}(\text{II})$ as a reducing agent. The experiments were conducted from an undersaturation approach in an Ar-glove-box ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) at $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Solubility experiments show that carbonate enhances the solubility of $\text{Tc}(\text{IV})$ in alkaline conditions by up to 3.5 \log_{10} -units compared to carbonate-free systems. Liquid-liquid extraction and XANES measurements were able to confirm that the redox state of Tc was kept as +4 during the entire timeframe of the experiments (≤ 636 days). Additionally, solid phase characterization performed by XAFS, XRD, SEM-EDS, quantitative chemical analysis and TG-DTA

confirmed $\text{TcO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ as the solubility-controlling solid phase of Tc(IV) under the conditions investigated. A combination of slope analysis of the solubility data, solid / aqueous phase characterisation and ab-initio and density functional theory calculations (DFT) indicate the predominance of the species $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ at $\text{pH}_m \leq 11$ and $C_{\text{tot}} \geq 0.01$ M. Thermodynamic and activity models were subsequently derived in the present work. Above $\text{pH}_m \approx 11$ the solubility data obtained indicates the formation of currently unreported Tc(IV)-carbonate species, tentatively $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$, although due to the likely formation of additional complexes, deriving a final thermodynamic model for this pH region is not possible. The presented work provides the most comprehensive thermodynamic dataset available to date for the system $\text{Tc}^{4+}-\text{Na}^+-\text{H}^+-\text{Cl}^--\text{OH}^--\text{HCO}_3^--\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, which is valid for a wide range of conditions relevant in the context of nuclear waste disposal.

Redox and solubility studies in NaNO_3 systems

The redox behaviour and solubility of $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ was investigated in nitrate-containing solutions with $0.1 \text{ M} \leq [\text{NO}_3^-] \leq 1.0 \text{ M}$ and varying ionic strength $I = 0.1-5.0 \text{ M}$ $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-NaOH}$ at $8.5 \leq \text{pH}_m \leq 14.5$. The evolution of the redox conditions as a function of time (for $t \leq 448$ days) was investigated (i) in the presence / absence of technetium (added as 1-2 mg of $\text{TcO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ solid phase) and (ii) in the presence / absence of reducing agents (Fe powder, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, SnCl_2). Additional experiments were performed in the presence of ^{137}Cs (with similar β^- -activity as in solubility experiments with ^{99}Tc) and $\text{ReO}_2(\text{cr})$. The experiments were conducted from an undersaturation approach in an Ar-glovebox ($\text{O}_2 < 1$ ppm) at $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$. An improved understanding of the redox processes of technetium in nitrate-rich alkaline solutions is relevant to predict the behaviour of technetium in certain nuclear waste disposal scenarios as well as being a topic of fundamental scientific interest.

In all samples investigated, nitrate promotes a clear increase in E_h over time in both the presence and absence of reducing agents. Whilst in the presence of Fe powder this

increase is observed almost immediately, the oxidizing effect of nitrate is only observed after several months of equilibration time in inactive systems (absence of Tc) when $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ or SnCl_2 are used as reducing agents. In active systems, i.e. in the presence of technetium, the increase in E_h occurs within a number of days (5-50 d, depending upon pH, ionic strength and the reducing agent used). The evolution of E_h in the presence of ^{137}Cs was analogous to inactive systems. These observations indicate that $\text{TcO}_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ solid phase may act as a catalyst in the redox processes between nitrate and the respective reducing agent. Liquid-liquid extraction and XANES measurements confirm that technetium is predominantly present as +7 in the aqueous phase. Colorimetric nitrate / nitrite tests show the formation of nitrite, confirming that the oxidation of Tc(IV) to Tc(VII) is coupled to the reduction of nitrate.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung / Declaration of Originality.....	I
Danksagung	II
Zusammenfassung.....	III
Abstract.....	VII
Liste verwendeter Abkürzungen.....	XV
1. Einleitung	1
1.1 Hintergrund der Arbeit	1
1.2 Grundlagen und aktueller Kenntnisstand zur aquatischen Chemie von Technetium.....	4
1.2.1 Redoxreaktionen und Redoxgleichgewichte	6
1.2.2 Löslichkeit und Hydrolyse von Tc(IV)	11
1.3 Thermodynamische Modelle und Aktivitätskoeffizienten zur Modellierung des Verhaltens von $^{99}\text{Tc(IV)}$ in aquatischen Lösungen.....	15
1.3.1 Specific Ion Interaction Theory (SIT) Modell	17
1.3.2 Pitzer-Modell.....	17
1.4 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	19
2. Experimentalteil	22
2.1 Verwendete Chemikalien	22
2.2 pH-Messungen in verdünnten und konzentrierten Elektrolytlösungen.....	24
2.2.1 Allgemeine Definition des pH-Wertes	24
2.2.2 pH-Messung mittels Glaselektroden	25
2.2.3 pH-Messungen in der vorliegenden Arbeit.....	26

2.3	E_h -Messungen	29
2.4	Löslichkeits- und Redoxstudien	29
2.4.1	Löslichkeitsstudien in KCl-Systemen.....	30
2.4.2	Löslichkeitsstudien in endlagertypischen Vergleichslösungen.....	31
2.4.3	Löslichkeitsstudien in NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ -Systemen.....	33
2.4.4	Redox- und Löslichkeitsstudien in NaNO ₃ -Systemen.....	34
2.5	Bestimmung der Technetium-Gesamtkonzentration und Redoxspeziation in Lösung.....	36
2.6	Festphasencharakterisierung.....	38
2.6.1	Differenz-Thermoanalyse	38
2.6.2	Tc-Festphasencharakterisierung in KCl-Systemen	38
2.6.3	Tc-Festphasencharakterisierung in NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ -Systemen	39
2.6.4	Tc-Festphasencharakterisierung in NaNO ₃ -Systemen	40
2.7	XANES- und EXAFS-Messungen	40
2.8	Ab-initio- und Dichtefunktional-Rechnungen	43
3	Ergebnisse und Diskussion.....	46
3.1	Ergebnisse und Diskussion der Löslichkeitsstudien in KCl-Systemen und endlagertypischen Vergleichslösungen.....	46
3.1.1	Technetium-Redoxspeziation in KCl-Systemen.....	46
3.1.2	Festphasencharakterisierung in KCl-Systemen.....	47
3.1.3	Löslichkeit von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten KCl-Lösungen	50

3.1.4	Thermodynamisches Model des Löslichkeits- und Hydrolyse- verhaltens von Tc(IV) in KCl-Systemen	54
3.1.5	Thermodynamisches Modell und Aktivitätskoeffizienten für TcO(OH) ₃ ⁻ in KCl-Systemen	56
3.1.6	Löslichkeitsstudien in endlagertypischen Vergleichslösungen.....	61
3.2	Ergebnisse und Diskussion der Löslichkeitsstudien in NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ -Systemen	65
3.2.1	Technetium-Redoxspeziation in NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ -Systemen.....	65
3.2.2	Festphasencharakterisierung in NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ -Systemen.....	67
3.2.3	XANES- und EXAFS-Messungen in NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ -Systemen ...	70
3.2.4	NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ -NaCl-Lösungen bei 8,5 ≤ pH _m ≤ 11,5	74
3.2.5	Na ₂ CO ₃ -NaOH-Systeme mit [OH ⁻] ≥ 0,01 M.....	79
3.2.6	Ab-initio- und Dichtefunktional-Rechnungen.....	82
3.2.7	Chemische und thermodynamische Modelle für das NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ -NaCl-System	86
3.3	Ergebnisse und Diskussion der Redox- und Löslichkeitsstudien in NaNO ₃ -Systemen	101
3.3.1	Redox- und Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in NaNO ₃ -Systemen	101
3.3.2	Technetium-Redoxspeziation in NaNO ₃ -Systemen	114
3.3.3	Festphasencharakterisierung in NaNO ₃ -Systemen	115
3.3.4	XANES-Messungen in NaNO ₃ -Systemen	116

4	Zusammenfassung.....	118
4.1	Zusammenfassung der Löslichkeitsstudien in KCl-Systemen und endlagertypischen Vergleichslösungen.....	118
4.2	Zusammenfassung der Löslichkeitsstudien in NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃ - NaCl-Systemen.....	119
4.3	Zusammenfassung der Redox- und Löslichkeitsstudien in NaNO ₃ -Systemen.....	121
	Literaturverzeichnis.....	123
	Abbildungsverzeichnis.....	140
	Tabellenverzeichnis.....	149
	Anhang.....	152
A I	Bindungslängen der Tc(IV)-OH-CO ₃ -Komplexe.....	152

Liste verwendeter Abkürzungen

(am)	röntgenamorph (fest)
(aq)	aquatische Spezies
(cr)	kristallin (fest)
(l)	flüssig
(s)	fest
C_{tot}	Gesamtcarbonatkonzentration $C_{\text{tot}} = [\text{Na}_2\text{CO}_3] + [\text{NaHCO}_3]$
EXAFS	EXAFS-Spektroskopie (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)
HLW	hochradioaktive Abfälle
I	Ionenstärke
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
k	Wellenvektor
KIT-INE	Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
KZ	Koordinationszahl
LSC	Flüssigszintillation / Flüssigszintillationszähler
LLW / ILW	schwach- und mittlradioaktive Abfälle
$m [\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}]$	Molalität (bezogen auf 1 kg Lösungsmittel)
$M [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	Molarität (bezogen auf 1 L Lösungsmittel)
n.v.	nicht vorhanden
NEA-TDB	Nuclear Energy Agency - Thermochemical DataBase (Datensammlung zur Chemie und Thermodynamik von Technetium)
PDF	Powder Diffraction File (Röntgenpulverbeugungsdaten)
$R [\text{Å}]$	Bindungsabstand in Ångström (10^{-10} m)
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie - Energiedispersive Röntgenspektroskopie
σ^2	Debye-Waller-Faktor
$S0^2$	Amplitudenreduzierender Faktor
SIT	Specific Ion Interaction Theory
TG-DTA	Thermogravimetrische Analyse
v.A.	vorliegende Arbeit
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XRD	Röntgendiffraktion / Röntgendiffraktometrie

1. Einleitung

1.1 Hintergrund der Arbeit

Seit der Entdeckung der Radioaktivität durch Henri Becquerel Ende des 19. Jahrhunderts wurden unzählige wissenschaftliche und technische Anwendungsmöglichkeiten radioaktiver Nuklide, sogenannter Radionuklide, durch Forschung und Technik entwickelt, die aus vielen Bereichen des Alltags kaum mehr wegzudenken sind. So wird z.B. ^{99m}Tc als Tracer in der medizinischen Diagnostik oder ^{60}Co als Gammastrahlenquelle in der Behandlung von Krebstumoren eingesetzt (Strahlentherapie). Doch nicht nur in der Nuklearmedizin werden die Eigenschaften der verschiedenen Radionuklide genutzt. Sie werden auch zur Dotierung von Halbleitern, Altersbestimmung (z.B. ^{14}C -Methode), Sterilisation z.B. medizinischer Einwegartikel oder zur Untersuchung chemischer Reaktionen durch Radionuklidmarkierung verwendet. Während viele technische Anwendungen lediglich Kleinstmengen der jeweiligen, meist kurzlebigen Radionuklide erfordern und entsprechend nur in geringen Mengen radioaktiven Abfall produzieren, werden aufgrund der hohen möglichen Energieausbeuten der Kernspaltung jedes Jahr Radionuklide in Tonnenmaßstäben in Kernkraftwerken eingesetzt bzw. produziert. Die hierbei verwendeten Kernbrennstoffe wie bspw. ^{235}U oder ^{239}Pu führen in Folge des Neutronenbeschusses im Kernreaktor eine Kernspaltung durch und setzen dabei Spaltfragmente frei. Diese geben ihre kinetische Energie in Form von Wärme an umgebendes Kühlmittel ab, welches wiederum zur Erzeugung von Wasserdampf in einem Primär- und gegebenenfalls in einem Sekundärkreislauf verwendet wird. Der hierbei entstehende Wasserdampf betreibt in der Folge Dampfturbinen, die die eigentliche elektrische Energie erzeugen. Die im Reaktor entstandenen Spaltfragmente zerfallen in der Folge mit ihrer jeweiligen spezifischen Halbwertszeit zu ihren Tochter- und Enkelnukliden, bis sie sich im finalen Zerfallsprozess in stabile Nuklide umwandeln. Eines der häufigsten Spaltprodukte in Kernreaktoren ist ^{99}Tc mit einer Spaltausbeute von $\sim 6\%$.

Aufgrund der sehr unterschiedlich langen Halbwertszeiten der in der Folge der Kernspaltung entstehenden Radionuklide vom Millisekunden-Bereich bis hin zu hunderten von Jahren ($t_{1/2}({}^{99}\text{Tc}) \approx 2,1 \cdot 10^5 \text{ a}$) wird international eine Lagerung dieses radioaktiven Abfalles angestrebt, die möglichst über einen Zeitraum von 10^6 Jahren eine eventuelle Gefährdungen für Mensch und Umwelt ausschließen soll. Hierzu sollen nationale Endlager eingerichtet werden, in denen die jeweiligen schwach- und mittelradioaktiven (LLW / ILW) sowie hochradioaktiven Abfälle (HLW) eingelagert werden sollen. International herrscht der Konsens, dass eine Endlagerung in tiefe geologischen Lagerstätten in mehreren hundert Metern Tiefe erfolgen soll. Da die geotechnischen, geomechanischen und geochemischen Bedingungen in diesen potentiellen Endlagern zu einem signifikanten Anteil durch das jeweilige Wirtsgestein geprägt sein werden, unterscheidet man bei der Endlagersuche zwischen den drei Gesteinsformationen Salz, Granit (kristallines Gestein) und Ton.

Für den Sicherheitsnachweis möglicher Endlagerszenarien ist hierbei das Verhalten der eingelagerten Radionuklide im Falle eines Wassereintritts von besonderer Bedeutung. In Salzformationen kann eintretendes Grundwasser zur Auswaschung oder Auflösung des Wirtsgesteins oder der technischen Barrieren (bspw. Betonwände und -decken) führen, wodurch die chemischen Zusammensetzungen der sich jeweils ausbildenden Solen stark beeinflusst werden und von schwach bis hochsalinaren Systemen reichen können ($5 \text{ M} \leq I \leq 15 \text{ M}$).

Kalium ist ein allgegenwärtiges Kation sowohl in Salzformationen, im Oberflächenwasser als auch im Grundwasser. Im Kontext nuklearer Entsorgung wird Kalium besonders bei zementhaltigen Bauwerken und Abfallkonditionierungsmatrizes in Endlagern für schwach- und mittelradioaktive Abfälle oder in besonderen Fällen für hochradioaktive Abfälle (z.B. in belgischen Betonbehältern) relevant.⁴ Zementbasierte Materialien werden zur Konditionierung der Abfallbestandteile, aber auch als technische Barrieren (Container-, Verfüll- und Auskleidungsmaterialien) verwendet. Stu-

dien, die die frühen Stadien der Betonkorrosion untersuchten, zeigen, dass die Auflösung von K_2O und Na_2O zu hyperalkalischen wässrigen Systemen ($pH \geq 13,3$) mit einer dominanten Präsenz von Na^+ und K^+ im Porenwasser führt.^{5,6} In Langzeitversuchen mit zementiertem Abfall in simulierten Salzgesteinsformationen zeigte sich, dass die Kaliumkonzentrationen bis zu 0,6 M in salz- und zementhaltigen Umgebungen betragen können.⁷ Eine hohe Kaliumkonzentration (0,437 M) wird auch in der generischen Salzlauge (Generic Weep Brine GWB) berücksichtigt, die eine simulierte Grundwasserzusammensetzung der Waste Isolation Pilot Plant (WIPP), einem Endlager für radioaktive Abfälle in einer Salzformation in Carlsbad, New Mexico, USA, darstellt.^{8,9}

Carbonat vermag mit Lewis-Säuren, wie Actiniden oder Tc(IV) starke Komplexe auszubilden und kann somit potenziell zu deren Mobilisierung aus dem Endlager in die Biosphäre beitragen. Carbonat ist eine relevante Komponente im Porenwasser von Ton und kristallinen Systemen, stellt zusätzlich aber auch eine Hauptkomponente in zementhaltigen Materialien dar. Darüber hinaus wird angenommen, dass organische Abfallbestandteile mit der Zeit zu $CO_2(g)$ abgebaut werden und somit eine potenzielle anthropogene Quelle von Carbonat darstellen.^{10,11}

Im Laufe von Jahrzehnten bis Jahrhunderten muss im Endlager darüber hinaus mit einer Alteration der Behälter bzw. der Matrix des radioaktiven Abfalles gerechnet werden, wodurch sowohl die vorherrschenden Redoxbedingungen (aufgrund bspw. vorliegenden elementaren Eisens), als auch die chemischen Zusammensetzungen möglicher Lösungen (aufgrund organischer oder anorganischer Stoffe) stark beeinflusst werden.

Nitrat ist eine solche relevante Komponente in bestimmten Abfallgebinden, die in nuklearen Endlagern für schwach bis mittelaktiven Abfall erwartet werden und bei Kontakt der Abfallform mit Wasser freigesetzt werden können. Nitrathaltiger radioaktiver Abfall stammt häufig aus Wiederaufbereitungsschritten (z.B. PUREX-Prozess) und wird oft in bitumierter oder zementierter Form entsorgt.^{12,13,14,15,16,17,18,19,20,21}

Der Kontakt von Wasser mit diesen Abfallbinden kann zur Ausbildung sehr konzentrierter nitrathaltiger Lösungen führen (bis zu 10 M, insbesondere bei Bitumen).^{22,23,24} Auch in vielen Abfallbehältern der Hanford Site (Washington, USA) werden aufgrund der Verwendung von Salpetersäure in vergangenen Wiederaufarbeitungsprozessen sehr hohe Nitratkonzentrationen erwartet.^{25,26,27}

Nitrat ist ein moderates Oxidationsmittel, das die Oxidation von redoxsensitiven Radionukliden zu höheren, mobileren Oxidationsstufen (bspw. U(IV) zu U(VI), Np(IV) zu Np(V) oder Tc(IV) zu Tc(VII)) begünstigen kann. Obwohl die biotische und abiotische Reduktion von Nitrat unter Endlagerbedingungen in einer Reihe von Studien beschrieben wurde, ist das zu erwartende Verhalten dieses Stoffes im Endlager noch nicht abschließend erforscht.^{22,28,29,30,31}

Alle die genannten Faktoren haben einen direkten Einfluss auf das potentielle Migrationsverhalten von Radionukliden aus den eingelagerten radioaktiven Abfällen und sind somit für die Einschätzung des Risikos einer Freisetzung in die Biosphäre relevant. Um die Risiken eines nuklearen Endlagers bestmöglich abschätzen und somit das langfristige Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt minimieren zu können, werden geochemische Modellrechnungen verwendet. Die hierzu benötigten thermodynamischen Modelle, Konstanten und Aktivitätskoeffizienten müssen jedoch zunächst im Rahmen experimenteller Studien, wie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt, gewonnen werden.

1.2 Grundlagen und aktueller Kenntnisstand zur aquatischen Chemie von Technetium

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Löslichkeit und Hydrolyse von Technetium-99, genauer des tetravalenten ⁹⁹Tc(IV), welches unter den endlagerrelevanten, stark reduzierenden Bedingungen als dominant angenommen werden kann.

Tc-99 ist ein niederenergetischer β -Emitter mit einer Zerfallsenergie von 0,294 MeV und ist mit $\sim 6\%$ eines der häufigsten Spaltprodukte von ^{235}U und ^{239}Pu in Kernreaktoren.³² Aufgrund seines hohen Aufkommens in verbrauchtem Kernbrennstoff, seiner langen Halbwertszeit ($\approx 2,1 \cdot 10^5$ a) und seiner ausgeprägten Redoxchemie ist ^{99}Tc ein relevantes Radionuklid im Zusammenhang mit der Entsorgung radioaktiver Abfälle.

Die Entdeckung von Technetium erfolgte erstmals im Jahr 1937 durch Emilio Segrè und Carlo Perrier durch deren Untersuchungen von Abfallstücken eines Zyklotrons aus Berkeley, Kalifornien, USA.³³ Aufgrund des hohen Schmelzpunktes wurden dabei vereinzelt Komponenten aus Molybdän gefertigt, welches im Laufe des Betriebes mit Deuteronen beschossen wurde. Es bildete sich das von Segrè und Perrier entdeckte Technetiumisotop $^{97\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2} \approx 90$ d), das aus ^{96}Mo gemäß $^{96}\text{Mo}(d, n)^{97\text{m}}\text{Tc}$ gebildet wurde. Das neue Element mit $Z = 43$ wurde schließlich 1947 nach dem griechischen Wort technetos („künstlich“) benannt. Das natürliche Vorkommen von Technetium konnte dann in einigen Sternen aufgrund von s-Prozessen (slow time scale neutron capture, langsamer Neutroneneinfang) und als Spaltprodukt der Spontanspaltung von ^{238}U nachgewiesen werden.³³

Alle 22 Isotope von Technetium sind radioaktiv und werden als Übergangsmetalle mit der elektronischen Struktur $[\text{Kr}] 4d^5 5s^2$ klassifiziert.^{34,35} Metallisches Technetium ist leicht paramagnetisch. Angesichts der fast ausschließlich kurzen Halbwertszeiten der Technetiumisotope (0,82 s bis 61,2 d) sind nur die drei langlebigen Isotope von potentieller Bedeutung für die nukleare Abfallentsorgung und damit für den Sicherheitsnachweis von nuklearen Endlagern. Diese drei langlebigen Isotope sind ^{97}Tc mit $t_{1/2} = 2,6 \cdot 10^6$ a, ^{98}Tc mit $t_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6$ a und das in der vorliegenden Arbeit untersuchte ^{99}Tc mit einer Halbwertszeit von $2,1 \cdot 10^5$ a. Obwohl ^{97}Tc und ^{98}Tc potentiell durch zahlreiche Mechanismen wie (p, n), (^3He , d) etc. gebildet werden können,

ist die weltweit erzeugte Gesamtmenge mit Hinblick auf die nukleare Entsorgung vernachlässigbar gering. Hingegen wird ^{99}Tc in erheblichen Mengen in Kernreaktoren erzeugt.

Nicht nur Kernkraftwerke oder Forschungsreaktoren produzieren ^{99}Tc als radioaktiven Abfall. ^{99}Tc ist auch das Zerfallsprodukt des kurzlebigen $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (6,02 h), einem monoenergetischen γ -Emitter mit einer Energie von 140 keV, dessen Hauptverwendung in der Nuklearmedizin als radioaktivem Tracer liegt. Es bindet an Biomoleküle und kann dann selbst in Spuren hochpräzise im menschlichen Körper lokalisiert werden. Dadurch wird eine hochauflösende Bildgebung ermöglicht, die bspw. für die Tumordetektion von Nöten ist. Nach Angaben der World Nuclear Association verwenden weltweit mehr als 10,000 Krankenhäuser radioaktive Isotope für die medizinische Diagnose. 80% dieser Verfahren werden mit $^{99\text{m}}\text{Tc}$ durchgeführt.³⁶

1.2.1 Redoxreaktionen und Redoxgleichgewichte

1.2.1.1 Allgemeine Definition

Eine der elementarsten Reaktionen in der Chemie ist die Reduktions-Oxidations-Reaktion, kurz Redoxreaktion, die aus zwei Halbreaktionen besteht: der Reduktion (Elektronenaufnahme) und der Oxidation (Elektronenabgabe).^{32,37}



Im Zuge einer chemischen Reaktion laufen Reduktion und Oxidation stets paarweise ab.



Um für ein System gegebener Zusammensetzung vorhersagen zu können, welche Komponente oxidiert und welche reduziert wird, bedient man sich der Einordnung

des Redoxpotentials einer gegebenen Reaktion in eine Redoxreihe. Das Redoxpotential wird dabei durch die Nernst'sche Gleichung

$$E = E^\circ + \left(\frac{RT \ln 10}{zF} \right) \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad 1.2-4$$

mit F der Faraday'schen Konstante, R der universellen Gaskonstante, z der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen, $a_{\text{Ox} / \text{Red}}$ die Aktivität des jeweiligen Redoxpartners und T der Temperatur in Kelvin beschrieben. Da es experimentell nicht möglich ist, das Potential eines einzelnen Redoxpaares zu messen, bedient man sich eines Bezugspotentials. Gemäß internationaler Konvention wird hierzu die Standardwasserstoffelektrode auf ein Potential von 0 gesetzt und das gemessene Potential eines Redoxpaares in der Folge mit E_h bezeichnet. Alternativ kann das Potential auch als Elektronenaktivität pe gemäß

$$pe = E_h \frac{F}{RT \ln 10} \quad 1.2-5$$

ausgedrückt werden. Die Auftragung des Redoxpotentials als Funktion des pH-Werts erfolgt in sogenannten Pourbaix-Diagrammen (siehe Abbildung 1 des nachfolgenden Abschnitts).

In aquatischen Systemen, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, wird das Redoxpotential durch den Stabilitätsbereich des Wassers eingeschränkt. Jeder Stabilitätsbereich wird dabei durch eine Stabilitätslinie vom benachbarten Bereich getrennt. Die Stabilitätslinie repräsentiert ein Verhältnis der beiden benachbarten Spezies von 1:1. Die reduktive Stabilitätslinie entspricht der Reduktion des Wassers zu $\text{H}_2(\text{g})$ gemäß



mit

$$\log K^\circ = 0,5 \log p_{\text{H}_2(\text{g})} + pe + \text{pH} = 0 \quad 1.2-7$$

für einen Wasserstoffpartialdruck $p_{\text{H}_2(\text{g})} = 1 \text{ bar}$ und $I = 0$.

Die oxidative Stabilitätlinie entspricht der Oxidation von Wasser unter Bildung von $\text{O}_2(\text{g})$ gemäß



mit

$$\log K^\circ = 0,25 \log p_{\text{O}_2(\text{g})} - \frac{1}{2} \log a_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pe} - \text{pH} = -20,77 \quad 1.2-9$$

für einen Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2(\text{g})} = 1$ bar, $I = 0$ und der Aktivität des Wassers $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Da die Reaktionen 1.2-6 und 1.2-8 kinetisch gehemmt und in der Regel irreversibel sind, werden statt der theoretisch berechneten Partialdrücke häufig $(\text{pe} + \text{pH})$ -Werte verwendet, um die in einem System vorliegenden Redoxbedingungen zu beschreiben.³⁸

Ähnlich einem pH-neutralen System ($\text{pH} = 7$) lässt sich in Abwesenheit von Reduktions- oder Oxidationsmitteln (somit auch nur unter Inertgasatmosphäre), eine redox-neutrale Stabilitätlinie berechnen. Diese wird bestimmt durch das Zersetzungsgleichgewicht des Wassers



mit

$$\log K^\circ = \log p_{\text{H}_2(\text{g})} + \frac{1}{2} \log p_{\text{O}_2(\text{g})} = -41,55 \quad 1.2-11$$

mit theoretischem $\log p_{\text{H}_2(\text{g})} = -27,6$ und $\log p_{\text{O}_2(\text{g})} = -27,9$. Dies entspricht $(\text{pe} + \text{pH}) = 13,8$ und lässt sich gut auf z.B. HCl-, NaCl- oder NaOH-Lösungen unter Inertgasatmosphäre anwenden. Übliche $(\text{pe} + \text{pH})$ -Werte für redox-gepufferte Systeme (bspw. Sn(II) oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) liegen bei $(\text{pe} + \text{pH}) \approx 2 \pm 2$.^{38,39}

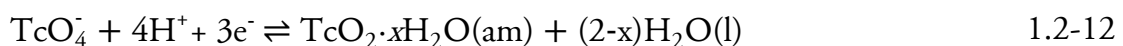
1.2.1.2 Redoxchemie des Tc

Technetium weist eine sehr vielfältige Redoxchemie auf. So sind in der Literatur Oxidationsstufen von -1 bis +7 bekannt, wobei im Kontext nuklearer Entsorgung vor allem die tetravalente und heptavalente Oxidationsstufe von Bedeutung sind.³⁵ Dies zeigt sich auch in der Tatsache, dass die penta- und hexavalenten Oxidationsstufen, obwohl sie durch Chelatbildner stabilisiert werden können, zu einer Mischung aus Tc(IV) und Tc(VII) disproportionieren.^{35,40}

Im Kontext nuklearer Entsorgung wird die Oxidationsstufe +1 vor allem in Gegenwart von Carbonylen gefunden, bspw. als Tc(I)-Carbonyl-Verbindungen in Lagertanks der Hanford Site im US-Bundesstaat Washington.⁴¹ Die Bildung von Tc(III) wird primär unter stark sauren Bedingungen oder in Gegenwart von Chelatbildnern wie EDTA oder DMSA beobachtet.^{42,43,44} Der Einsatz geeigneter Komplex- / Chelatbildner findet insbesondere in der pharmazeutischen Industrie zur Stabilisierung der gewünschten Oxidationsstufe bei in-situ Reduktionen von TcO_4^- Anwendung. Auf diese Weise lässt sich Tc gezielt in den Oxidationsstufen +1, +3, +4 oder +5 stabilisieren und der jeweiligen Verwendung zuführen.⁴⁴

Unter den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bedingungen kann jedoch angenommen werden, dass unter reduzierenden, anoxischen Bedingungen ausschließlich Tc(IV) und unter oxidierenden Bedingungen ausschließlich Tc(VII) vorliegen. In potentiellen Endlagerstätten werden aufgrund des Sauerstoffmangels nach Verschließen der Anlage sowie der Anwesenheit des korrodierenden Eisens stark reduzierende Bedingungen erwartet.

Die Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) verläuft dabei gemäß



mit einem Standard-Reduktionspotential $E^\circ = (0,746 \pm 0,012)$ V und mit der Gleichgewichtskonstante $\log^* K^\circ = 38,8 \pm 0,6$.³²

Abbildung 1 zeigt das Pourbaix-Diagramm von Tc bei $0 \leq \text{pH}_m \leq 14$ und $-15 \leq \text{pe} \leq 15$ unter Verwendung der thermodynamische Daten der Nuclear Energy Agency - Thermochemical Database (NEA-TDB) und der unter den jeweiligen Bedingungen vorherrschenden aquatischen Tc(IV)-Spezies.³²

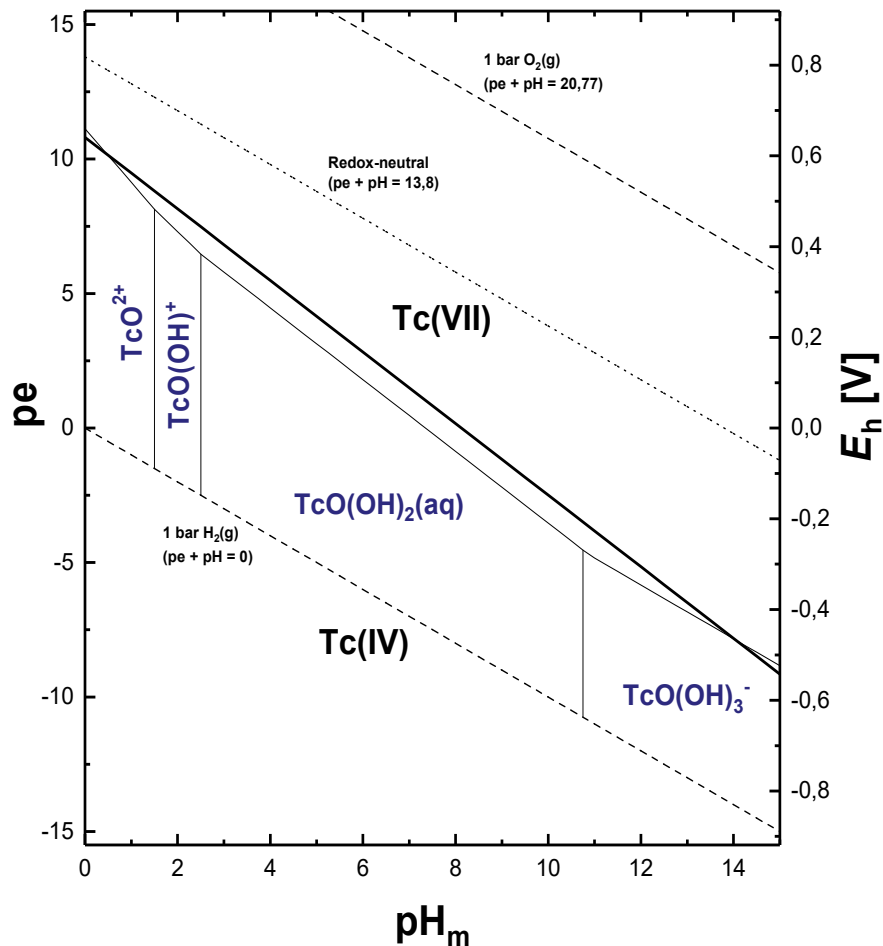


Abbildung 1: Pourbaix-Diagramm unter Einbezug der vorherrschenden aquatischen Tc-Spezies und Verwendung der thermodynamischen Daten sowie der SIT-Koeffizienten gemäß NEA-TDB.³² Berechnet für $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-5} \text{ M}$.

Seit der Veröffentlichung dieser Datensammlung zur Chemie und Thermodynamik von Technetium (nachfolgend als NEA-TDB bezeichnet) wurden am KIT-INE weitere Studien veröffentlicht, die sich mit dem Redoxverhalten von $^{99}\text{Tc(IV)}$ unter variierenden pH-Bedingungen und in Anwesenheit unterschiedlicher Reduktionsmittel beschäftigen.^{39,45} In ihnen wurden auch neue aquatische Spezies definiert, auf die im

nachfolgenden Abschnitt 1.2.2 im Zuge der Besprechung der Löslichkeit und Hydrolyse von Tc(IV) näher eingegangen wird. Insbesondere in jüngeren Studien wurde hierbei nicht nur das Verhalten von Tc in verdünnten Lösungen, sondern auch konzentrierten salinaren Systemen untersucht.³⁹

1.2.2 Löslichkeit und Hydrolyse von Tc(IV)

Die NEA-TDB bietet einen sehr umfassenden Datensatz an transparent evaluierten, konsistenten Referenzdaten zu Löslichkeits-, Hydrolyse-, Redox- und Komplexbildungsreaktionen von Technetium.^{32,34} Nach einer strengen Überprüfung der verfügbaren experimentellen Daten, wählte die NEA-TDB TcO^{2+} , $\text{TcO}(\text{OH})^+$, $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ und $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ als die vorherrschenden Hydrolysespezies aus, die in Abwesenheit stark komplexierender Liganden die aquatische Speziation von Tc(IV) in sauren bis hyperalkalischen pH-Bedingungen kontrollieren. Für diese Spezies wurden keine Aktivitätskoeffizienten (SIT-Wechselwirkungsparameter) bereitgestellt. Das thermodynamische Modell wurde jedoch vor Kurzem durch Yalçıntaş et al. (2016) aktualisiert, die eine umfassende Löslichkeitsstudie mit Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Lösungen durchführten und, basierend auf der Kombination ihrer eigenen experimentellen Daten mit spektroskopischen Literaturdaten, die Dominanz von trimerem $\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+}$ im sauren pH-Bereich (statt TcO^{2+} und $\text{TcO}(\text{OH})^+$) vorschlugen.^{43,46,47,48,49} Unter zirkumneutralen bzw. alkalischen pH-Bedingungen wurden in der Studie die in der NEA-TDB ausgewählten Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ und $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ beibehalten. Die Studien von Yalçıntaş et al. (2016) zeigen auch, dass das Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) im alkalischen pH-Bereich durch die Ionenstärke sowie die im System vorhandenen Gegenionen signifikant beeinflusst wird. Im Gegensatz zu Natrium zeigten magnesium- und calciumhaltige Systeme einen steilen Anstieg der Löslichkeit von Tc(IV) oberhalb von $\text{pH}_m = 8$ bzw. 9,5 aufgrund der Bildung zweier bisher nicht bekannter ternärer

Mg₃/Ca₃[TcO(OH)₅]³⁺-Spezies. Untersuchungen in KCl-haltigen Systemen wurden in der Studie hingegen nicht durchgeführt.

Zum Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in carbonathaltigen Lösungen existiert nur eine begrenzte Anzahl von experimentellen Studien, obwohl sie im Kontext nuklearer Entsorgung von Relevanz wären. Eriksen et al. (1992 / 1993) untersuchten die Löslichkeit von Tc(IV) bei $6,2 \leq \text{pH} \leq 8,6$ unter konstantem p_{CO_2} (0,01 bis 1,0 atm) für $I < 0,01 \text{ M}$.^{50,51} Die Autoren führten alle Experimente ausgehend von elektrochemisch abgeschiedenem Tc(IV) in Abwesenheit von Reduktionsmitteln durch. Die Abwesenheit eines geeigneten Reduktionsmittels führte in der Folge zur Koexistenz von Tc(IV) und Tc(VII) in Lösung. Obwohl die Autoren die gewählten Äquilibrierungszeiten nicht klar angegeben haben, wurde die Studie wahrscheinlich mit Kurzzeitexperimenten durchgeführt, die somit vermutlich kein thermodynamisches Gleichgewicht abbilden. Eriksen et al. (1992 / 1993) beobachteten eine Erhöhung der Löslichkeit von Tc(IV) mit steigendem p_{CO_2} , was auf die Bildung der beiden wässrigen Tc(IV)-hydroxido-carbonat-Komplexe Tc(OH)₂CO₃(aq) (pH < 6) und Tc(OH)₃CO₃⁻ (pH > 6) zurückgeführt wurde. Die Auswahl thermodynamischer Daten zum Tc(IV)-Carbonat-System, sowohl in der ersten Auflage der NEA-TDB zu den chemischen und thermodynamischen Eigenschaften von Technetium, als auch im Update von 2003, basieren ausschließlich auf einer Löslichkeitsstudie von Eriksen et al. (1992 / 1993).^{32,34}

In jüngerer Vergangenheit untersuchten Liu et al. (2007) die Löslichkeit von Tc(IV) in granitischem Wasser mit $C_{\text{tot}} \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bei pH = 8,84.⁵² Zusätzliche Experimente wurden mit der gleichen Porenwasserzusammensetzung, jedoch unter Variation des pH-Wertes zwischen $0,5 \leq \text{pH} \leq 12,5$, durchgeführt. Aufgrund der pH-Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes zwischen CO₂, HCO₃⁻ und CO₃²⁻ muss angenommen werden, dass ein Entgasen von CO₂(g) unter sauren und zirkumneutralen pH-Bedingungen stattgefunden hat und somit die Carbonatkonzentration in diesem pH-Bereich signifikant verringert wurde. Darüber hinaus wurden die Experimente

aus Übersättigungsbedingungen mit in-situ-Reduktion von Tc(VII) ($[Tc(VII)]_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) unter Verwendung von SnCl_2 als Reduktionsmittel durchgeführt. Die Proben wurden 3 bis 7 Monate lang äquilibriert. Die Autoren berichteten, dass die Tc(IV)-Löslichkeit durch diese Carbonatkonzentration nicht beeinflusst wurde. Ein geringer Anstieg der Löslichkeit wurde beobachtet, nachdem die Carbonatkonzentration auf $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ erhöht wurde, wobei die Autoren diese Beobachtung dem durch die Zugabe von Na_2CO_3 verursachten pH-Anstieg zuschrieben. Alliot et al. (2009) führten eine potentiometrische Untersuchung zur Speziation von Tc(IV) in Bicarbonatsystemen bei $7 \leq \text{pH} \leq 10$ und $0,01 \text{ M} \leq C_{\text{tot}} \leq 1,0 \text{ M}$ durch.⁵³ Die Konzentrationen von Tc(III), Tc(IV) und Tc(VII) in Lösung wurden durch UV/Vis-Messungen bestimmt. Die Experimente wurden mit $10^{-6} \text{ M} \leq [Tc(VII)] \leq 10^{-4} \text{ M}$ und $10^{-6} \text{ M} \leq [Tc(IV)] \leq 10^{-4} \text{ M}$ durchgeführt. Hierbei ist festzustellen, dass einige dieser Systeme in Bezug auf $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ deutlich übersättigt waren, die Autoren aber dennoch keine Ausbildung einer Tc-Festphase berichteten. Die chemischen und thermodynamischen Modelle, die von den Autoren für das Tc(IV)-Carbonat-System beschrieben wurden, stimmen gut mit der aktuellen NEA-TDB-Auswahl überein. Basierend auf ihren Beobachtungen in Lösungen mit $0,3 \text{ M} \leq C_{\text{tot}} \leq 0,7 \text{ M}$ publizierten Alliot et al. (2009) den Ionenwechselwirkungskoeffizienten $\varepsilon(\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-, \text{Na}^+) = -(0,20 \pm 0,15) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die sich aktuell auf das Redoxverhalten von Technetium in Gegenwart von Nitrat beziehende Literatur konzentriert sich hauptsächlich auf Sediment- und Aquifersysteme. Diese lassen sich jedoch schwer auf tiefe geologische Endlagerbedingungen und nitrathaltige Abfallformen extrapolieren.^{27,54,55,56,57,58,59,60,61} Tc- NO_3 -Spezies sind in der Literatur derzeit nicht bekannt.³⁴

In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind die in der Literatur bekannten und im Kontext der vorliegenden Arbeit relevanten Technetium-Spezies und die zugehörigen thermodynamischen Daten und Aktivitätskoeffizienten zusammengefasst. Es ist zu beachten, dass die Anzahl an Hydratwasser der $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festphase in der NEA-TDB

auf $x = 1,6$ gesetzt wurde. Dieser Wert wurde in der vorliegenden Arbeit sowie in Yalçıntaş et al. (2016) mittels Differenz-Thermoanalyse (TG-DTA) neu bestimmt und als $x = 0,6$ definiert (siehe Abschnitt 3.1.2.4).^{34,46}

Tabelle 1: Aquatische Technetium-Spezies und Gleichgewichtskonstanten.

Chemische Reaktionen	SIT $\log^* K^\circ$	Pitzer $\log^* K^\circ$	Quelle
$\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 0,4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$37,8 \pm 0,6$	-	34
$\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 0,6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-(8,4 \pm 0,5)$	$-(8,4 \pm 0,5)$	34
$\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{TcO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$< 4,0$	-	34
$\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$2,5 \pm 0,3$	-	34
$\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 1,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	$-(10,9 \pm 0,4)$	-	34
$\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Tc}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{aq})$	$1,1 \pm 0,3$	-	34
$\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^- + \text{H}^+$	$-(7,2 \pm 0,6)$	-	34
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 0,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$	$-(8,8 \pm 0,5)$	$-(8,8 \pm 0,5)$	46
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + \frac{2}{3}\text{H}^+ \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+} + \frac{2,8}{3}\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-(1,5 \pm 0,2)$	$-(1,5 \pm 0,1)$	46
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 3 \text{Mg}^{2+} + 3,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Mg}_3[\text{TcO}(\text{OH})_5]^{3+} + 3\text{H}^+$	$-(40,6 \pm 0,5)$	$-(40,3 \pm 0,5)$	46
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 3\text{Ca}^{2+} + 3,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}_3[\text{TcO}(\text{OH})_5]^{3+} + 3\text{H}^+$	$-(41,5 \pm 0,3)$	$-(41,7 \pm 0,2)$	46
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 1,4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	$-(19,27 \pm 0,06)$	$-(19,32 \pm 0,10)$	46

Tabelle 2: SIT und Pitzer-Parameter ausgewählter Tc-Spezies.

c	a	Pitzer				SIT	Quelle
		$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^Φ	$\epsilon(i, j)$	
$\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+}$	Cl^-	-0,3681	2,697	0	0,0063	$-(0,41 \pm 0,05)$	46
Na^+	$\text{TcO}(\text{OH})_3^-$	-0,0087	0,3	0	0,035	$0,09 \pm 0,02$	46
Ca^{2+}	$\text{TcO}(\text{OH})_3^-$	0,3	1,7	0	0	0,15	46
K^+	$\text{TcO}(\text{OH})_3^-$	-	-	-	-	-	
$\text{Ca}_3[\text{TcO}(\text{OH})_5]^{3+}$	Cl^-	-0,074	4,3	0	0,015	$-(0,37 \pm 0,1)$	46
$\text{Mg}_3[\text{TcO}(\text{OH})_5]^{3+}$	Cl^-	-0,074	4,3	0	0,015	$-(0,37 \pm 0,1)$	46
Na^+	$\text{Tc}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{aq})$	-	-	-	-	-	
Na^+	$\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	-	-	-	-	$-(0,20 \pm 0,15)$	53

1.3 Thermodynamische Modelle und Aktivitätskoeffizienten zur Modellierung des Verhaltens von $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ in aquatischen Lösungen

Wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt, bedarf es geochemischer Modellierungsrechnungen, um Risikoabschätzungen für tiefengeologische Endlager bestimmen zu können. Diese Modellierungsrechnungen erfordern die eindeutige Identifizierung der beteiligten chemischen Spezies (bspw. der löslichkeitskontrollierenden Festphase) sowie der zugehörigen thermodynamischen Daten (bspw. Löslichkeitskonstanten oder Ionenwechselwirkungskoeffizienten). Die thermodynamischen Daten werden experimentell ermittelt und aus ihnen die benötigten Parameter unter Zuhilfenahme theoretischer Modell abgeleitet. Diese Modelle basieren auf Erweiterungen der Debye-Hückel-Theorie. So lassen sich in idealen Lösungen die Aktivitäten gelöster Stoffe zwar noch vereinfachend durch deren Molalität angeben, jedoch sorgen bereits

ab Ionenkonzentrationen von $\geq 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ die Wechselwirkungen in Elektrolytlösungen für eine nicht mehr zu vernachlässigende Abweichung vom idealen Verhalten.^{62,63,64} Dabei sind vor allem die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen für die Interaktion der Ionen in Lösung verantwortlich. Sie sorgen dafür, dass sich gleichnamige Ionen abstoßen und sich ungleichnamige Ionen anziehen. Es befinden sich also im statistischen Mittel immer Anionen in der direkten Umgebung eines zentralen Kations. Dies sorgt für eine Bulk-Ladungsneutralität in der Lösung, bei der sich die Ladungen innerhalb einer Ionenwolke neutralisieren. Durch elektrostatische Wechselwirkungen mit der Ionenwolke kommt es dann zu einer Herabsetzung des chemischen Potentials des Zentralions. Der Aktivitätskoeffizient kann nun nicht mehr vereinfachend durch die Molalität ausgedrückt werden, lässt sich aber bei ausreichender Verdünnung näherungsweise mittels des Debye-Hückel-Grenzgesetzes (Gleichung 1.3-1) bzw. des erweiterten Debye-Hückel-Grenzgesetzes (Gleichung 1.3-2) wie folgt berechnen:

$$\log \gamma_j = -|z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad 1.3-1$$

$$\log \gamma_j = -|z_+ z_-| \frac{A \sqrt{I_m}}{(1 + B a_j \sqrt{I_m})} \quad 1.3-2$$

mit z_{\pm} der Ionenladung, A und B jeweils druck- und temperaturabhängigen Konstanten, a_j einem Parameter der die Größe des Ions j beschreibt und I der Ionenstärke ($I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2$). Für 25 °C und 1 bar beträgt $A = (0,509 \pm 0,001) \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ und $a_j B = 1,5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{1/2}$.³²

Mit steigender Ionenstärke ($\geq 0,1\text{-}1 \text{ M}$) verliert auch das Debye-Hückel-Grenzgesetz an Gültigkeit und neue Modelle zur Beschreibung des Verhaltens von Ionen in Lösung, die auch weitere Interaktionen und Faktoren zu berücksichtigen vermögen, müssen verwendet werden. Zwei dieser Modelle, die auf Erweiterungen der Debye-Hückel-Theorie basieren, werden im Folgenden vorgestellt und in der vorliegenden Arbeit zur Modellierung des aquatischen Verhaltens von Tc-99 verwendet.

1.3.1 Specific Ion Interaction Theory (SIT) Modell

Der SIT-Ansatz basiert auf erweiterten Debye-Hückel-Gleichungen in Form eines spezifischen Ioneninteraktionsterms und geht auf die Arbeiten von Brønsted, Guggenheim und Scatchard zurück.^{65,66,67,68} Dieser zusätzliche Term berücksichtigt kurzreichweitige, nicht-elektrostatische Wechselwirkungen, die bei Konzentrationen des Hintergrundelektrolyts $\gtrsim 0,1$ M berücksichtigt werden müssen. Dieser Ansatz wird bis zu einer Ionenstärke von $I_m \leq 3,5$ m systematisch in der NEA-TDB verwendet.³² Der Aktivitätskoeffizient eines Ions j wird von SIT definiert als

$$\log \gamma_j = -z_j^2 D + \sum_k \varepsilon(j, k) m_k \quad 1.3-3$$

wobei z_j die Ladung des Ions j , m_k die Molalität des Ions k , $\varepsilon(j, k)$ ($= \varepsilon(k, j)$) der spezifische, kurzreichweitige Ionenwechselwirkungskoeffizient des Ions j mit dem Gegenion k des Hintergrundelektrolyts und D der Debye-Hückel-Term gemäß

$$D = \frac{A \sqrt{I_m}}{(1 + B a_j \sqrt{I_m})} \quad 1.3-4$$

ist. Dabei werden lediglich ungleichnamige Ionen j und k durch den Ionenwechselwirkungskoeffizienten $\varepsilon(j, k)$ berücksichtigt, während gleichnamig geladene vernachlässigt werden. Wie in Gleichung 1.3-3 zu sehen, strebt die Aktivität des Ions j für sehr verdünnte Lösungen, also geringer Molalität m_k , gegen das erweiterte Debye-Hückel-Grenzgesetz.

1.3.2 Pitzer-Modell

Das Pitzer-Modell ist ein thermodynamisches Modell, welches es erlaubt, die Wechselwirkungen von Ionen in gemischten Elektrolyten bis hin zu sehr hohen Ionenstärken zu berechnen.^{62,69,70} Die binären Parameter $\beta_{ca}^{(0)}$, $\beta_{ca}^{(1)}$, $\beta_{ca}^{(2)}$, C_{ca}^Φ und die Parameter θ_{cc} , θ_{aa} erlauben hierbei die Berücksichtigung binärer Ionenwechselwirkungen zwischen den Kationen c und den Anionen a in Modellierungsrechnungen, während

$\Psi_{cc'a}$, $\Psi_{aa'c}$ die Dreifachionenwechselwirkungen der Kationen c , c' usw. und Anionen a , a' usw. berücksichtigen. Das semi-empirische Pitzermodell basiert auf einer Virialentwicklung der Gibbs'schen Exzessenthalpie G^{ex}

$$\frac{G^{\text{ex}}}{RTn_w} = f(I) + \sum_{ij} \lambda_{ij}(I)m_i m_j + \sum_{ijk} \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad 1.3-5$$

wobei n_w die Masse des Lösungsmittels in kg, $m_{i,j,k}$ die Molalitäten der Ionen i , j , k und $f(I)$ eine temperaturabhängige Funktion der Ionenstärke I ist, die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen abbildet. Der zweite und dritte Virialkoeffizient $\lambda_{ij}(I)$ bzw. $\mu_{ijk}(I)$ drücken dabei die kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Ionen i , j und k aus.

Die Aktivitätskoeffizienten für einen Elektrolyten bestehend aus den Kationen M , c und c' und Anionen A , a und a' lassen sich berechnen gemäß

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca}) \\ & + \sum_{a < a'} \sum_a m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} \end{aligned} \quad 1.3-6$$

bzw.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cXa}) \\ & + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nX} \end{aligned} \quad 1.3-7$$

mit $Z = \sum_i m_i |z_i|$ und F dem Debye-Hückel-Term. $B_{ij}(I)$ und C_{ij} sind dabei Funktionen der Parameter $\beta^{(0)}_{ij}$, $\beta^{(1)}_{ij}$, $\beta^{(2)}_{ij}$ und $C\phi_{ij}$ in binären Lösungen. Dabei beschreiben die bereits erwähnten binären Parameter $\beta^{(0)}_{ij}$ die repulsiven Kräfte gleichnamiger Ionen, $\beta^{(1)}_{ij}$ die anziehenden Kräfte ungleichnamiger Ionen und $\beta^{(2)}_{ij}$ den Einfluss der Ionenpaarbildung, die in 2-2 und höhervalenten Elektrolyten auftritt. Der Parameter

$C^{\varphi_{ij}}$ wird erst ab erhöhter Ionenstärke relevant. Gleiches gilt auch für die Mischungsparameter θ_{ij} (Φ_{ij}) und Ψ_{ijk} , die erst in ternären und höheren Elektrolytsystemen relevant werden. Der vollständige Satz an Pitzer-Gleichungen kann der Literatur entnommen werden.⁶²

1.4 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Obgleich kaliumchlorid-, carbonat- und nitrathaltige Systeme zweifelsohne von großer Relevanz für den Sicherheitsnachweis nuklearer Endlager sind, ist die Anzahl und vor allem der Umfang der aktuell verfügbaren Studien sehr begrenzt und einige Untersuchungen zu mitunter relevanten Systemen bzw. Bedingungen fehlen in der Literatur.

So existieren keine thermodynamischen Modelle oder Aktivitätskoeffizienten für die Bestimmung der Tc(IV)-Löslichkeit und Speziation in KCl-Systemen. Dies ist besonders wichtig für alkalische pH-Bedingungen, bei denen erwartet wird, dass Ionenwechselwirkungsprozesse der vorherrschenden anionischen Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ mit anwesendem K^+ die Löslichkeit beeinflussen. In diesem Rahmen untersucht die vorliegende Studie **(i) die Löslichkeit von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten KCl-Lösungen** über den gesamten pH-Bereich, um die entsprechenden thermodynamischen Daten und Aktivitätskoeffizienten für die Verwendung in thermodynamischen Datenbanken und hierauf basierend geochemischen Berechnungen abzuleiten. In einem zweiten Schritt werden **Tc(IV)-Löslichkeitsexperimente in simulierten Grundwassern / Porenwassern** durchgeführt, die im Zusammenhang mit der Entsorgung nuklearen Abfalles von Bedeutung sind, um die Anwendbarkeit der chemischen und thermodynamischen Modelle sowie Aktivitätskoeffizienten für das System $\text{Tc}^{4+}\text{-H}^+\text{-K}^+\text{-Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-Ca}^{2+}\text{-OH}^-\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}(\text{l})$ zu validieren.

In einer weiteren, unabhängigen Studie werden **(ii) systematische Tc(IV)-Löslichkeitsuntersuchungen in einem breiten Bereich von Carbonatkonzentrationen** und Ionenstärken ($\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$) durchgeführt. Die meisten der verfügbaren Studien sind auf $\text{pH} < 10$ beschränkt, sodass keine verlässlichen Informationen über die aquatische Speziation oder Löslichkeit von Tc(IV) im hyperalkalischen pH-Bereich existieren. Diese Bedingungen können jedoch in einem Endlager bspw. durch vorhandene Zementmaterialien ($10 < \text{pH} < 13,3$) durchaus vorliegen. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb verdünnte bis konzentrierte $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-NaOH}$ -Lösungen mit dem Ziel untersucht, vollständige chemische und thermodynamische Modelle sowie Aktivitätskoeffizienten abzuleiten. Diese experimentelle Arbeit profitiert weiter von ab-initio- und Dichtefunktionaltheorierechnungen (DFT), die Informationen über die Struktur der sich in der wässrigen Phase bildenden ternären Tc(IV)-OH-CO₃-Komplexe liefern. Diskussionen über die Struktur der Tc(IV)-Carbonat-Komplexe in Lösung wurden bislang in der Literatur nicht publiziert. Dies ist auf die niedrigen Konzentrationen von Tc(IV)(aq) im Gleichgewicht mit $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ (selbst in Gegenwart von Carbonat) zurückzuführen, die die Verwendung spektroskopischer Methoden zur Strukturklärung behindern. Die ursprünglich von Eriksen et al. (1992 / 1993) vorgeschlagene Nomenklatur (z. B. $\text{Tc}(\text{OH})_x\text{CO}_3^{2-x}$) wurde in den nachfolgenden Studien (inklusive der NEA-TDB) verwendet. Experimentelle Beobachtungen können jedoch ebenso gut mit Komplexen des Typs $\text{TcO}(\text{OH})_y\text{CO}_3^{-y}$ beschrieben werden. In diesem Zusammenhang können ab-initio- und Dichtefunktionaltheorierechnungen verwendet werden, um relevante Einblicke in die Struktur und Stabilität von aquatischen Komplexen für Systeme zu gewinnen, die nicht spektroskopisch untersucht werden können.

Die letzte in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Studie untersucht **(iii) die Löslichkeit und das Redoxverhalten von Tc bei Anwesenheit von Nitrat** unter endlager-

relevanten Bedingungen und deckt dabei einen breiten Bereich von Nitrat- bzw. Salzkonzentrationen ($[\text{NaNO}_3] = 0,1 - 1,0 \text{ M}$ bzw. $I = 0,1-5,0 \text{ M}$), einen breiten pH-Bereich ($8,5 \leq \text{pH}_m \leq 14,5$) und verschiedene reduzierende Systeme / Bedingungen (SnCl_2 , Fe-Pulver, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ sowie Abwesenheit reduzierender Chemikalien) ab. Hierzu wird eine Kombination aus nasschemischen Methoden (Löslichkeitsexperimente, pH- und E_h -Messungen) und Redox-Speziationsmethoden angewandt. Die Ergebnisse werden mit thermodynamischen Berechnungen verglichen und evaluiert, die auf den in der vorliegenden Arbeit in KCl-Systemen gewonnenen Daten sowie Daten aus der NEA-TDB und aus Yalçıntaş et al. (2016) basieren.^{32,46}

2 Experimententeil

2.1 Verwendete Chemikalien

Alle experimentellen Arbeiten wurden in Argon-Handschuhboxen bei $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Ausschluss von O_2 und CO_2 durchgeführt. Für die Tc-Experimente wurde eine ausschließlich für Arbeiten mit Technetium verwendete Handschuhbox im Kontrollbereich des KIT-INE eingesetzt.

Alle Lösungen wurden mit ultrareinem Wasser aus einem Millipore Milli-Q Advantage A10 ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 ppb TOC) Reinstwassersystem mit Millipore Millipak® 40 $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ angesetzt. Vor der Verwendung wurden Sauerstoff und Kohlendioxid mittels Argon-Gasdurchfluss (mindestens 1 h) vertrieben.

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzte amorphe Tc(IV)-Festphase wurde elektrochemisch hergestellt. Hierzu wurde zunächst eine salzsaure Tc(IV)-Stammlösung durch elektrochemische Reduktion einer radiochemisch gut charakterisierten $1,3 \text{ M NaTcO}_4$ Lösung hergestellt. Diese wurde mittels NaOH auf einen $\text{pH}_m \approx 12,5$ eingestellt und in der Folge als $\text{Tc(IV)O}_2\cdot 0,6\text{H}_2\text{O(am)}$ unter alkalischen, reduzierenden Bedingungen ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ausgefällt. Vor der Verwendung in den Löslichkeitsstudien wurde die Festphase zur Homogenisierung für 3 Monate äquilibrieren gelassen.

Die verwendeten Reduktionsmittel SnCl_2 (98 %, Sigma-Aldrich) und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (p.a., Merck) wurden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Das verwendete Eisenpulver (Merck) wurde vor der Zugabe zu den jeweiligen Proben zunächst zweimal mit einer HCl-Lösung ($\text{pH}_m \approx 3,5$) und zweimal mit Reinstwasser gewaschen.

Als Szintillationscocktail wurde Perkin Elmer Ultima Gold™ XR eingesetzt.

Zur qualitativen und semi-quantitativen kolorimetrischen Bestimmung des Nitritgehaltes in ausgewählten Proben wurden Merck MQuant™ Teststäbchen verwendet. Alle weiteren in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Zusammenstellung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien.

Name	Summenformel	Molmasse [g·mol ⁻¹]	Reinheit	Hersteller
2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure (HEPES)	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	238,31	≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich
Calciumchlorid-Dihydrat	CaCl ₂ ·2H ₂ O	147,01	p.a.	Merck
Chloroform	CHCl ₃	119,38	p.a.	Merck
Eisenpulver	Fe	55,85	p.a.	Merck
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	99 %	VWR-Chemicals
Kaliumchlorid	KCl	74,55	p.a.	Merck
Kaliumhydroxid	KOH	56,11	Titrisol®	Merck
Magnesiumchlorid-Hexahydrat	MgCl ₂ ·6H ₂ O	203,30	p.a.	Merck
Natriumcarbonat-Decahydrat	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	286,14	p.a.	Merck
Natriumchlorid	NaCl	58,44	p.a.	Merck
Natriumdithionit	Na ₂ S ₂ O ₄	174,11	p.a.	Merck
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO ₃	84,01	p.a.	Merck
Natriumhydroxid	NaOH	40,00	Titrisol®	Merck
Natriumnitrat	NaNO ₃	84,99	p.a.	Merck
Salzsäure	HCl	36,46	Titrisol®	Merck
Salpetersäure	HNO ₃	63,01	Suprapur®	Merck
Tetraphenylphosphoniumchlorid (TPPC)	(C ₆ H ₅) ₄ P(Cl)	374,84	98 %	Sigma-Aldrich
Rhenium(IV)oxid	ReO ₂	218,21	99,9 %	Alfa Aesar
Caesium(I)Cl	CsCl	168,36	k.A.	Isotope Products Laboratories
Zinn(II)chlorid	SnCl ₂	189,62	98 %	Sigma-Aldrich

2.2 pH-Messungen in verdünnten und konzentrierten Elektrolytlösungen

2.2.1 Allgemeine Definition des pH-Wertes

Der pH-Wert einer wässrigen Lösung ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Aktivität

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log m_{H^+} - \log \gamma_{H^+} \quad 2.2-1$$

wobei a_{H^+} die Aktivität der H^+ in Lösung, γ_{H^+} den Einzelionenaktivitätskoeffizienten des H^+ und m_{H^+} die molale Konzentration an H^+ [$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$] darstellen.⁷¹ Während die Konzentration an H^+ in einer Lösung messbar ist, ist es experimentell nicht möglich den Einzelionenaktivitätskoeffizienten des H^+ oder allgemein Einzelionenwerte zu messen. Es ist stets nur möglich die Summen aus positiven und negativen Ionen in Lösung zu messen.

Um dennoch pH-Werte im Laboralltag ermitteln zu können, wurden Methoden für deren Messung basierend auf der Kombination eines Referenzsystems und der Bates-Guggenheim-Konvention eingeführt.⁷¹ Ein solches Referenzsystem stellt die Harned Zelle, eine elektrochemische Zelle des Typs



dar, die aus einem Standardpuffer mit definiertem pH-Wert, Chloridionen (KCl oder NaCl) und einer Silber-Silberchlorid-Elektrode besteht.

Die in der Zelle ablaufende Reaktion



lässt sich durch die Nernst-Gleichung gemäß

$$E = E^\circ - \left(\frac{RT \ln 10}{F} \right) \log[(m_{H^+} \gamma_{H^+})(m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-})] \quad 2.2-4$$

mit E° dem Standardpotential der Zelle, also dem der Silber-Silberchlorid-Elektrode, $m_{\text{H}^+ / \text{Cl}^-}$ die molale Konzentration an H^+ / Cl^- [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$] und $\gamma_{\text{H}^+ / \text{Cl}^-}$ den Einzelionenaktivitätskoeffizienten des H^+ / Cl^- ausdrücken. E° wird dann in 0,01 m HCl gemessen. Da der Einzelionenaktivitätskoeffizient des Chloridions ebenfalls nicht messbar ist, wird er gemäß der Bates-Guggenheim-Konvention basierend auf der Debye-Hückel-Theorie berechnet. Dies ist nur in hinreichend verdünnten Lösungen möglich, in denen Ion-Ion-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können ($I \leq 0,1$ m). Unter Verwendung von pH-Standardpuffern mit definierten pH-Werten lassen sich in der Folge experimentelle pH-Werte für verdünnte Lösungen bestimmen.

2.2.2 pH-Messung mittels Glaselektroden

Zur Messung des pH-Wertes bedarf es einer geeigneten elektrochemischen Zelle. Hierzu wird häufig eine Einstabmesskette, bestehend aus einer Glaselektrode und einer Referenzelektrode, verwendet. Die Referenzelektrode befindet sich hierbei in einem Referenzelektrolyten (häufig KCl-Lösung), die durch ein Diaphragma von der Probenlösung getrennt wird.

Das gemessene Potential entspricht

$$E = E^\circ + E_j + \left(\frac{RT \ln 10}{F} \right) + \log a_{\text{H}^+} \quad 2.2-5$$

mit E_j dem Diffusionspotential zwischen dem Referenzelektrolyten und der Probenlösung. Das gemessene Potential ist also abhängig von der Aktivität der H^+ in Lösung und dem Diffusionspotential. Letzteres führt vor allem bei der Messung konzentrierter salinärer Systeme zu nicht mehr vernachlässigbaren Fehlern. Während das Diffusionspotential bei der Messung der pH-Standardpufferlösungen aufgrund der ähnlichen, sehr niedrigen Ionenstärke als annähernd konstant angesehen werden kann, gilt dies nicht mehr für die Messung in wässrigen Systemen erhöhter Ionenstärken

($I \gtrsim 0,1$ m). In diesem Fall kann eine reproduzierbare und aussagekräftige pH-Messung nur erfolgen, wenn sowohl dem Diffusionspotential als auch der H^+ -Aktivität Rechnung getragen wird.

In salinaren Lösungen mit Ionenstärke $I \gtrsim 0,1$ m entspricht der gemessene pH-Wert (pH_{exp}) einem rein operationellen Wert. Dieser steht jedoch mit der molalen Protonenkonzentration $[H^+]$ durch

$$-\log[H^+] = pH = pH_{\text{exp}} + A_m \quad 2.2-6$$

in Verbindung.^{72,73} A_m ist dabei ein empirischer Korrekturfaktor, der sich anhand von Referenzlösungen mit wohldefinierter H^+ -Konzentration bestimmen lässt (bei ansonsten identischer Elektrolytkonzentration). Für eine gegebene Hintergrundelektrolytkonzentration beinhaltet der empirische Korrekturfaktor A_m dann sowohl das Diffusionspotential der Elektrode als auch den Aktivitätskoeffizienten von H^+ .

2.2.3 pH-Messungen in der vorliegenden Arbeit

Alle pH-Messungen der vorliegenden Arbeit wurden unter Verwendung einer ROSS-Kombinations-pH-Elektrode (Orion) bei $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine Einstabmesskette mit Diaphragma und 3 M KCl-Referenzelektrolyt. Zur Kalibrierung wurden pH-Standard-Pufferlösungen (pH 1 bis 12, Merck) verwendet.

A_m -Werte für KCl-Systeme waren zum Zeitpunkt der Durchführung der Experimente in der Literatur nicht verfügbar und wurden experimentell in der vorliegenden Arbeit für 0,1 M, 0,25 M, 0,5 M, 2,0 M, 3,0 M und 4,0 M (bzw. 0,1 m, 0,25 m, 0,51 m, 2,13 m und 4,58 m) KCl-Lösungen bestimmt. Hierzu wurde eine Serie von Referenzproben, die exakt definierte Mischungen von HCl und KCl mit $2 \cdot 10^{-2} \leq [H^+] \leq 6,25 \cdot 10^{-4}$ M enthielten, hergestellt und nacheinander mit einer KCl-Lösung der gleichen Ionenstärke titriert. Der pH_{exp} jedes Verdünnungsschrittes

wurde gemessen und mit der bekannten $[H^+]$ verglichen, was zu den jeweiligen empirischen Korrekturfaktoren A_m führt.

Die A_m -Werte für andere Konzentrationen können durch Polynomialfit der experimentell ermittelten A_m -Faktoren für KCl-Lösungen gemäß

$$A_m = B_0 + m_j B_1 + m_j^2 B_2 \tag{2.2-7}$$

mit m_j der Molalität der Ionen j bestimmt werden. Hieraus ergibt sich

$$A_m(\text{KCl}) = -0,1597 + 0,0132[\text{KCl}] + 0,0204[\text{KCl}]^2 \tag{2.2-8.}$$

Die A_m -Werte für NaCl-, MgCl_2 - und CaCl_2 -Systeme wurden Altmaier et al. (2003, 2008) entnommen.^{74,75} Ein Vergleich der A-Faktoren verschiedener Salze in wässrigen Lösungen findet sich in Abbildung 2.

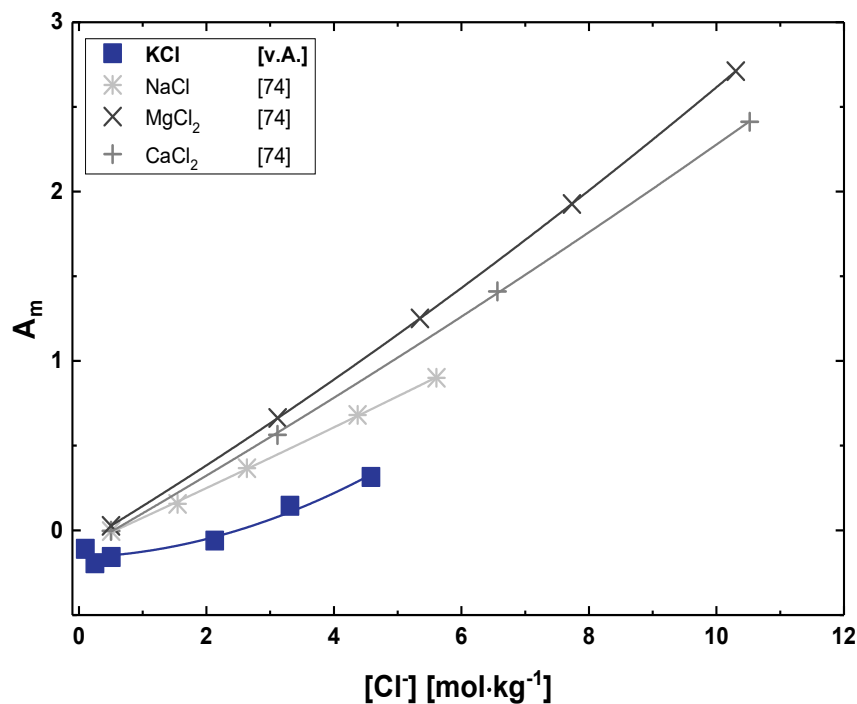


Abbildung 2: Vergleich der in der vorliegenden Arbeit und in Altmaier et al. (2003, 2008) bestimmten A_m -Werte verschiedener Salze in wässriger Lösung.^{74,75}

Die A-Faktoren in Salzgemischen sind additiv und können gemäß

$$A_m^{\text{mix}} = B_0^{\text{mix}} + m_j B_1^{\text{mix}} + m_j^2 B_2^{\text{mix}} \tag{2.2-9}$$

mit

$$\begin{aligned}
 B_n^{\text{mix}} = & [B(\text{KCl})\left(\frac{[\text{K}^+]}{[\text{Cl}^-]}\right)] + [B(\text{NaCl})\left(\frac{[\text{Na}^+]}{[\text{Cl}^-]}\right)] \\
 & + [B(\text{MgCl}_2)\left(\frac{2[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Cl}^-]}\right)] + [B(\text{CaCl}_2)\left(\frac{2[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Cl}^-]}\right)]
 \end{aligned}
 \tag{2.2-10}$$

berechnet werden.

In KCl-KOH-Lösungen mit $[\text{OH}^-] \geq 0,03 \text{ M}$ wurde die Protonenkonzentration unter Verwendung der mittels SIT berechneten γ_{H^+} und γ_{OH^-} , sowie der jeweiligen Aktivität von Wasser ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) berechnet.³² In MgCl_2 - und CaCl_2 -Lösungen wird der höchstmögliche pH-Wert (pH_{max}) durch das Ausfällen von $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ (oder Hydroxidochloride bei Mg / Ca-Konzentrationen oberhalb von $\approx 2 \text{ m}$) begrenzt, da diese pH_m auf $\text{pH}_m \approx 9$ bzw. ≈ 12 puffern.⁷⁴

In den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Studien zur Löslichkeit von Tc(IV) in carbonathaltigen Systemen wurden die A_m -Werte der jeweiligen NaCl-Lösungen gemäß Altmaier et al. (2003), unter Berücksichtigung der Ionenstärke, verwendet.⁷⁴ Der Beitrag des Carbonates zum jeweiligen A_m -Wert wurde hierbei vernachlässigt. Für Proben mit $[\text{OH}^-] < 0,01 \text{ M}$ wurde $[\text{CO}_3^{2-}]$ aus pH_m und $C_{\text{tot}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ unter Verwendung der in der Literaturübersicht der NEA bereitgestellten Hilfsdaten für die Dissoziationskonstanten von Kohlensäure (korrigiert auf $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$), die Wasseraktivitäten $a_{\text{H}_2\text{O}}$ und die SIT-Koeffizienten von $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = (0,12 \pm 0,01)$, $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{OH}^-) = (0,04 \pm 0,01)$, $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-) = (0,00 \pm 0,02)$ und $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}) = -(0,08 \pm 0,03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet.³⁴ Für Proben mit $[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$ wurden die $[\text{H}^+]$ und die Wasseraktivität $a_{\text{H}_2\text{O}}$ mithilfe thermodynamischer Daten und Pitzer-Aktivitätskoeffizienten berechnet, die der THEREDA-Datenbank entnommen wurden.⁷⁶

Die A_m -Werte für das NaNO_3 -NaCl-System wurden gemäß Herm et al. (2015) berechnet.⁷⁷ In NaCl-NaOH-Lösungen mit $[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$ wurde die Protonenkonzentration unter Verwendung von γ_{H^+} , γ_{OH^-} (wie durch SIT ermittelt) und der für

die jeweilige Ionenstärke gültige Aktivität von Wasser ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) gemäß der NEA-TDB bestimmt.³²

2.3 E_h -Messungen

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten E_h -Messungen wurden mit Pt-Kombinationselektroden mit Ag / AgCl-Referenzsystem (Metrohm) durchgeführt und durch Korrektur für das Potential der Ag / AgCl-Referenzelektrode (+208 mV für 3 M KCl bei 22 °C) in E_h (Redoxpotential gegenüber der Standardwasserstoffelektrode) umgewandelt. Im Falle der Redoxstudien in NaNO_3 -Systemen wurden darüber hinaus Vergleichsmessungen unter Verwendung von Au-Kombinationselektroden mit Ag / AgCl-Referenzsystem (Metrohm) durchgeführt. Alle Proben wurden 15-30 Minuten gemessen. Es ist zu beachten, dass Proben mit heterogenen reduzierenden Systemen (z. B. Beteiligung einer Festphase in der Redoxpufferung) im Verlaufe der Messung kontinuierlich geschwenkt wurden. Die Elektronenaktivität ($p_e = -\log a_e$) wurde gemäß Gleichung 1.2-5 berechnet. Die Redoxelektrode wurde mit einer Standard-Redoxpufferlösung (Schott, +220 mV gegen Ag / AgCl) getestet und lieferte Werte von ± 10 mV des zertifizierten Wertes.

2.4 Löslichkeits- und Redoxstudien

Für die in den nachfolgenden Abschnitten beschriebenen Löslichkeits- und Redoxexperimente wurden jeweils untersättigte Ansätze gewählt. Dies bedeutet, dass zu Beginn der Studien keine Radionuklide in der flüssigen Phase vorhanden waren und die Proben stets ausgehend von einer gut charakterisierten $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festphase angesetzt wurden.

2.4.1 Löslichkeitsstudien in KCl-Systemen

Die Löslichkeit von Tc(IV) in 0,1 M, 0,5 M, 3,0 M und 4,0 M KCl (bzw. 0,1 m, 0,51 m, 3,31 m und 4,58 m KCl) wurde in insgesamt 24 voneinander unabhängigen Proben in einem pH_m -Bereich zwischen 1,5 und 14,5 untersucht. Die pH-Werte wurden unter Erhaltung der jeweiligen Ionenstärke durch die Zugabe von HCl-KCl, KOH-KCl und HEPES-KCl ($6,5 \leq \text{pH}_m \leq 8$) eingestellt. Die Konzentration an HEPES in den finalen Proben betrug 20 mM. Um Technetium in seinem tetravalenten Zustand zu stabilisieren und eine potentielle Oxidation zum heptavalenten Tc zu vermeiden, wurden allen Proben 2 mM SnCl_2 (für $\text{pH}_m < 11$) oder 2 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (für $\text{pH}_m \geq 11$) zugesetzt.^{39,45} Die in ihren pH- und E_h -Werten eingestellten Stammlösungen wurden in jeweils 20 mL Aliquote aufgeteilt und in Zentrifugenröhrchen mit Schraubverschluss (Nalgene™, Thermo Scientific) verbracht. Zwei Wochen nach dem Ansetzen der inaktiven Proben (Abwesenheit von Technetium) wurden die pH- und E_h -Werte erneut gemessen, um sicherzustellen, dass konstante pH-Werte und stabile, reduzierende Ausgangsbedingungen in allen Proben vorherrschen. Nach Erreichen stabiler Gleichgewichtswerte wurde die Tc(IV)-Festphase dreimal mit je 1 mL der jeweiligen Stammlösung gewaschen und anschließend wurden jeder Probe 2-3 mg der gewaschenen, amorphen $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festphase zugegeben. E_h , pH und Technetiumkonzentrationen der Löslichkeitsproben wurden in regelmäßigen Abständen über eine Gesamtdauer von bis zu 513 Tagen gemessen. Wenn Gleichgewichtsbedingungen erreicht wurden (konstante pH- und [Tc]-Werte in mindestens 3 zeitlich genügend aufeinanderfolgenden Messungen), wurde der jeweilige pH-Wert erneut angepasst, um weitere Datenpunkte über einen größeren pH-Bereich erhalten zu können. Hierbei wurden die pH-Werte der jeweiligen Proben stets von Regionen niedrigerer Löslichkeit in Regionen höherer Löslichkeit verschoben, um dem gewählten Ansatz der Untersättigung gerecht zu werden.

2.4.2 Löslichkeitsstudien in endlagertypischen Vergleichslösungen

Um die Anwendbarkeit und Übertragbarkeit der in der vorliegenden Arbeit in KCl-Systemen und in Yalçıntaş et al. (2016) (NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Systeme) gewonnenen thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten auf reale Systeme überprüfen zu können, wurden fünf Vergleichslösungen mit endlagertypischen, komplexen Salzkombinationen ausgewählt. Diese ausgewählten Systeme sind von Relevanz im Kontext nuklearer Entsorgung und sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die jeweiligen Zusammensetzungen der Probenmatrices sind in Tabelle 4 aufgelistet. Es sollte hierbei beachtet werden, dass bei der Zusammensetzung der jeweiligen Matrices ausschließlich die publizierten Konzentrationen der Chloride und Hydroxide berücksichtigt wurden. Allen Proben wurden 2 mM SnCl₂ zugesetzt, um Technetium in seinem tetravalenten Zustand zu stabilisieren und eine potentielle Oxidation zum heptavalenten Tc zu vermeiden. Die Proben wurden ansonsten gemäß dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen experimentellen Ansatz hergestellt. E_h , pH und Technetiumkonzentrationen der Löslichkeitsproben wurden in regelmäßigen Abständen gemessen.

- (i) Künstliches Zementporenwasser (ACW = artificial cement pore water). Die Zusammensetzung dieses Porenwassers entspricht dem einer frischen Zementprobe, die in Kontakt mit Lösungen niedriger Ionenstärke stand und aus der Na₂O und K₂O noch nicht herausgewaschen wurden und die folglich den pH-Wert des Interstitialwassers bestimmen. Hierbei dienten die von Wieland et al. (2003) veröffentlichten Daten als Grundlage für die in dieser Arbeit verwendete Ausgangszusammensetzung.⁵
- (ii) LLW/ILW Zement nach Exposition mit einer NaCl-Salzlösung. Bube et al. (2013) veröffentlichten eine Langzeitstudie (\approx 20 Jahre), in der gewöhnlicher Portlandzement (OPC = ordinary portland cement) mit NaCl-Salzlösungen in

Kontakt gebracht und die in der Folge entstehenden Salzlaugenzusammensetzungen berichtet wurden.⁷ Die darin publizierten experimentellen pH_{exp} -Werte wurden mithilfe der oben genannten A-Werte in pH_m umgerechnet.

- (iii) Kristallines Gestein aus dem Kanadischen Schild (SR-270). Die kanadische Gesellschaft für nukleares Abfallmanagement (NWMO) hat zwei mögliche Zusammensetzungen für potentiell in Endlagerstätten eintretendes Grundwasser ausgewählt, für die Löslichkeitsberechnungen von Duro et al. (2010) durchgeführt wurden.⁷⁸ Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde die Zusammensetzung SR-270 gewählt, die einem salinaren Sedimentgrundwasser mit einem $\text{pH}_{\text{exp}} = 5,8$ entspricht.
- (iv) Generische Salzlauge (GWB = generic weep brine) der Salado Formation in New Mexico, USA. GWB ist eine magnesiumreiche Sole, die die durchschnittliche Zusammensetzung der intergranularen Flüssigkeiten in der Salado Formation in der Umgebung der Waste Isolation Pilot Plant (WIPP) in Carlsbad, New Mexico, USA, abbildet.

Tabelle 4: Salzkonzentrationen (molal) und pH_m -Werte der endlagertypischen Vergleichslösungen.

(^aLiteraturwerte um 10 % reduziert, um ein Ausfällen der Salze zu verhindern. ^bDieser Wert wird in der Literatur häufig als $\text{pH} = 13,3$ angegeben und entspricht dort pH_{exp} . ^cBerechnet aus den veröffentlichten Experimentaldaten.).

Quelle	[KCl]	[KOH]	[NaCl]	[NaOH]	[MgCl ₂]	[CaCl ₂]	pH_m
Zementporenwasser (ACW) ⁵	-	0,181	-	0,113	-	-	13,19 ^b
L/ILW Zement ^{7 a}	0,614	-	5,641	0,027 ^c	-	-	13,33
L/ILW Zement ^{7 a}	0,240	-	4,923	0,021 ^c	-	-	12,93
Kanadischer Schild ^{78 a}	0,341	-	2,321	-	0,359	0,851	7,05
WIPP Salzlauge ^{8 a}	0,437	-	3,113	-	1,032	-	8,65

2.4.3 Löslichkeitsstudien in NaHCO₃-Na₂CO₃-Systemen

Drei voneinander unabhängige Versuchsreihen mit Löslichkeitsexperimenten in Carbonatlösungen wurden ausgehend von TcO₂·0,6H₂O(am) präpariert:

- (i) $C_{\text{tot}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 0,01 \text{ M}, 0,05 \text{ M}, 0,1 \text{ M}$ und $0,5 \text{ M}$ mit konstanter Ionenstärke $I = 5,0 \text{ M}$ (NaHCO₃-Na₂CO₃-NaCl) bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 12$,
- (ii) konstante $C_{\text{tot}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 0,05$ und $0,1 \text{ M}$ mit $I = 0,3 \text{ M}, 0,5 \text{ M}, 1,0 \text{ M}, 3,0 \text{ M}$ und $5,0 \text{ M}$ (NaHCO₃-Na₂CO₃-NaCl) bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 12$ und
- (iii) $C_{\text{tot}} = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 \text{ M}, 0,5 \text{ M}$ und $1,0 \text{ M}$ mit $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$ bis $0,6 \text{ M}$ (Na₂CO₃-NaOH in Abwesenheit von NaCl).

Aus diesem experimentellen Schema resultierten insgesamt 62 unabhängige Proben. Um die Stabilisierung von Tc in seinem vierwertigen Zustand sicherzustellen und eine Oxidation zu Tc(VII) zu verhindern, wurden allen Proben 2 mM SnCl₂ als Reduktionsmittel zugegeben. Die in ihren pH- und E_h -Werten eingestellten Matrixlösungen wurden in jeweils 20 mL Aliquote aufgeteilt und in Zentrifugenröhrchen mit Schraubverschluss (Nalgene™, Thermo Scientific) verbracht. Zwei Wochen nach dem Ansetzen der inaktiven Proben wurden die pH- und E_h -Werte erneut gemessen, um sicherzustellen, dass konstante pH-Werte und stabile, reduzierende Ausgangsbedingungen in allen Proben vorherrschen. Nach Erreichen stabiler Gleichgewichtswerte wurde die Tc(IV)-Festphase dreimal mit je 1 mL der jeweiligen Matrixlösung gewaschen. Anschließend wurden jeder Probe 2-3 mg der gewaschenen, amorphen Tc(IV)-Festphase zugegeben. E_h , pH und Technetiumkonzentrationen wurden in regelmäßigen Abständen über eine Gesamtdauer von bis zu 636 Tagen gemessen. Eine begrenzte Zahl an Proben bei $\text{pH}_m \leq 9$ zeigte im Verlauf der Messungen einen leichten Anstieg des pH_m -Wertes ($\leq 0,2$), was auf eine Bildung von CO₂(aq) und die daraus folgende Ausgasung von CO₂(g) hindeutet. Der Verlust an Carbonat durch die Ausgasung von CO₂(g) wurde als $< 10 \%$ C_{tot} quantifiziert, wobei die Werte von pH_m , ΔpH_m und anfänglicher C_{tot} berücksichtigt wurden.

2.4.4 Redox- und Löslichkeitsstudien in NaNO_3 -Systemen

Die Löslichkeitsexperimente in 0,1 M und 5,0 M NaNO_3 - NaCl - NaOH -Lösungen mit $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ bzw. $1,0 \text{ M}$ wurden ausgehend von einem $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festkörper aus Untersättigungsbedingungen durchgeführt. Jede Probenzusammensetzung wurde redox-gepuffert (Gegenwart von 3 mg Fe-Pulver, 2 mM SnCl_2 oder 2 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel) und redox-ungepuffert (Abwesenheit von Reduktionsmitteln) angesetzt. Für jede Ionenstärke wurden Proben mit pH_m -Werten im Bereich von 8,5 bis 14,5 hergestellt. Die pH_m -Werte wurden dabei unter Verwendung von HCl - NaCl - und NaCl - NaOH -Lösungen unter Erhalt der entsprechenden Ionenstärken eingestellt. Eine zweite Reihe von Proben wurde unter den gleichen Randbedingungen (Ionenstärke, $[\text{NaNO}_3]$, pH_m und Anwesenheit / Abwesenheit von Reduktionsmitteln) aber in Abwesenheit von Tc hergestellt. Eine dritte Probenreihe, die in Abwesenheit von Tc hergestellt wurde, wurde mit 4 mg $\text{ReO}_2(\text{cr})$ (gleiche Stoffmenge wie im Falle der Tc-Proben) als chemisches Homolog zu TcO_2 versetzt. Die vierte Probenreihe, die in Abwesenheit von Tc hergestellt wurde, wurde mit $5 \cdot 10^5 \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$ (β^- -Emitter mit $t_{1/2} = 30,17 \text{ a}$) versetzt. Diese Aktivität ist ähnlich derjenigen, die sich aus dem Zerfall von $\approx 0,5 \text{ mg } ^{99}\text{Tc}$ ergäbe. Obwohl die Zerfallsenergie von ^{137}Cs etwas höher ist als die von ^{99}Tc , zielte diese Serie von Proben darauf ab, die potentielle Rolle der Strahlendosis bei möglichen Redoxprozessen zwischen Nitrat und den in der vorliegenden Studie verwendeten reduzierenden Chemikalien zu bewerten. Dieser Ansatz resultierte in insgesamt 50 unabhängigen Proben, deren Zusammensetzungen in Tabelle 5 zusammengefasst sind.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Proben der Redoxexperimente in 0,1 M und 5,0 M NaNO₃-NaCl-NaOH-Systemen.

Radionuklid	Ionenstärke <i>I</i> ([NaCl] + [NaNO ₃] + [NaOH]) in [mol·L ⁻¹]	[NaNO ₃] in [mol·L ⁻¹]	Reduktionsmittel	pH _m
Kein Radionuklid (inaktiv)	0,1	0,1 0,09	n.v.	≈ 9 = 11,8
	0,1	0,1	Fe-Pulver	≈ 9
	0,1	0,09	Na ₂ S ₂ O ₄	= 11,8
	0,1	0,1 0,09	SnCl ₂	≈ 9 = 11,8
	5,0	1,0	n.v.	≈ 9 = 11,8 = 14,2
	5,0	1,0	Fe-Pulver	≈ 9
	5,0	1,0	Na ₂ S ₂ O ₄	= 11,8 = 14,2
	5,0	1,0	SnCl ₂	≈ 9 = 11,8 = 14,2
1-2 mg ⁹⁹ TcO ₂ ·0,6H ₂ O(am)	0,1	0,1 0,09	n.v.	≈ 9 = 11,8
	0,1	0,1	Fe-Pulver	≈ 9
	0,1	0,09	Na ₂ S ₂ O ₄	= 11,8
	0,1	0,1 0,09	SnCl ₂	≈ 9 = 11,8
	5,0	1,0	n.v.	≈ 9 = 11,8 = 14,2
	5,0	1,0	Fe-Pulver	≈ 9
	5,0	1,0	Na ₂ S ₂ O ₄	= 11,8 = 14,2
	5,0	1,0	SnCl ₂	≈ 9 = 11,8 = 14,2
4 mg ReO ₂ (cr) bzw. 5·10 ⁵ Bq ¹³⁷ Cs	0,1	0,1 0,09	n.v.	= 11,8
	0,1	0,09	Na ₂ S ₂ O ₄	= 11,8
	0,1	0,1 0,09	SnCl ₂	= 11,8
	5,0	1,0	n.v.	= 11,8
	5,0	1,0	Na ₂ S ₂ O ₄	= 11,8
	5,0	1,0	SnCl ₂	= 11,8

Die pH_m - und E_h -Werte der präparierten Hintergrundmatrices wurden nach 2 Tagen gemessen, um sicherzustellen, dass stabile pH_m -Werte und, im Fall von redox-gepufferten Proben, die notwendigen reduzierenden Anfangsbedingungen für Tc(IV) erreicht wurden. Nach Bestätigung, dass alle Lösungen die erforderlichen Anforderungen erfüllten, wurden 1-2 mg des Tc(IV)-Feststoffes dreimal mit je 1 mL der jeweiligen Matrixlösung gewaschen und dann mit 20 mL der Matrixlösung in 50 mL Zentrifugenröhrchen mit Schraubverschluss (Nalgene™, Thermo Scientific) überführt. E_h , pH und Technetiumkonzentrationen wurden in regelmäßigen Abständen über eine Gesamtdauer von bis zu 448 Tagen gemessen.

2.5 Bestimmung der Technetium-Gesamtkonzentration und Redoxspeziation in Lösung

Um die Gesamtkonzentration von Technetium in der wässrigen Phase zu quantifizieren, wurde in der vorliegenden Arbeit die Flüssigszintillationszählung (LSC) verwendet. Ein LSC besteht aus einem Szintillationscocktail, einer Photokathode, einem Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier), mitunter einer Koinzidenzschaltung und einem Vielkanalanalysator. Der Szintillationscocktail besteht aus einem Lösungsmittel, das durch die einfallende ionisierende Strahlung des gelösten Radionuklids angeregt wird und diese Anregungsenergie an den ebenfalls gelösten Szintillator weitergibt. Dieser emittiert bei seiner Relaxation Lichtquanten, die in der Photokathode Elektronen erzeugen. Die erzeugten Elektronen werden dann im Photomultiplier vervielfacht und führen zu einem an der Anode messbaren Strom, der proportional zu der Energie der einfallenden Strahlung ist. Im Vielkanalanalysator werden die elektrischen Impulse dann gemäß ihrer Energie in Kanäle einsortiert, die eine energetische Zuordnung und somit Identifikation der Radionuklide erlauben.

Vor der Messung wurde routinemäßig zunächst eine Ultrafiltration bei 4020 g mit 10 kD-Filtern (2-3 nm Cut-off, Nanosep® und Mikrosep® Pall Life Sciences) durchgeführt, um Kolloide oder suspendierte Festphasenpartikel zu entfernen. Das Filtrat wurde mit 600 µL 1 M HCl angesäuert und mit 10 mL LSC-Cocktail (Perkin Elmer Ultima Gold™ XR) in eine Schraubverschlussampulle (PP, 20 mL, Zinsser Analytic) gegeben und anschließend mit einem LKB Wallac 1220 Quantulus Liquid Scintillation Counter für 30 Minuten gemessen. Der Untergrund wurde durch Messung von inaktiven Blindproben bestimmt und die resultierende Nachweisgrenze (3 Standardabweichungen der Blindprobe) wurde als $7,9 \cdot 10^{-10}$ M berechnet. In kaliumhaltigen Proben gemessene Werte wurden zur Berücksichtigung der durch ^{40}K emittierten Strahlung korrigiert.

Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde zur Quantifizierung der Redoxspeziation von Technetium in der wässrigen Phase verwendet. Hierbei macht man sich zu Nutze, dass in Chloroform gelöstes Tetraphenylphosphoniumchlorid (TPPC) sehr selektiv die anionische Spezies Tc(VII)O_4^- aus der wässrigen (anorganischen) Phase in die organische Phase zu extrahieren vermag. Das in der anorganischen Phase verbleibende Tc wird Tc(IV) zugeschrieben.

500 µL der überstehenden Lösung ausgewählter Löslichkeitsproben wurden zunächst in 10 kD-Filtern bei 4020 g zentrifugiert und anschließend mit 1,0 M HCl angesäuert. 400 µL der sauren, filtrierten Lösung wurden in 400 µL einer 50 mM TPPC-Chloroform-Lösung pipettiert und für 60 Sekunden geschüttelt.⁷⁹ Nach anschließender Abtrennung der wässrigen von der organischen Phasen durch Zentrifugation wurde die Technetiumkonzentration in der wässrigen Phase mittels LSC bestimmt und auf die Anwesenheit von Tc(IV) zurückgeführt.

2.6 Festphasencharakterisierung

2.6.1 Differenz-Thermoanalyse

Um die Anzahl an Hydratwassern in der $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festphase zu bestimmen, wurde an ausgewählten Proben eine Differenz-Thermoanalyse (TG-DTA) durchgeführt. Hierbei wird die Energiedifferenz bzw. Temperaturdifferenz zwischen der zu untersuchenden Probe und einer Referenzprobe bei stetiger Erhöhung der zugeführten Energie aufgezeichnet. Die Referenzprobe weist dabei keine Phasenübergänge im untersuchten Temperaturbereich auf. Kommt es in der zu untersuchenden Probe zu einem Phasenübergang (z.B. Verdampfen des Hydratwassers), so wird eine Temperaturdifferenz gemessen, aus der sich Informationen über die Zusammensetzung der Probe gewinnen lassen.

Der Wassergehalt in der mittels Elektrolyse hergestellten, ursprünglichen Tc(IV)-Festphase wurde unter Verwendung eines Netzsch STA 449C, der in einer Ar-Handschuhbox installiert war, bestimmt. 8,7 mg des Tc(IV)-Feststoffes wurden dreimal mit Ethanol gewaschen und trockneten drei Tage unter Ar-Atmosphäre. Die Temperatur wurde um 5 K pro Minute auf eine Endtemperatur von 200 °C erhöht. Die Messungen wurden von Frau Stephanie Kraft (KIT-INE) durchgeführt.

2.6.2 Tc-Festphasencharakterisierung in KCl-Systemen

Die Festphasen ausgewählter Löslichkeitsproben mit (i) 0,1 M KOH, (ii) 4,0 M KCl bei $\text{pH}_m = 7$ und (iii) 4,0 M KCl-KOH bei $\text{pH}_m = 14,5$ wurden nach Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), quantitativer chemischer Analyse und Rasterelektronenmikroskopie - Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) charakterisiert. Um die salzhaltige Matrixlösung der jeweiligen Probe zu entfernen, wurde etwa 1 mg des Tc(IV)-haltigen Feststoffes dreimal mit Ethanol in der Ar-Handschuhbox gewaschen. Der gewaschene Feststoff wurde in

10 μL Ethanol suspendiert, auf den XRD-Probensträger (sphärisch, Bruker) übertragen und nach dem Verdampfen des Ethanols gemessen. Die Messungen wurden mit einem Bruker AXS D8 Advance Röntgenpulverdiffraktometer ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) bei Messwinkeln $2\theta = 10\text{-}78^\circ$ mit inkrementalen Schritten von $0,015^\circ$ und einer Messzeit von 1,7 Sekunden pro Inkrement durchgeführt. Nach der Messung wurde die Festphase in 1 mL 2 %-iger HNO_3 gelöst und zur quantitativen chemischen Analyse überführt. Die aufgelöste Tc-Festphase wurde mittels LSC und ICP-OES (induktiv gekoppeltes Plasma - optische Emissionsspektroskopie) analysiert, um die Konzentration von Technetium (LSC) bzw. Kalium (ICP-OES) zu bestimmen. ICP-OES-Messungen wurden von Frau Sylvia Moisei-Rabung (KIT-INE) an einem PerkinElmer OPTIMA 2000TM durchgeführt. Eine zweite Fraktion des gewaschenen Feststoffes wurde mittels REM-EDX (FEI Quanta 650 FEG, ausgerüstet mit einer Noran EDX-Einheit), zur qualitativen Bewertung der Morphologie und Partikelgröße der Tc(IV)-Festphasen, durch Frau Eva Soballa (KIT-INE) charakterisiert.

2.6.3 Tc-Festphasencharakterisierung in NaHCO_3 - Na_2CO_3 -Systemen

Die Festphasen ausgewählter Löslichkeitsproben mit (i) $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ und $I = 0,5 \text{ M}$ bei $\text{pH}_m = 9,5$, (ii) $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ und $I = 5,0 \text{ M}$ bei $\text{pH}_m = 9,5$, (iii) $C_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$ und $I = 5,0 \text{ M}$ bei $\text{pH}_m = 9,8$ sowie (iv) $C_{\text{tot}} = 1,0 \text{ M}$ mit $[\text{OH}^-] = 0,6 \text{ M}$ wurden nach Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen mittels Röntgendiffraktometrie, quantitativer chemischer Analyse und REM-EDX charakterisiert. Um die salzhaltige Matrixlösung der jeweiligen Probe zu entfernen, wurde etwa 1 mg des Tc(IV)-haltigen Feststoffes dreimal mit Ethanol in der Ar-Handschuhbox gewaschen. Der gewaschene Feststoff wurde in 10 μL Ethanol suspendiert, auf den XRD-Probensträger (sphärisch, Bruker) übertragen und nach dem Verdampfen des Ethanols gemessen. Die Messungen wurden mit einem Bruker AXS D8 Advance Röntgenpulverdiffraktometer ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) bei Messwinkeln $2\theta = 5\text{-}100^\circ$ mit Schritten von $0,02^\circ$ und einer

Messzeit von 9 Sekunden pro Schritt durchgeführt. Nach der Messung wurde die feste Phase in 1 mL 2%-iger HNO_3 gelöst und zur quantitativen chemischen Analyse überführt. Die gelöste Tc-Festphase wurde mittels Flüssigszintillationsmessung und ICP-OES analysiert, um die Konzentration von Technetium bzw. Natrium zu bestimmen. Die ICP-OES-Messungen wurden von Frau Sylvia Moisei-Rabung (KIT-INE) an einem PerkinElmer OPTIMA 2000TM durchgeführt. Eine zweite Fraktion des gewaschenen Feststoffes wurde mittels REM-EDX (FEI Quanta 650 FEG, ausgerüstet mit einer Noran EDX-Einheit), zur qualitativen Beurteilung der Morphologie und Teilchengröße der Tc(IV)-Festphasen, von Herrn Dr. Dieter Schild (KIT-INE) charakterisiert.

2.6.4 Tc-Festphasencharakterisierung in NaNO_3 -Systemen

Die Festphasen ausgewählter Löslichkeitsproben mit (i) 0,09 M NaNO_3 ($I = 0,1$ M) bei $\text{pH}_m = 11,8$ in Anwesenheit von SnCl_2 und (ii) 0,09 M NaNO_3 ($I = 0,1$ M) bei $\text{pH}_m = 11,8$ in Anwesenheit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sowie (iii) die in den Vergleichsexperimenten eingesetzte $\text{ReO}_2(\text{cr})$ -Festphase wurden mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Der jeweilige Feststoff wurde in 10 μL Ethanol suspendiert, auf den XRD-Probenträger (sphärisch, Bruker) übertragen und nach dem Verdampfen des Ethanols gemessen. Die Messungen wurden mit einem Bruker AXS D8 Advance Röntgenpulverdiffraktometer ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) bei Messwinkeln $2\theta = 5-100^\circ$ mit inkrementalen Schritten von $0,04^\circ$ und einer Messzeit von 6 Sekunden pro Inkrement durchgeführt.

2.7 XANES- und EXAFS-Messungen

XANES- und EXAFS-Spektren wurden an der ACT-Beamline für Actinidenforschung (2,5 T supraleitende Wigglerquelle) an der 2,5 GeV KIT-Synchrotronstrahlungsquelle

am Campus Nord des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zusammen mit Frau Dr. Kathy Dardenne (KIT-INE) aufgenommen.^{80,81}

Sowohl feste als auch flüssige Phasen wurden mittels XAFS charakterisiert, um die Oxidationsstufe und die Koordinationsumgebung von Technetium zu ermitteln. Hierzu wurden die drei Referenzproben

- (i) $1 \cdot 10^{-3}$ M TcO_4^- ,
- (ii) die ursprüngliche, carbonatfreie $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festphase und
- (iii) die zugehörige, überstehende, carbonatfreie Tc(IV)-Lösung bei $\text{pH}_m \approx 12,5$ ($[\text{Tc}] \approx 3,8 \cdot 10^{-5}$ M)

sowie

- (iv) die überstehende Lösung der Probe, die in 1,0 M Na_2CO_3 mit 0,6 M NaOH ($[\text{Tc}] \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$ M) für 642 Tage äquilibriert wurde,
- (v) die überstehende Lösung der in 0,1 M Na_2CO_3 ($I = 5,0$ M) bei $\text{pH}_m = 9,5$ ($[\text{Tc}] \approx 1,5 \cdot 10^{-6}$ M) für 642 Tage äquilibrierten Probe,
- (vi) die Festphase, die mit 1,0 M Na_2CO_3 mit 0,1 M NaOH ($[\text{Tc}] \approx 1,0 \cdot 10^{-5}$ M) für 642 Tage kontaktiert wurde,
- (vii) die Festphase und die zugehörige, überstehende Lösung der Probe, die in 0,1 M NaNO_3 ($I = 0,1$ M) bei $\text{pH}_m = 9$ ($[\text{Tc}] \approx 6,9 \cdot 10^{-5}$ M) in Anwesenheit von SnCl_2 für 307 Tage äquilibriert wurden und
- (viii) die Festphase und die zugehörige, überstehende Lösung der Probe, die in 1,0 M NaNO_3 ($I = 5,0$ M) bei $\text{pH}_m = 11,8$ ($[\text{Tc}] \approx 5,9 \cdot 10^{-5}$ M) in Anwesenheit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ für 124 Tage äquilibriert wurden

für XANES-Messungen ausgewählt. Darüber hinaus wurden zwei in Carbonatlösungen äquilibrierte Tc-Feststoffproben mittels EXAFS gemessen:

- (ix) die Festphase, die in 1,0 M Na_2CO_3 mit 0,6 M NaOH äquilibriert wurde und

- (x) die Festphase, die in 0,1 M Na_2CO_3 mit $I = 5,0$ M bei $\text{pH}_m = 9,5$ äquilibriert wurde.

In allen Fällen wurden ungefähr 300 μL der Suspension in ein 400 μL Polyethylenfläschchen unter Ar-Atmosphäre überführt und bei 4020 g 10 Minuten lang zentrifugiert, um einen kompakten Bodenkörper mit geeigneter Probengeometrie zu erhalten. Die Fläschchen wurden in einer gasdichten Zelle mit Fenstern aus Kapton®-Folie (Polyimid) in einer Ar-Handschuhbox montiert und zur ACT-Beamline transportiert, wo sie während des Verlaufs der Messungen unter kontinuierlichem Ar-Fluss gehalten wurden.

Im Doppelkristallmonochromator (DCM, FMB Oxford) wurden Si(311)-Kristalle verwendet. Die monochromatische Strahlung, die vom DCM geliefert wurde, wurde durch einen Rh-beschichteten toroidalen Spiegel auf eine Punktgröße von weniger als 1 mm Durchmesser an der Probenposition fokussiert. Die Intensität des Strahls war auf 21,5 keV optimiert. Die Intensität des ankommenden Strahls (I_0) wurde unter Verwendung einer Ar-gefüllten Ionisationskammer bei Umgebungsdruck überwacht. Ein 5-Pixel-LEGe-Festkörperdetektor (Canberra) wurde zum Sammeln von Tc- K_α -Fluoreszenzstrahlung verwendet. Das von der Probe emittierte Fluoreszenzsignal wurde durch ein digitales Röntgenstrahlungspulsverarbeitungssystem (XMAP DXP-Modul, XIA LLC) analysiert und gefiltert. Tc-K-Kanten-XAFS-Spektren flüssiger Proben wurden im Fluoreszenzdetektionsmodus aufgezeichnet, indem die Tc- $K_{\alpha_{1,2}}$ -Fluoreszenzausbeute (18,367 keV (K_{α_1}) und 18,251 keV (K_{α_2})) als Funktion der einfallenden Photonenenergien registriert wurde. Für Festphasenmessungen wurden die XAFS-Spektren gleichzeitig im Fluoreszenz- und Transmissionsmodus aufgenommen. Die Tc-K-Kanten-Spektren ($E(\text{Tc}^0 1s) = 21,044$ keV) wurden gegen das XANES-Spektrum einer gleichzeitig aufgezeichneten Molybdän-Metallfolie kalibriert, wobei die Energie des ersten Wendepunkts auf $E(\text{Mo}^0 1s) = 20,000$ keV gesetzt wurde. Die XAFS-Datenanalyse basiert auf Standardprozeduren, darunter die Normierung energetisch kalibrierter XANES-Spektren auf ihren Kantensprung und die Anpassung

eines Modells an EXAFS $\chi(k)$ -Daten, wie sie in der Demeter-Software (Version 0,9,26) implementiert sind.⁸²

Der in der Modellierung verwendete k -Bereich betrug 3,1-10,85 Å⁻¹. Die Fits wurden im R -Raum (1,1-2,8 Å) unter gleichzeitiger Verwendung der k - und k^2 -gewichteten Daten durchgeführt. Der Gesamtintensitätsfaktor ($S0^2$) wurde während des Fits auf 0,90 gesetzt. Um die Daten zu fitten, wurde die Struktur von TcO₂ (ICSD 173151) als Modell verwendet. Die Auswertung führte Frau Dr. Kathy Dardenne (KIT-INE) durch.

2.8 Ab-initio- und Dichtefunktional-Rechnungen

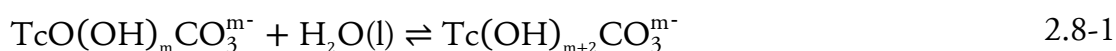
Die relative Stabilität der TcO(OH)_{*m*}CO₃^{*m*-}-Spezies und Tc(OH)_{*m*+2}CO₃^{*m*-} (mit $m = 1-2$) wurde von Herrn Dr. Robert Polly (KIT-INE) mittels ab-initio- und Dichtefunktional-Rechnungen (DFT) untersucht. Hierbei verlangt TcO²⁺ besondere Aufmerksamkeit. Der Grundzustand dieses Moleküls wurde bereits in früheren Arbeiten durch CASSCF-Rechnungen bestimmt und eingehend charakterisiert.⁸³ Es wurden zwei tiefliegende Zustände gefunden: ²Δ mit einem Gleichgewichtsabstand von 155 pm und ⁴Π mit einem Gleichgewichtsabstand von 165 pm. Der Zustand ²Δ hat die niedrigste Energie bei 155 pm, aber ⁴Π liegt bei 165 pm energetisch tiefer. Dies ist wichtig, da die Koordination von OH-Liganden an die TcO²⁺-Einheit die Bindungslänge r_{TcO} erhöht und folglich ⁴Π zum Grundzustand der Spezies TcO(OH)_{*m*}CO₃^{*m*-} wird.

Die Grundzustände der Tc(OH)_{*m*+2}CO₃^{*m*-}-Spezies wurden in der vorliegenden Arbeit mithilfe von RASSCF- und CASSCF-Multireferenzmethoden, wie sie in MOLCAS implementiert sind, bestimmt.⁸⁴ Für die RASSCF- und CASSCF-Berechnungen wurden die Atomic Natural Orbital (ANO-RCC-VDZ) Basissätze verwendet.^{85,86,87} Die RASSCF-Berechnungen dienten dazu, einen geeigneten aktiven Raum für die

CASSCF-Berechnungen zu bestimmen. Dazu wurden alle 2p-Orbitale der Sauerstoffatome und die 4s- und 4p-Orbitale von Technetium ausgewählt, um den RAS1-Raum zu bilden. Der RAS2-Raum besteht aus den fünf 4d-Orbitalen von Technetium und der RAS3-Raum wird durch die 5s- und 5p-Orbitale von Technetium gebildet. Diese RASSCF-Rechnungen liefern eindeutige Informationen darüber, welche Orbitale der $\text{Tc}(\text{OH})_{m+2}\text{CO}_3^{m-}$ -Spezies in den abschließenden CASSCF-Rechnungen inaktiv ($n = 2$) oder aktiv ($0 \leq n \leq 2$) gesetzt werden sollten. Orbitale mit einer Besetzung von $0,02 < n < 1,98$ in den RASSCF-Berechnungen werden als aktiv angenommen, während sie in allen anderen Fällen entweder inaktiv oder virtuell gesetzt werden.

Die Gleichgewichtsstrukturen der $\text{Tc}(\text{OH})_{m+2}\text{CO}_3^{m-}$ -Spezies wurden mit DFT (BP86) unter Verwendung des TZVPP-Basissatzes bestimmt.⁸⁸ Für die DFT-Rechnungen wurde TURBOMOLE verwendet.^{89,90,91,92,93,94,95} Dies ist in diesem Fall gerechtfertigt, da die RASSCF / CASSCF-Rechnungen gezeigt haben, dass der Grundzustand von TcO^{2+} Singlereferenzcharakter hat. Die mit DFT (BP86 / TZVPP) bestimmten Gleichgewichtsstrukturen wurden anschließend zur Durchführung der Multireferenz-RASSCF / CASSCF-Rechnungen verwendet, um den Singlereferenzcharakter des Grundzustandes zu verifizieren.

In einem zweiten Schritt wurden die Reaktionsenergien (ΔE) der Reaktion 2.8-1 mit DFT (BP86 / TZVPP) berechnet. Die aus den elektronischen Energien der optimierten Systeme berechneten Reaktionsenergien wurden als adäquate Näherung für die Gibbs-Energie angesehen ($\Delta G \approx \Delta E$).



Diese theoretischen Rechnungen liefern wichtige Informationen für die weiteren Überlegungen hinsichtlich des Vergleiches der Stabilität der $\text{TcO}(\text{OH})_m\text{CO}_3^{m-}$ bzw. $\text{Tc}(\text{OH})_{m+2}\text{CO}_3^{m-}$ -Komplexe. Die Berechnungen wurden (i) für die reine Spezies in der Gasphase, (ii) unter Berücksichtigung von Solvatationseffekten mittels der

COSMO-Methode und (iii) mit der expliziten Berücksichtigung einer Solvatationshülle aus 100 Wassermolekülen durchgeführt. Die Struktur dieses aus 100 Molekülen bestehenden Wasserclusters wurde der Arbeit von Lenz et al. (2009) entnommen und dient der Simulation der Wechselwirkungen der untersuchten Spezies mit einem „H₂O-Nanotropfen“.^{96,97} Im Falle der COSMO-Methode handelt es sich um ein Kontinuumsmodell, in dem die Wechselwirkungen der untersuchten Spezies mit dem umgebenden Lösungsmittel anhand der Dielektrizitätszahl ϵ berechnet werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ergebnisse und Diskussion der Löslichkeitsstudien in KCl-Systemen und endlagertypischen Vergleichslösungen

3.1.1 Technetium-Redoxspeziation in KCl-Systemen

Für ausgewählte KCl-Proben wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion durchgeführt, um die Redoxspeziation von Technetium in der wässrigen Phase nach Erreichen des Gleichgewichts zu bestimmen. Die Ergebnisse sind, zusammen mit Informationen über das verwendete Reduktionsmittel, $[KCl]$, pH_m -, E_h - und $(pe + pH_m)$ -Werten, in Tabelle 6 zusammengefasst. Sowohl die $(pe + pH_m)$ -Werte als auch die thermodynamischen Berechnungen sagen das alleinige Vorliegen von Tc(IV) in allen untersuchten Proben vorher. Dies wurde durch die Flüssig-Flüssig-Extraktion bestätigt ($95-99 \pm 10 \%$).

Tabelle 6: Prozentualer Anteil an tetravalentem Tc in der wässrigen Phase ausgewählter Proben nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit TPPC. (Unsicherheiten: $pH_m \pm 0,05$, $E_h \pm 50$ mV, Flüssig-Flüssig-Extraktion $\pm 10 \%$).

Reduktionsmittel	Hintergrundelektrolyt	pH_m	E_h [mV]	$(pe + pH_m)$	Tc(IV) [%]
2 mM Sn(II)	3,0 M KCl	2,0	10	2,1	95
	4,0 M KCl	2,0	20	2,4	96
2 mM $Na_2S_2O_4$	0,1 M KOH	12,8	-660	1,7	96
	0,5 M KOH	13,5	-670	2,1	99
	2,0 M KCl + 1,0 M KOH	14,2	-660	3,0	99
	3,0 M KCl + 1,0 M KOH	14,4	-670	3,0	98

3.1.2 Festphasencharakterisierung in KCl-Systemen

3.1.2.1 Röntgendiffraktometrie

Die für die Tc(IV)-Festphase in 0,1 M KOH-Lösungen beobachteten, sehr breiten und schwachen Reflexe (siehe Abbildung 3) entsprechen denjenigen, die in verdünnten bis konzentrierten NaCl-Lösungen beschrieben wurden und können entsprechend auf $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ zurückgeführt werden.⁴⁶ Die Festphase, die mit 4,0 M KCl-Lösung kontaktiert wurde, weist darüber hinaus scharfe Reflexe auf, die jedoch eindeutig KCl (PDF 73-0380) zugewiesen werden können und darauf hinweisen, dass die durchgeführten Waschschrte bei der XRD Probenpräparation nicht ausreichend waren, um den Hintergrundelektrolyten vor der Messung vollständig zu entfernen. Jedoch weisen auch diese Proben ansonsten die gleichen Charakteristika auf, die auch in der verdünnten 0,1 M KCl-Probe beobachtet wurde und somit auf $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als alleinig vorliegende Tc-Festphase hindeuten.

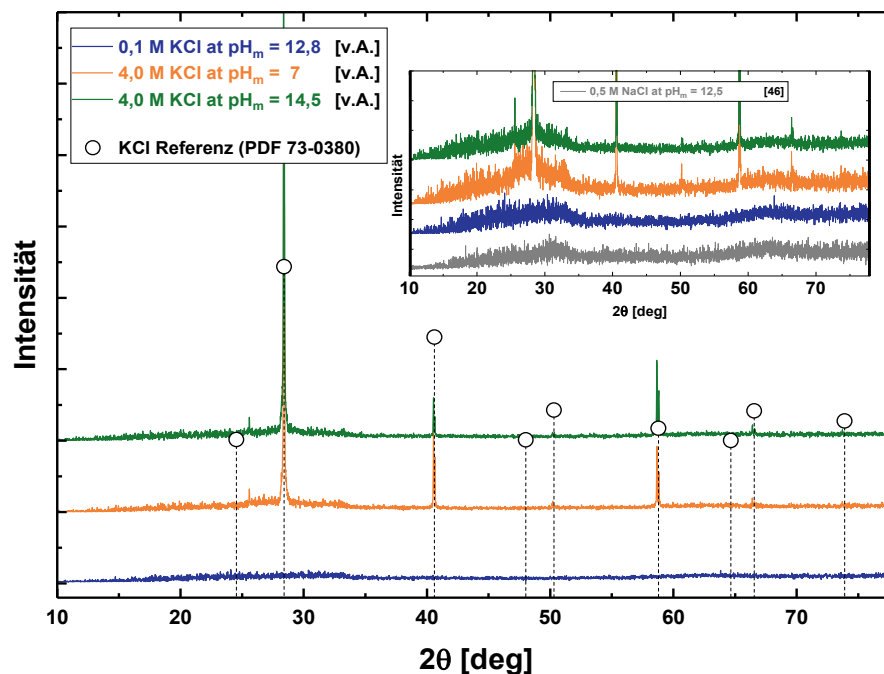


Abbildung 3: Röntgendiffraktogramme der mit 4,0 M KCl- ($\text{pH}_m = 7$ und $14,5$) und 0,1 M KOH-Lösung ($\text{pH}_m = 12,8$) kontaktierten Tc(IV)-Festphasen. Das Inlay stellt eine Vergrößerung des röntgenamorphen Signals dar. Zum Vergleich wurde das Röntgendiffraktogramm von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ von Yalçıntaş et al. (2016) hinzugefügt (graues Spektrum).⁴⁶

3.1.2.2 Rasterelektronenmikroskopie - Energiedispersive Röntgenspektroskopie

In den in Abbildung 4 gezeigten REM-Bildern der in 4,0 M KCl-Lösung bei $\text{pH}_m = 7$ äquilibrierten Probe können drei unterschiedliche Festphasen identifiziert werden. Die kristalline Struktur „A“ wurde per EDX als KCl identifiziert und bestätigt die durch XRD gewonnenen Befunde. Die nadelartige Struktur „B“ entspricht einer zinnhaltigen Verbindung (wahrscheinlich $\text{SnO}(\text{s})$ oder $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{s})$). Sn(II) wurde der Probe ursprünglich als $\text{Sn}(\text{II})\text{Cl}_2$ hinzugefügt, um für die Dauer der Experimente die stark reduzierenden Bedingungen aufrechtzuerhalten.⁹⁸ Die amorphe Phase „C“ hingegen entspricht der Hauptkomponente Technetium. Weder Kalium noch Chlor konnten mittels EDX in letzteren Phasen gefunden werden, was die Annahme des Vorliegens einer Tc-Oxo-Hydroxid-Festphase unterstützt.

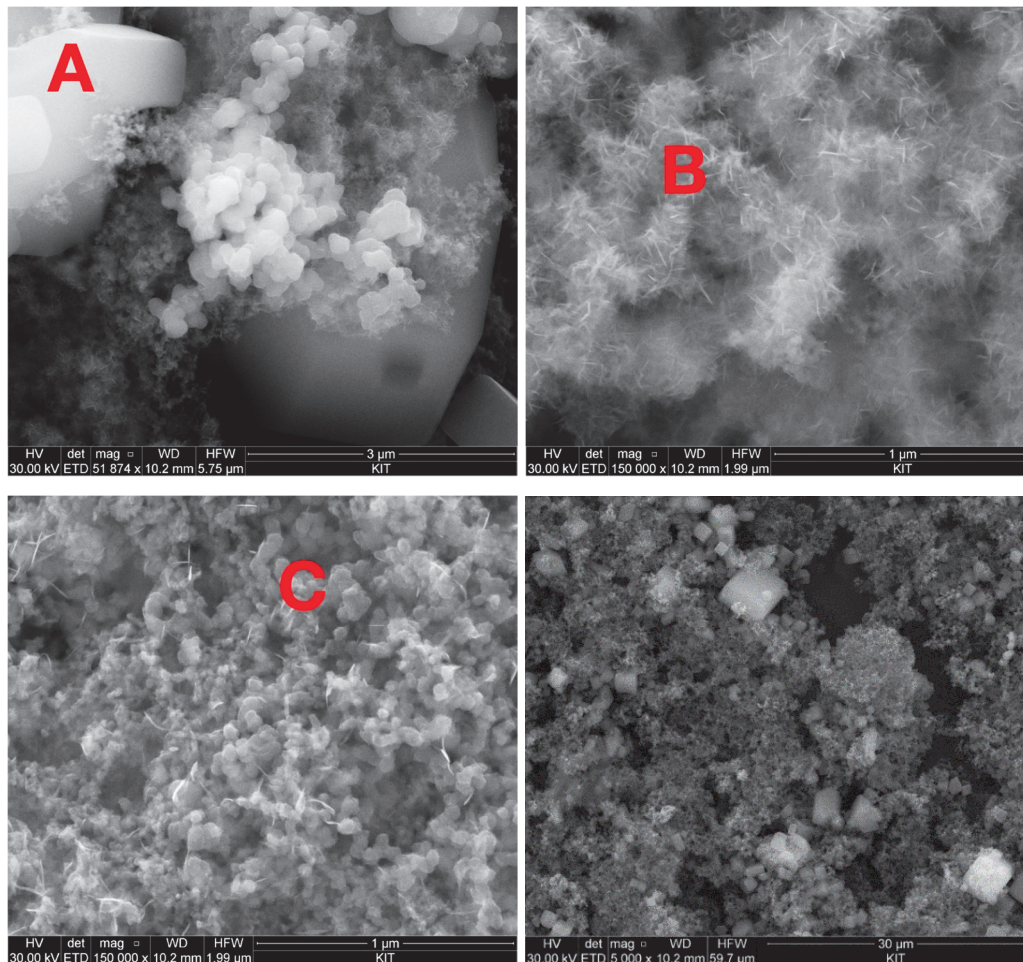


Abbildung 4: REM Bilder der in 4,0 M KCl-Lösung bei $\text{pH}_m = 7$ äquilibrierten Probe.

Die REM-Bilder der in 0,1 M KOH-Lösung äquilibrierten Festphase in Anwesenheit des Reduktionsmittels $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zeigen die gleiche amorphe Tc-Festphase (siehe Abbildung 5). In diesem Fall treten aufgrund der Abwesenheit von Sn keine nadelartigen Strukturen auf. Stattdessen sind die submikrometergroßen, abgerundeten Partikel, die in den REM-Bildern zu beobachten sind, wahrscheinlich mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder seinen möglichen Zersetzungsprodukten verwandt. Die in Proben aus konzentrierten KCl-Lösungen gemessenen EDX-Daten ergaben ein Verhältnis von K:Cl = 1:1, was das Vorhandensein von KCl bestätigt, das in den XRD-Messungen gefunden wurde.

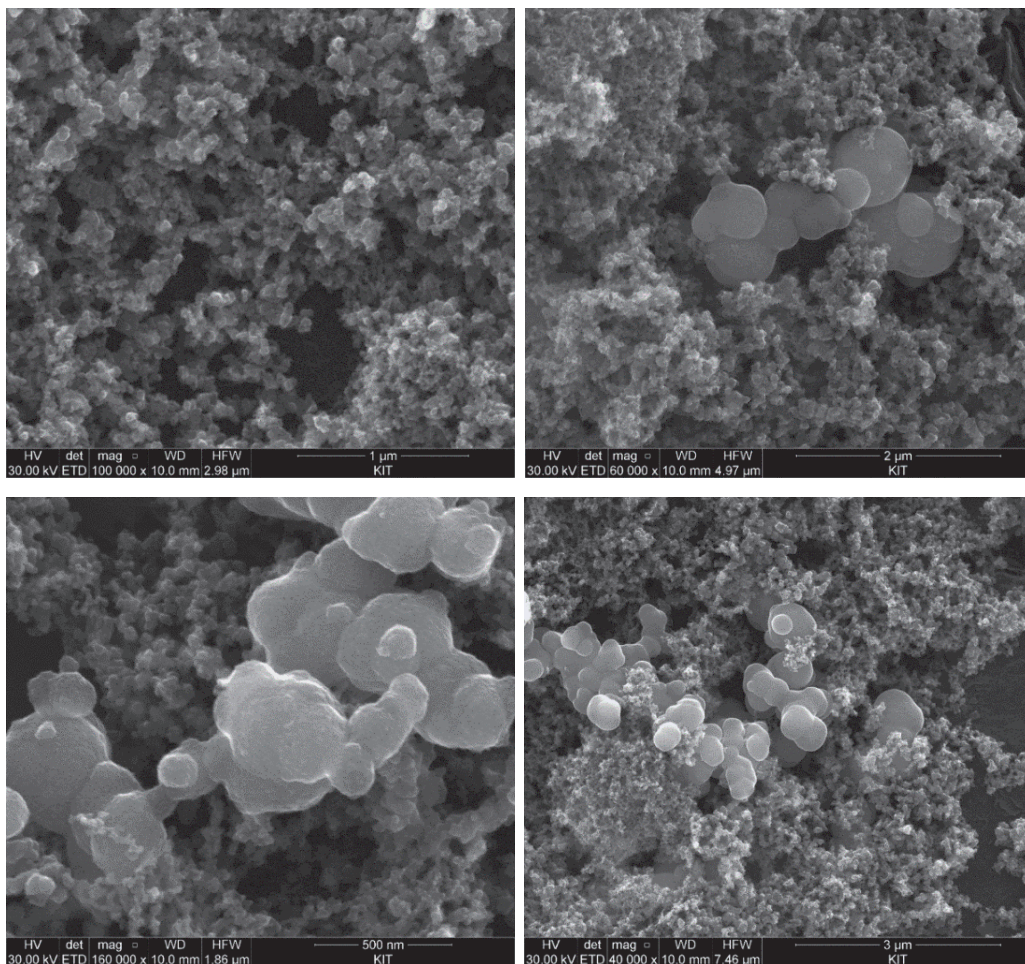


Abbildung 5: REM Bilder der in 0,1 M KOH-Lösungen bei $\text{pH}_m = 12,8$ äquilibrierten Probe.

3.1.2.3 Optische Emissionsspektroskopie

In guter Übereinstimmung mit den XRD- und REM-EDX-Ergebnissen bestätigt die quantitative chemische Analyse (Kombination aus ICP-OES und LSC), neben dem Reduktionsmittel und der ursprünglich zugesetzten Tc-Festphase, das Vorhandensein des Hintergrundelektrolyten Kalium in den Proben, die aus konzentrierten KCl-Lösungen gewonnen wurden.

3.1.2.4 Differenz-Thermoanalyse

Mithilfe der thermogravimetrischen Analyse (TG-DTA) wurde ein Hydratisierungsgrad von $x = (0,5 \pm 0,1)$ bestimmt. Dieser Befund stimmt gut mit der Zahl der Hydratwasser überein, die in Yalçıntaş et al. (2016) für $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in NaCl-, MgCl_2 - und CaCl_2 -Lösungen (mit einer ähnlichen Äquilibrierungszeit) als $x = (0,6 \pm 0,3)$ bestimmt wurde.⁴⁶ In den nachfolgenden Diskussionen wird deshalb $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als die Festphase zugrunde gelegt, die das Löslichkeitsverhalten über den gesamten untersuchten pH-Bereich bestimmt.

3.1.3 Löslichkeit von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten KCl-Lösungen

pH- und E_h -Messungen bestätigten, dass stark reduzierende Bedingungen ($p_e + p\text{H}_m \approx 2 \pm 1$) während der gesamten Dauer der Löslichkeitsexperimente (≤ 513 Tage) aufrechterhalten wurden. Diese ($p_e + p\text{H}_m$)-Werte stimmen mit der Vorherrschaft von Tc(IV), sowohl in der wässrigen als auch in der festen Phase überein, wie durch Flüssig-Flüssig-Extraktion ebenfalls bestätigt wurde. Die experimentell ermittelten Löslichkeitsdaten, die in verdünnten bis konzentrierten KCl-Systemen erhalten wurden, sind in Abbildung 6 (0,1 M und 0,5 M KCl-Lösungen) und

Abbildung 7 (3,0 M und 4,0 M KCl-Lösungen) zusammen mit den Löslichkeitsdaten in NaCl-Vergleichssystemen dargestellt, die zuvor unter analogen Ionenstärkebedingungen beschrieben wurden.⁴⁶ Beide Abbildungen enthalten die Löslichkeitskurve, die für $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ bei $I = 0$ mit den chemischen und thermodynamischen Modellen berechnet wurden, die in Tabelle 7 des nachfolgenden Abschnitts zusammengefasst sind (schwarze Linie).

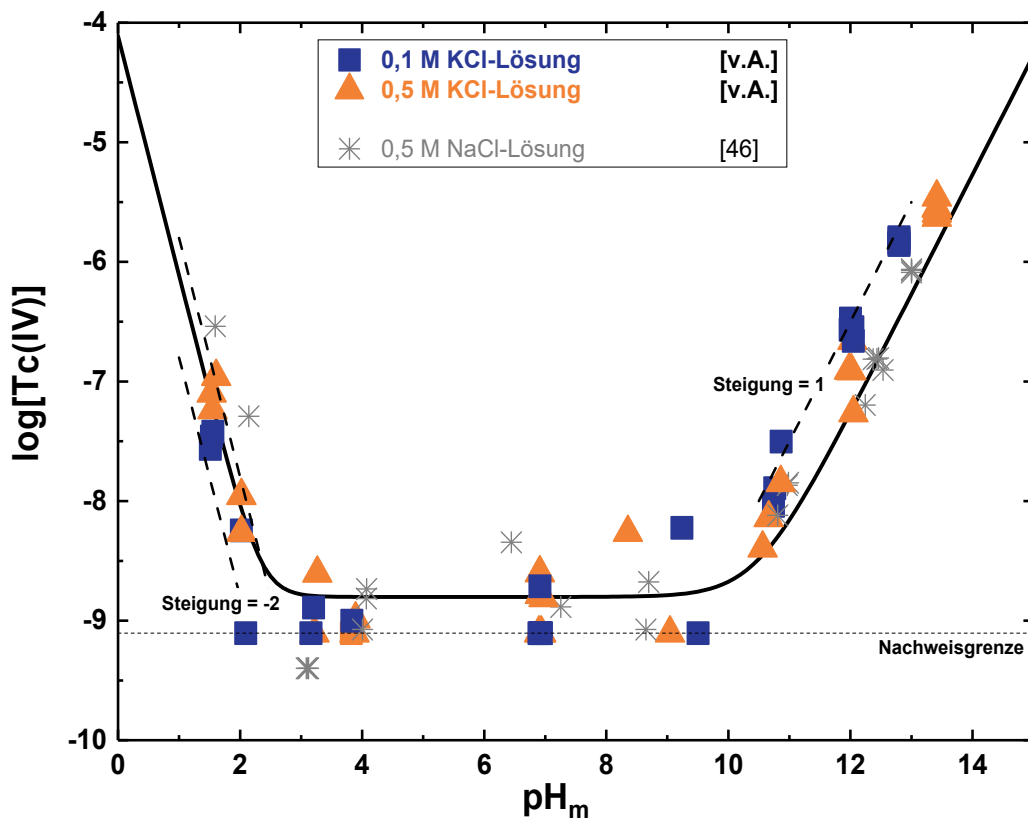


Abbildung 6: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in 0,1 M und 0,5 M KCl-Lösungen im Vergleich mit den Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. (2016) in 0,5 M NaCl-Lösungen.⁴⁶ Die durchgezogene Linie entspricht der berechneten Löslichkeit für eine Ionenstärke $I = 0$ unter Verwendung der in Tabelle 7 zusammengefassten chemischen und thermodynamischen Modelle.

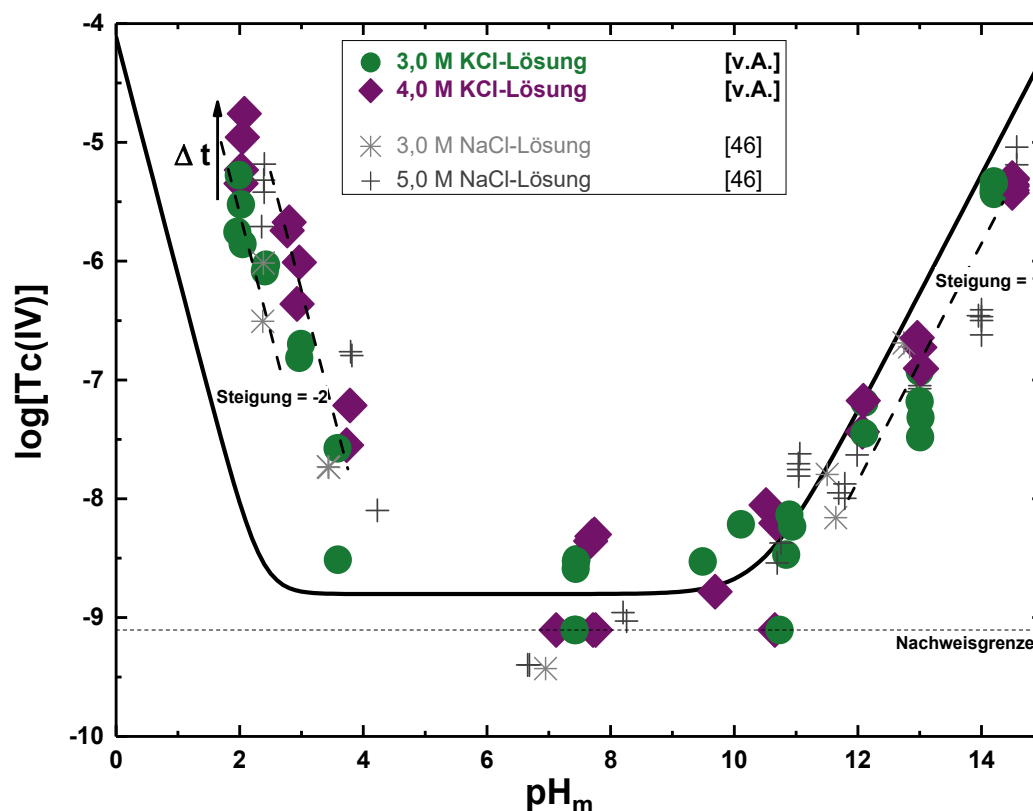


Abbildung 7: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in 3,0 M und 4,0 M KCl-Lösungen zusammen mit den Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. (2016) in 5,0 M NaCl-Lösungen.⁴⁶ Die durchgezogene Linie entspricht der berechneten Löslichkeit für eine Ionenstärke $I = 0$ unter Verwendung der in Tabelle 7 zusammengefassten chemischen und thermodynamischen Modelle.

Im sauren pH-Bereich nimmt die Löslichkeit von Tc(IV) mit einer Steigung von -2 ($\log[\text{Tc(IV)}]$ vs. pH_m) ab. Dies stimmt gut mit den experimentellen Literaturdaten überein, die in verdünnten bis konzentrierten NaCl-Lösungen gewonnen wurden.⁴⁶ Die Ionenstärke hat hierbei einen starken Einfluss auf die Löslichkeit von Tc(IV) in dieser Region, was sich in einem Anstieg um mehr als zwei Größenordnungen zwischen 0,1 M und 4,0 M KCl-Systemen widerspiegelt. Darüber hinaus wurde eine langsame Kinetik in Proben mit $\text{pH}_m \leq 3$ beobachtet. Gleichgewichtsbedingungen wurden in diesem pH_m -Bereich erst nach Kontaktzeiten von ≈ 6 Monaten erreicht. Ähnliche Beobachtungen in konzentrierten NaCl-Systemen wurden auf die langsame

Kinetik von Polymerisationsreaktionen zurückgeführt.⁴⁶ Basierend auf der Steigungsanalyse, Festphasencharakterisierung und analog den Befunden in NaCl Proben wird für diesen pH-Bereich die chemische Reaktion $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 2/3 \text{H}^+ \rightleftharpoons 1/3 \text{Tc}_3\text{O}_5^{2+} + 2,8/3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ vorgeschlagen. Dieses chemische Modell erlaubte es darüber hinaus ebenfalls die experimentellen Beobachtungen in sauren Lösungen mit bis zu $[\text{Cl}^-] = 9,0 \text{ M}$ ($I = 13,5 \text{ M}$) in Yalçıntaş et al. (2016) zu erklären. Das gleiche Schema wird daher in der vorliegenden Arbeit beibehalten, in der signifikant niedrigere Chloridkonzentrationen und Ionenstärken verwendet wurden ($[\text{Cl}^-] = I = 4,0 \text{ M}$). Im schwach sauren bis schwach alkalischen pH-Bereich wird kein Ionenstärkeeffekt beobachtet und die Löslichkeit von Tc(IV) zeigt pH-unabhängiges Verhalten. Dies kann durch das Vorherrschen der neutralen Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ in der wässrigen Phase erklärt werden, die identisch mit der Auswahl in der NEA-TDB ist und durch Yalçıntaş et al. (2016) bestätigt wurde. Die Datenpunkte in diesem pH-Bereich zeigen eine relativ große Streuung. Dieser Befund wird wahrscheinlich durch analytische Probleme begründet, d.h. eine Kombination aus der niedrigen Löslichkeit von Tc(IV) und der Neigung neutraler Spezies zu sorbieren und kolloidale Spezies zu bilden, die den Prozess der Phasentrennung verkomplizieren.^{46,99,100}

Bei $\text{pH}_m \geq 10$ steigt die Löslichkeit von Tc(IV) sowohl in verdünnten als auch konzentrierten KCl-Systemen mit einer wohldefinierten Steigung von +1 ($\log[\text{Tc}(\text{IV})]$ vs. pH_m). Dies ist in hervorragender Übereinstimmung mit früheren experimentellen Beobachtungen und entspricht einer Kontrolle der Löslichkeit durch die chemische Reaktion $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 1,4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$.^{46,50} Mit zunehmender Ionenstärke nimmt die Löslichkeit von Tc(IV) in diesem pH-Bereich um etwa eine Größenordnung infolge von Ionenwechselwirkungen der anionischen Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ mit K^+ ab. Ein Gleichgewicht stellte sich in diesem pH-Bereich erst nach 4-10 Wochen ein.

3.1.4 Thermodynamisches Model des Löslichkeits- und Hydrolyseverhaltens von Tc(IV) in KCl-Systemen

Die Löslichkeit und Hydrolyse von Tc(IV) wurde in der Vergangenheit in Veröffentlichungen der NEA-TDB-Reihe diskutiert.^{32,34} In jüngerer Vergangenheit aktualisierten Yalçintaş et al. (2016) die chemischen und thermodynamischen Modelle sowie Aktivitätskoeffizienten von Tc(IV) in NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Systemen basierend auf neuen experimentellen Löslichkeitsdaten und spektroskopischen Nachweisen.⁴⁶ Das in der letztgenannten Studie vorgeschlagene chemische Modell zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen experimentellen Beobachtungen und der daraus hervorgehenden Steigungsanalyse. Daher wird hier das von den Autoren für den sauren pH-Bereich vorgeschlagene Hydrolyseschema übernommen, bei dem lediglich Wechselwirkungen mit dem üblicherweise verwendeten Cl⁻-Anion erwartet werden. In schwach sauren bis schwach alkalischen pH-Bedingungen decken sich zudem die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen experimentellen Löslichkeitsdaten mit dem in Yalçintaş et al. (2016) für die chemische Reaktion $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 0,4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ publizierten Wert von $\log K_{\text{s,TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})}^\circ = -8,8$ überein. Es ist zu beachten, dass der von letzteren Autoren berichtete $\log K_{\text{s,TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})}^\circ$ um 0,4 log-Einheiten niedriger ist als der Wert, der gegenwärtig in der NEA-TDB ausgewählt ist. Diese Differenz ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Anzahl an Hydratwassern zurückzuführen. So wurde ein Wert von 1,6 Hydratwassern in der NEA-TDB ausgewählt (entsprechend einem frisch erzeugten Niederschlag), wohingegen in der vorliegenden Arbeit und in Yalçintaş et al. (2016) für die verwendete, zuvor gealterte Festphase ein Wert von 0,6 Hydratwassern ermittelt wurde.^{32,34,46} Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Gleichgewichtskonstanten und Ionenwechselwirkungskoeffizienten, sowohl im Rahmen des SIT- als auch des Pitzer-Modells, sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 gemeinsam mit den in Yalçintaş et al. (2016) veröffentlichten Werten zusammengefasst.

Für alkalische Bedingungen, bei denen erwartet wird, dass sich die anionische Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ ausbildet, werden die unbekanntenen Wechselwirkungsparameter für $(\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{K}^+)$ im nächsten Abschnitt durch Extrapolieren der konditionellen Löslichkeitskonstanten auf $I = 0$ sowohl mittels SIT- als auch mittels Pitzer-Modellierungsrechnungen abgeleitet.^{62,65,101}

Tabelle 7: In der vorliegenden Arbeit (v.A.) und in Yalçıntaş et al. (2016) ermittelte aquatische Technetium-Spezies und Gleichgewichtskonstanten.

Chemische Reaktion	SIT $\log^* K^\circ$	Pitzer $\log^* K^\circ$	Quelle
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 0,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$	$-(8,8 \pm 0,5)$	$-(8,8 \pm 0,5)$	46
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + \frac{2}{3}\text{H}^+ \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+} + \frac{2,8}{3}\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-(1,5 \pm 0,2)$	$-(1,5 \pm 0,1)$	46
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 3\text{Mg}^{2+} + 3,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Mg}_3[\text{TcO}(\text{OH})_5]^{3+} + 3\text{H}^+$	$-(40,6 \pm 0,5)$	$-(40,3 \pm 0,5)$	46
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 3\text{Ca}^{2+} + 3,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}_3[\text{TcO}(\text{OH})_5]^{3+} + 3\text{H}^+$	$-(41,5 \pm 0,3)$	$-(41,7 \pm 0,2)$	46
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 1,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	$-(19,27 \pm 0,06)$	$-(19,32 \pm 0,10)$	46
	$-(19,0 \pm 0,2)$	$-(19,0 \pm 0,2)$	v.A.

Tabelle 8: In der vorliegenden Arbeit (v.A.) und in Yalçıntaş et al. (2016) ermittelte SIT- und Pitzer-Parameter.

c	a	Pitzer			C^Φ	SIT	Quelle
		$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$		$\epsilon(i,j)$	
$\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+}$	Cl^-	-0,3681	2,697	0	0,0063	$-(0,41 \pm 0,05)$	46
Na^+	$\text{TcO}(\text{OH})_3^-$	-0,0087	0,3	0	0,035	$(0,09 \pm 0,02)$	46
Ca^{2+}	$\text{TcO}(\text{OH})_3^-$	0,3	1,7	0	0	0,15	46
K^+	$\text{TcO}(\text{OH})_3^-$	0,2317	0,3	0	0	$(0,17 \pm 0,05)$	v.A.
$\text{Ca}_3[\text{TcO}(\text{OH})_5]^{3+}$	Cl^-	-0,074	4,3	0	0,015	$-(0,37 \pm 0,1)$	46
$\text{Mg}_3[\text{TcO}(\text{OH})_5]^{3+}$	Cl^-	-0,074	4,3	0	0,015	$-(0,37 \pm 0,1)$	46

3.1.5 Thermodynamisches Modell und Aktivitätskoeffizienten für $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ in KCl-Systemen

Der mit einer Steigung von +1 ($\log[\text{Tc}(\text{IV})]$ vs. pH_m) beobachtete Anstieg der Löslichkeit in alkalischen KCl-Systemen stimmt mit einer Auflösung der Tc(IV)-Festphase gemäß der chemischen Gleichgewichtsreaktion



überein. Die zugehörigen Gleichungen für die Berechnung von $\log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-}$ und $\log^* K^{\circ}_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-}$ sind dabei

$$\log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-} = \log[\text{TcO}(\text{OH})_3^-] - \text{pH}_m \quad 3.1-2$$

$$\log^* K^{\circ}_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-} = \log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-} + \log \gamma_{\text{TcO}(\text{OH})_3^-} + \log \gamma_{\text{H}^+} - 1,4 \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad 3.1-3.$$

Die konditionelle Löslichkeitskonstante $\log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-}$ wurde gemäß Gleichung 3.1-3 auf der Grundlage der experimentellen Löslichkeitsdaten bestimmt, die in der vorliegenden Arbeit in 0,1 M, 0,5 M, 3,0 M und 4,0 M KCl-Lösungen erhalten wurden. In den folgenden Abschnitten werden SIT- und Pitzer-Ansätze verwendet, um das thermodynamische Modell für $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ in KCl-Systemen zu entwickeln.

3.1.5.1 SIT-Modellierung

Der Ansatz der Specific Ion Interaction Theory basiert auf dem erweiterten Debye-Hückel-Gesetz und wird in der NEA-TDB bis zu einer Ionenstärke von $I_m \leq 3,5$ m empfohlen.³² Der Aktivitätskoeffizient eines Ions j wird dabei gemäß Gleichung 3.1-4 definiert.

$$\log \gamma_j = -z_j^2 D + \sum_k \varepsilon(j,k) m_k \quad 3.1-4$$

Aus den Gleichungen 3.1-3 und 3.1-4 lassen sich die Werte für $\log^* K_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3}^o$ und $\Delta\varepsilon$ durch lineare Regression von $(\log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3} - 2D - 1,4\log a_{\text{H}_2\text{O}})$ vs. $[\text{KCl}]$, wie in Gleichung 3.1-5 beschrieben, berechnen und, wie in Abbildung 8 gezeigt, auftragen.

$$\log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3} - 2D - 1,4\log a_{\text{H}_2\text{O}} = \log^* K_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3}^o - \Delta\varepsilon \cdot [\text{KCl}] \quad 3.1-5$$

mit

$$\Delta\varepsilon = [\varepsilon(\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{K}^+) + \varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)] \quad 3.1-6$$

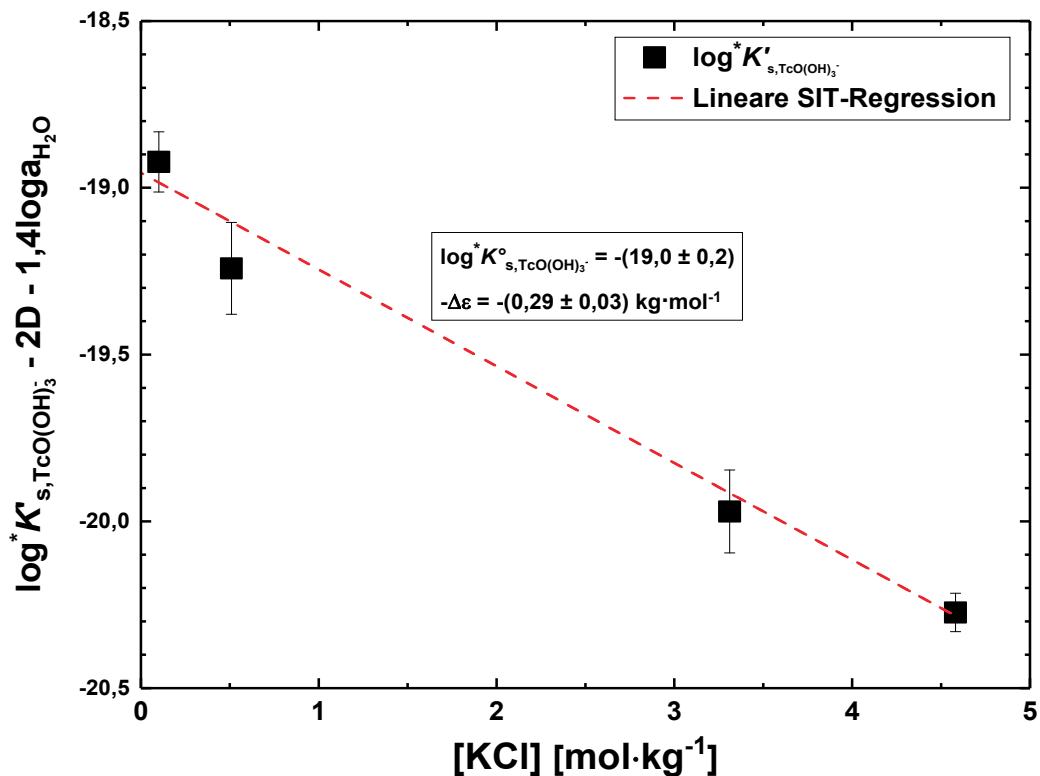


Abbildung 8: SIT-Plot für die Löslichkeitsreaktion $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 1,4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$ in verdünnten bis konzentrierten KCl-Lösungen unter Berücksichtigung der konditionellen $\log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3}$.

Der durch lineare SIT-Regression der experimentellen Daten (gestrichelte Linie) erhaltene Schnittpunkt mit der Ordinate entspricht $\log^* K^o$ und ergibt einen gerundeten

Wert von $\log^* K_{s, \text{TcO}(\text{OH})_3^-}^{\circ} = -(19,0 \pm 0,2)$. Dieser Wert stimmt, innerhalb der Ungenauigkeit, mit dem $\log^* K_{s, \text{TcO}(\text{OH})_3^-}^{\circ}$ von Yalçintaş et al. (2016) von $-(19,27 \pm 0,06)$ überein.⁴⁶ Die zugehörige Steigung der linearen SIT-Regression entspricht $-\varepsilon = -\varepsilon(\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{K}^+) - \varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ und ergibt $\varepsilon(\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{K}^+) = (0,17 \pm 0,08) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = (0,12 \pm 0,01) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.³⁴ Dieser Wert deckt sich nur mäßig mit dem für $\varepsilon(\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{Na}^+) = (0,09 \pm 0,02) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegebenen SIT-Ionenwechselwirkungskoeffizienten. Es sollte beachtet werden, dass sowohl KCl- als auch NaCl-Systeme für die chemische Reaktion 3.1-5 einen großen und positiven $\Delta\varepsilon$ -Wert ($(0,29 \pm 0,03)$ für KCl aus der vorliegenden Arbeit und $(0,21 \pm 0,02)$ für NaCl gemäß Yalçintaş et al. (2016)) aufweisen, was mit einer Abnahme von $\log^* K_{s, \text{TcO}(\text{OH})_3^-}^{\circ}$ mit zunehmender Ionenstärke korreliert.⁴⁶

3.1.5.2 Pitzer-Modellierung

Das Pitzer-Modell ist ein Gleichungssystem, das es erlaubt, die Wechselwirkungen von Ionen in gemischten Elektrolyten bis hin zu sehr hohen Ionenstärken zu berechnen.^{62,69,70} Die experimentellen $\log^* K'_{s, \text{TcO}(\text{OH})_3^-}$ -Werte wurden gemäß Gleichung 3.1-3 und unter Verwendung des Pitzer-Formalismus für die Berechnung von $\gamma_{\text{TcO}(\text{OH})_3^-}$ und γ_{H^+} berechnet. Die Aktivität von Wasser $a_{\text{H}_2\text{O}}$ und $\log \gamma_{\text{H}^+}$ wurden unter Verwendung der in Harvie et al. (1984) publizierten Pitzer-Parameter berechnet.⁷⁰ Es wurde eine Reihe von Vereinfachungen und Annahmen getroffen, um der begrenzten Anzahl experimenteller Daten (nur vier Werte für $\log^* K'_{s, \text{TcO}(\text{OH})_3^-}$) Rechnung zu tragen und eine Überparametrisierung des Systems zu vermeiden. Daher wurden der binäre Parameter $\beta^{(2)}$, C^{Φ} und die Mischungsparameter $\theta(\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{Cl}^-)$ und $\Psi(\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{K}^+, \text{Cl}^-)$ gleich Null gesetzt. Der binäre Parameter $\beta^{(1)}$ wurde basierend auf Ladungsanalogien, die in Grenthe et al. (1997) veröffentlicht wurden, auf

0,3 kg·mol⁻¹ gesetzt.¹⁰² Die $\log^* K_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-}^\circ$ und $\beta_{\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{K}^+}^{(0)}$ wurden durch Differenzminimierung zwischen experimentellem und berechnetem $\log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-}$ in 0,1 M, 0,5 M, 3,0 M und 4,0 M KCl-Systemen berechnet und sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: In der vorliegenden Arbeit für KCl-Systeme mittels Pitzer berechnete Gleichgewichtskonstante sowie Pitzer-Parameter.

C	a	$\log^* K^\circ$	$\beta^{(0)}$ [kg·mol ⁻¹]	$\beta^{(1)}$ [kg·mol ⁻¹]	$\beta^{(2)}$ [kg·mol ⁻¹]	C ^ϕ
K ⁺	TcO(OH) ₃ ⁻	-(19,0 ± 0,2)	0,2317	0,3	0	0

Die mittels SIT und Pitzer bestimmten Werte von $\log^* K_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-}^\circ$ stimmen ausgezeichnet miteinander überein. Der aus dem Pitzer-Fit resultierende Wert von $\beta_{\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{K}^+}^{(0)}$ stimmt ebenfalls sehr gut mit dem durch Grenthe et al. (1997) bestimmten Schätzwert überein, der gemäß

$$\beta^{(0)} = 0,035 + \varepsilon(\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{K}^+) \frac{\ln 10}{2} = 0,23 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 3.1-7$$

berechnet werden kann.¹⁰² Diese starke Ähnlichkeit ist ebenfalls deutlich in Abbildung 9 zu sehen, die die experimentellen und berechneten $\log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-}$ unter Verwendung von SIT- und Pitzer-Modellen zeigt.

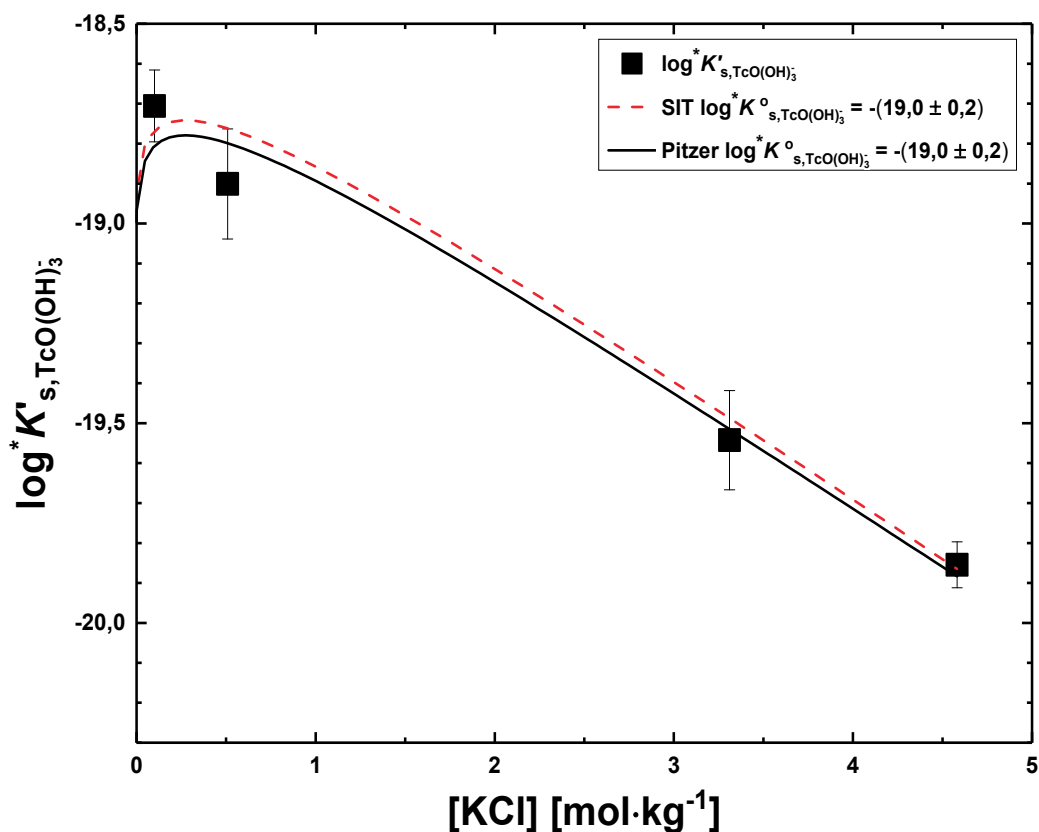


Abbildung 9: Konditionelle Gleichgewichtskonstanten $\log^* K'_{s, \text{TcO}(\text{OH})_3}$ als Funktion der $[\text{KCl}]$. Experimentelle Werte (Symbole) und berechneter Fit basierend auf dem Pitzer- (durchgezogene Linie) und dem SIT-Ansatz (gestrichelte Linie).

Abbildung 10 zeigt einen Vergleich der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen experimentellen Löslichkeitsdaten in 0,1 M, 0,5 M, 3,0 M und 4,0 M KCl-Systemen und der berechneten Löslichkeitskurven unter Verwendung der in Tabelle 7 und Tabelle 8 zusammengefassten thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten für das System $\text{Tc}^{4+}\text{-K}^+\text{-H}^+\text{-Cl}^-\text{-OH}^-\text{-H}_2\text{O}(\text{l})$. Die Übereinstimmung zwischen thermodynamischen Rechnungen (SIT und Pitzer) und der experimentell bestimmten Löslichkeit von Tc(IV) in KCl-Lösungen ist in allen pH-Bereichen sehr gut.

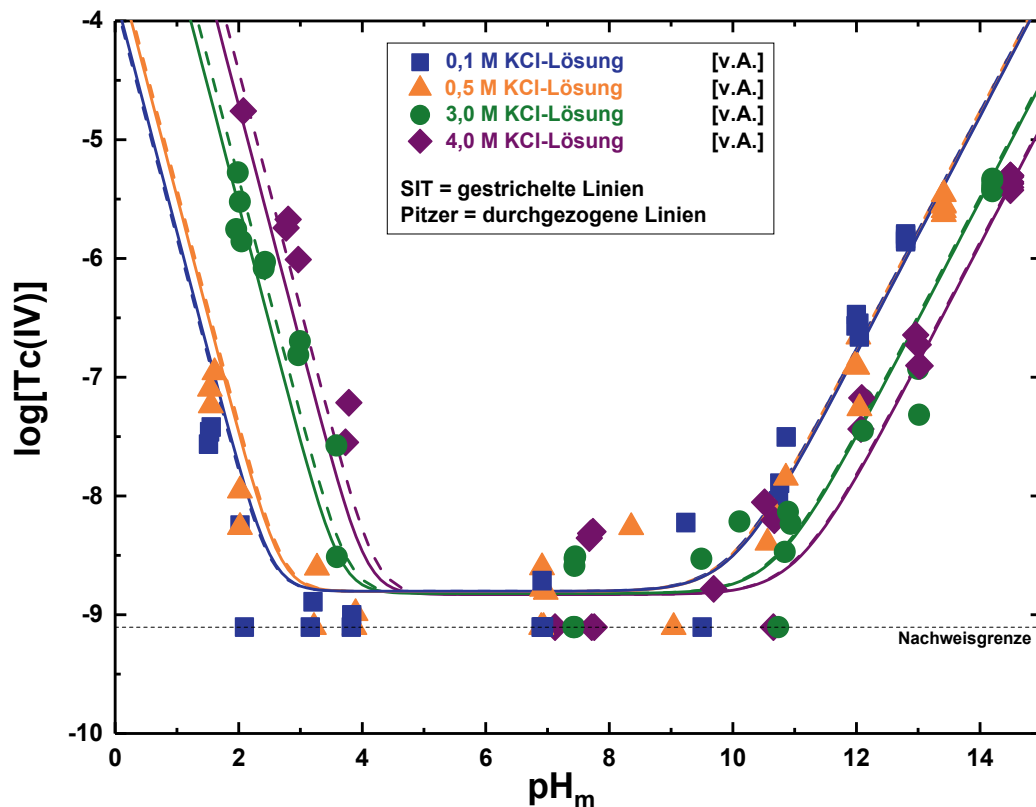


Abbildung 10: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten KCl-Lösungen (Symbole) und berechnete Löslichkeitskurven unter Verwendung der thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten (Pitzer: durchgezogene Linie, SIT: gestrichelte Linie), entsprechend Tabelle 7 und Tabelle 8.

3.1.6 Löslichkeitsstudien in endlagertypischen Vergleichslösungen

Fünf unabhängige Löslichkeitsproben wurden gemäß den in Tabelle 4 aufgeführten Bedingungen und Zusammensetzungen (NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂) unter Zugabe von je 1-2 mg TcO₂·0,6H₂O(am) im Untersättigungsansatz hergestellt.^{5,7,8,78} Die für diese endlagertypischen Vergleichslösungen erhaltenen experimentellen Löslichkeitsdaten sind in Abbildung 11 zusammen mit den entsprechenden Löslichkeitskurven dargestellt. Diese Proben dienen der Validierung der in der vorliegenden Arbeit und

in Yalçıntaş et. al (2016) gewonnenen thermodynamischen Daten und Aktivitätsmodelle unter endlagerrelevanten Bedingungen und Zusammensetzungen. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung der thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten (Pitzer), die in Tabelle 7 und Tabelle 8 zusammengefasst sind. Zur Berechnung der Löslichkeitskurven wurde der ungewichtete Mittelwert der $\log^* K_{s, \text{TcO}(\text{OH})_3^-}$ -Werte, die in der vorliegenden Arbeit und in Yalçıntaş et al. (2016) bestimmt wurden, verwendet. Die Aktivität von Wasser ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) wurde unter Verwendung des Pitzer-Mayorga-Modells berechnet. Die Werte für $\log \gamma_{\text{H}^+}$, $\log \gamma_{\text{Mg}^{2+}}$ und $\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ wurden unter Verwendung der in Harvie et al. (1984) angegebenen Pitzer-Parameter bestimmt.^{70,103,104} Für die thermodynamische Berechnung dieser Systeme wurde eine Microsoft Excel[®]-Datei geschrieben, die die ursprünglichen Pitzer-Gleichungen enthält. Die damit berechneten Werte wurden anschließend mithilfe von Rechnungen unter Verwendung des Codes Geochemist's Workbench[®] überprüft.^{62,103,104}

Die Löslichkeit von Tc(IV) in künstlichem Zementporenwasser zeigt die höchste Tc-Konzentration aller ausgewerteten Systeme ($\sim 10^{-5,7}$ M). Dies wird hauptsächlich durch das Vorherrschen der anionischen Hydrolyse-Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ in der Lösung bedingt. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Löslichkeitsdaten überein, die in der vorliegenden Arbeit und in Yalçıntaş et al. (2016) in verdünnten KCl- und NaCl-Systemen ermittelt wurden. Die zwei LLW / ILW Zementporenwasser sind repräsentativ für NaCl-dominierte Salzsysteme und wie in Abbildung 11 zu sehen, zeigen sich bei beiden Zementporenwasserzusammensetzungen doch sehr ähnliche Tc-Konzentrationen in Lösung ($10^{-6,5}$ - 10^{-7} M). Wie bereits sowohl in reinen KCl-Lösung als auch in reinen NaCl-Lösungen beobachtet wurde, folgen die beiden Zementporenwasserzusammensetzungen ($I_m \approx 5,2$ - $6,3$ m) dem Trend abnehmender Löslichkeit mit steigender Salzkonzentration. Dies wird besonders gut ersichtlich, wenn diese mit der experimentell ermittelten Löslichkeit von Tc(IV) in ACW ($I_m \approx 0,3$ m)

verglichen wird. Die Löslichkeit von Tc(IV) im Grundwasser des kristallinen Gesteins des kanadischen Schilds (SR-270 mit 0,303 M KCl + 2,065 M NaCl + 0,32 M MgCl₂ + 0,756 M CaCl₂) und die GWB simulierte WIPP-Salzlauge (0,414 M KCl + 2,723 M NaCl + 0,903 M MgCl₂) stimmen zudem gut mit der im pH-neutralen / schwach alkalischen Bereich erwarteten, sehr niedrigen Löslichkeit für Tc(IV) ($10^{-7} \text{ M} \leq [\text{Tc(IV)}] \leq 10^{-9} \text{ M}$) überein.

Die experimentellen Löslichkeitsdaten, die für diese endlagertypischen Vergleichslösungen bestimmt wurden, decken sich mit den Löslichkeitsberechnungen, die unter Verwendung der chemischen und thermodynamischen Modelle sowie Aktivitätskoeffizienten der vorliegenden Arbeit und aus Yalçintaş et al. (2016) durchgeführt wurden.⁴⁶

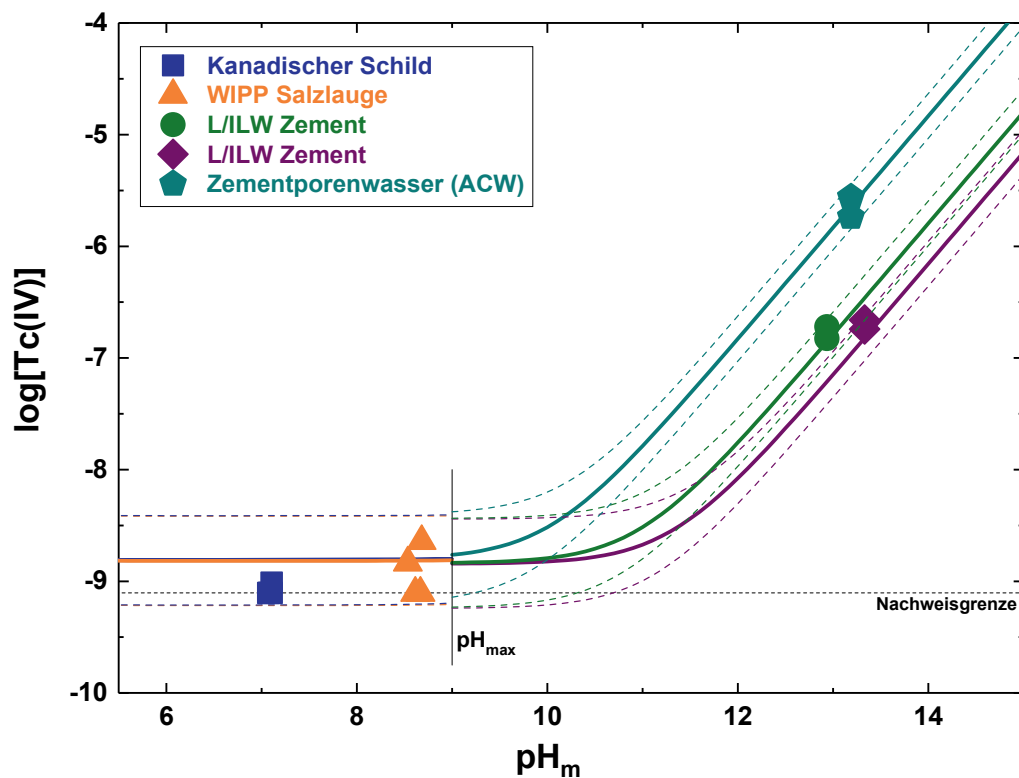


Abbildung 11: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in endlagertypischen Vergleichslösungen (Symbole) und mithilfe des Pitzer-Modells berechnete Löslichkeitskurven (durchgezogene Linien), unter Verwendung der in Tabelle 7 und Tabelle 8 zusammengefassten thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten. Gestrichelte Linien entsprechen den Unsicherheiten der Löslichkeitsberechnungen.

Ein Schlüsselergebnis der vorliegenden Studie ist die experimentelle Validierung der Anwendbarkeit thermodynamischer Daten, die für vereinfachte Systeme berechnet wurden, auf komplexere Systeme. Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Daten, kombiniert mit in der Literatur bereits verfügbaren Werten, ermöglichen zuverlässige Quelltermabschätzungen für die Löslichkeit von Technetium unter endlagerrelevanten Bedingungen. Dies gilt dabei sowohl in verdünnten als auch konzentrierten Salzlösungen, wie sie bspw. in Steinsalzlagerstätten im Falle von Wasserzutritt erwartet werden.

3.2 Ergebnisse und Diskussion der Löslichkeitsstudien in NaHCO_3 - Na_2CO_3 -Systemen

3.2.1 Technetium-Redoxspeziation in NaHCO_3 - Na_2CO_3 -Systemen

Für ausgewählte Löslichkeitsproben wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion durchgeführt, um die Redoxspeziation von Technetium in der aquatischen Phase carbonathaltiger Lösungen nach Erreichen des Gleichgewichts zu bestimmen. Die Ergebnisse der Flüssig-Flüssig-Extraktion sind in Tabelle 10 als prozentualer Anteil an Tc(IV) in der überstehenden Lösung aufgelistet.

Tabelle 10: Prozentualer Anteil an tetravalentem Tc in der wässrigen Phase ausgewählter Proben mit $\text{pH}_m \leq 10$ nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit TPPC. (Unsicherheiten: $\text{pH}_m \pm 0,05$, Flüssig-Flüssig-Extraktion $\pm 10\%$).

C_{tot} [mol·L ⁻¹]	I [mol·L ⁻¹]	pH_m	Tc(IV) [%]
0,01	5,0	9,6	99
0,05	5,0	9,4	94
0,1	5,0	9,5	99
0,5	5,0	9,8	95
0,05	0,5	9,3	93
0,1	0,3	9,1	99
	0,5	9,4	96
	1,28	9,3	97
	3,28	9,4	98

In Kombination mit den in Tabelle 11 zusammengefassten E_h -Messungen bestätigt die Flüssig-Flüssig-Extraktion das Vorherrschen von tetravalentem Technetium in allen untersuchten Proben mit $\text{pH}_m \leq 10$. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion hyperalkalischer Proben ergab keine schlüssigen Ergebnisse. So führten für einzelne Proben durchgeführte Wiederholungsextraktionen zu sehr stark variierenden Werten für das

Tc(VII) / Tc(IV)-Verhältnis. Es ist jedoch zu beachten, dass auch die unter hyperalkalischen Bedingungen gemessenen E_h -Werte reduzierende Bedingungen in allen gemessenen Proben bestätigten (siehe Tabelle 11), unter denen aus thermodynamischer Sicht die Bildung von Tc(VII) oder anderen nicht-tetravalenten Redoxzuständen nicht erwartet wird. Angesichts der mitunter erhöhten [Tc] in einigen der Proben (10^{-5} - 10^{-6} M), die mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion nicht eindeutig charakterisiert werden konnten, und der sehr hohen Empfindlichkeit der ACT-Beamline für die Messung von Tc, konnte die Oxidationsstufe von Tc in der wässrigen Phase ausgewählter Löslichkeitsproben unter hyperalkalischen pH-Bedingungen mittels XANES weiter untersucht werden (siehe Abschnitt 3.2.3).

Tabelle 11: E_h -Werte der carbonatfreien Stammlösung (Reduktionsmittel: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) und ausgewählter hyperalkalischer Proben (Reduktionsmittel: SnCl_2). (Unsicherheiten: $E_h \pm 50$ mV).

$[\text{CO}_3^{2-}]$ [mol·L ⁻¹]	Reduktionsmittel	[OH ⁻]	E_h [mV]	(pe + pH _m)
Tc(IV) Stammlösung	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	0,03	-488	4,4
0,1	SnCl_2	0,01	-538	2,6
	SnCl_2	0,03	-528	3,2
	SnCl_2	0,1	-548	3,3
	SnCl_2	0,3	-563	3,5
	SnCl_2	0,6	-568	3,7
0,5	SnCl_2	0,01	-423	4,3
	SnCl_2	0,1	-488	4,2
1,0	SnCl_2	0,01	-468	3,6
	SnCl_2	0,03	-523	3,1
	SnCl_2	0,1	-478	4,3
	SnCl_2	0,3	-528	4,0
	SnCl_2	0,6	-563	3,7

3.2.2 Festphasencharakterisierung in NaHCO_3 - Na_2CO_3 -Systemen

3.2.2.1 Röntgendiffraktometrie

Die für die Tc(IV)-Festphase in (i) $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ mit $I = 0,5$, (ii) $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ mit $I = 5,0 \text{ M}$, (iii) $C_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$ mit $I = 5,0 \text{ M}$ und (iv) $C_{\text{tot}} = 1,0 \text{ M}$ mit $[\text{OH}^-] = 0,6 \text{ M}$ gemessenen Röntgendiffraktogramme (siehe Abbildung 12) weisen sehr breite und schwache Reflexe auf, die sowohl den in Abschnitt 3.1.2.1 der vorliegenden Arbeit in KCl-Lösungen gemessenen, als auch den in Yalçintaş et al. (2016) in verdünnten bis konzentrierten NaCl-Lösungen gemessenen Röntgendiffraktogrammen entsprechen und somit auf die röntgenamorphe $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festphase hindeuten.⁴⁶ Die bei erhöhter Ionenstärke $I = 5,0 \text{ M}$ bzw. in $C_{\text{tot}} = 1,0 \text{ M}$ äquilibrierten Festphasen weisen einzelne scharfe Reflexe auf, die jedoch eindeutig NaCl (PDF 05-0628) bzw. Na_2CO_3 (PDF 18-1208) zugewiesen werden können und darauf hinweisen, dass die bei der Probenpräparation durchgeführten Waschschrte nicht ausreichend waren, um die Hintergrundelektrolyte vor den Messungen vollständig zu entfernen. Es sollte beachtet werden, dass auch diese Proben ansonsten die gleichen Charakteristika aufweisen, die auch in der verdünnten Probe ($C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ mit $I = 0,5$) beobachtet wurden und somit auf $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als alleinig vorliegende Tc-Festphase hindeuten. Die zusätzlichen Reflexe, die bei $2\theta = 28,6^\circ$ und bei $2\theta = 30,3^\circ$ sichtbar sind, entsprechen NaCl und werden durch den instrumentellen Untergrund (Cu- K_β -Strahlung der Röntgenquelle und W- $L_{\alpha 1}$ -Strahlung durch das Wolframfilament (Kathode)) verursacht.

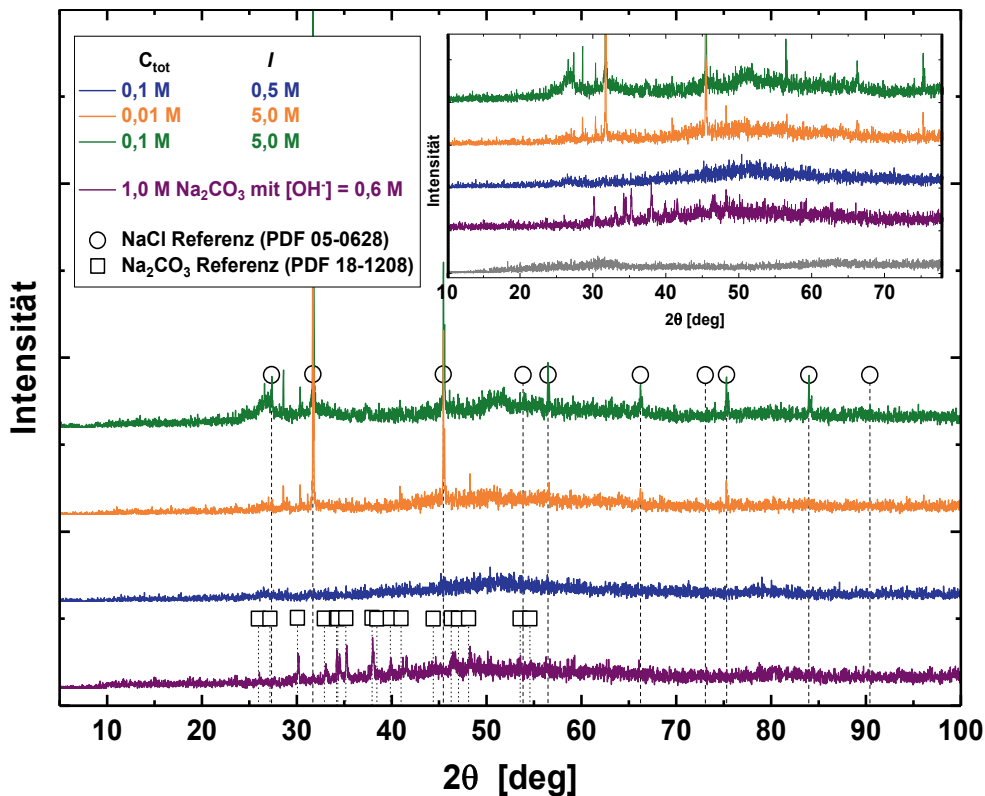


Abbildung 12: Röntgendiffraktogramme, der mit (i) $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ mit $I = 0,5$, (ii) $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ mit $I = 5,0 \text{ M}$, (iii) $C_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$ mit $I = 5,0 \text{ M}$ und (iv) $C_{\text{tot}} = 1,0 \text{ M}$ mit $[\text{OH}^-] = 0,6 \text{ M}$ kontaktierten Tc(IV)-Festphasen. Das Inlay stellt eine Vergrößerung des röntgenamorphen Untergrundes dar. Zum Vergleich wurde erneut das Röntgendiffraktogramm von Yalçintaş et al. (2016) für $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als graues Spektrum hinzugefügt.⁴⁶

3.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie - Energiedispersive Röntgenspektroskopie

In Übereinstimmung mit den durch XRD erhaltenen Befunden zeigen die REM-Bilder aller gemessenen Proben die alleinige Anwesenheit von amorphen Tc-Aggregaten (siehe Abbildung 13). Vier verschiedene feste Phasen, die in den Abbildungen mit „A“, „B“, „C“ und „D“ markiert sind, konnten identifiziert werden. In Einklang mit den Diffraktogrammen der Festphasen, die in Lösungen mit $C_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$ mit $I = 5,0 \text{ M}$ und $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ mit $I = 5,0 \text{ M}$ äquilibriert wurden, identifiziert die EDX-Analyse die kristalline Struktur „A“ als NaCl. In der mit einer

Lösung mit $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \text{ M}$ und $[\text{OH}^-] = 0,6 \text{ M}$ kontaktierten Probe kann die trichter- / blütenähnliche Struktur „B“ als Na_2CO_3 identifiziert werden. Die nadelartige Struktur „C“ entspricht einer zinnhaltigen Verbindung (wahrscheinlich $\text{SnO}(\text{s})$ oder $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{s})$), während Technetium die Hauptkomponente der amorphen Aggregate „D“ ist.⁹⁸ Die Teilchengröße der amorphen Tc-Aggregate liegt im Bereich von 35-60 nm.

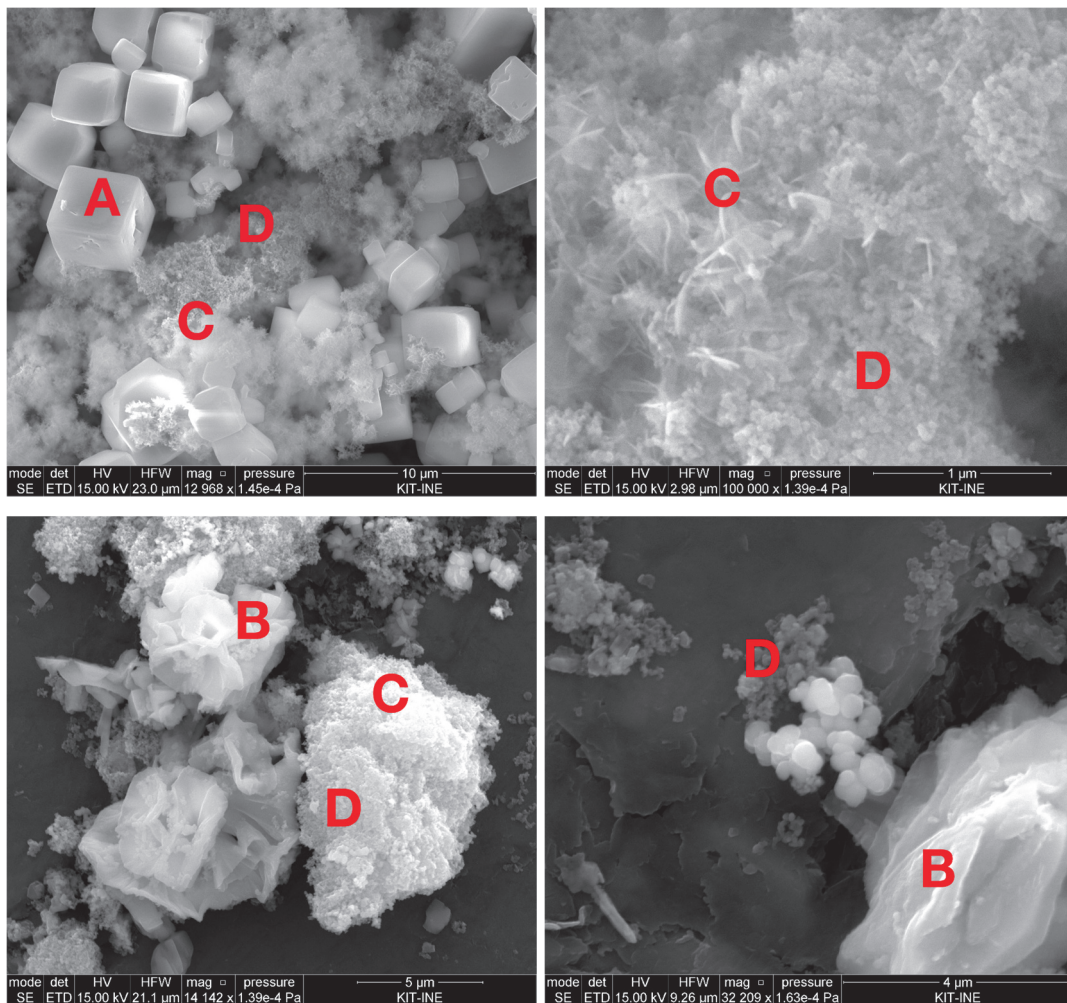


Abbildung 13: REM-Aufnahmen ausgewählter Tc(IV)-Löslichkeitsproben mit $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ ($I = 5,0 \text{ M}$) bei $\text{pH}_m = 9,5$ (oben) und $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \text{ M}$ mit $[\text{OH}^-] = 0,6 \text{ M}$ (unten).

3.2.2.3 Optische Emissionsspektroskopie

In guter Übereinstimmung mit den XRD- und REM-EDX-Ergebnissen bestätigt die quantitative chemische Analyse (Kombination aus ICP-OES und LSC) die Abwesenheit von Natrium in der Tc-Festphase (Na:Tc-Verhältnis $\leq 0,1$) bzw. das Vorliegen binärer Tc(IV)-Phasen in den Proben ohne NaCl- oder Na₂CO₃-Sekundärphasen.

3.2.2.4 Differenz-Thermoanalyse

Mithilfe der thermogravimetrischen Analyse (TG-DTA) wurde ein Hydratisierungsgrad von $x = (0,5 \pm 0,1)$ bestimmt. Dieser Befund stimmt gut mit der Zahl der Hydratwasser überein, die in Yalçıntaş et al. (2016) für TcO₂·xH₂O(am) in NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Lösungen (mit einer ähnlichen Äquilibrierungszeit) als $x = (0,6 \pm 0,3)$ bestimmt wurde.⁴⁶ In den nachfolgenden Diskussionen wird deshalb TcO₂·0,6H₂O(am) als die Festphase zugrunde gelegt, die das Löslichkeitsverhalten über den gesamten untersuchten pH-Bereich bestimmt.

3.2.3 XANES- und EXAFS-Messungen in NaHCO₃-Na₂CO₃-Systemen

Es wurden insgesamt 6 Proben mit XANES gemessen. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 14 für

- (i) die ursprüngliche Tc(VII)-Stammlösung, die zur elektrochemischen Reduktion von Tc(IV) verwendet wurde,
- (ii) die elektrochemisch reduzierte Tc(IV)-Festphase TcO₂·0,6H₂O(am),
- (iii) die zugehörige, überstehende, carbonatfreie Tc(IV)-Lösung bei pH_m $\approx 12,5$ ([Tc] $\approx 3,8 \cdot 10^{-5}$ M),
- (iv) die überstehende Lösung der Probe, die in 1,0 M Na₂CO₃ mit 0,6 M NaOH ([Tc] $\approx 1,2 \cdot 10^{-5}$ M) äquilibriert wurde,

- (v) die überstehende Lösung der in 0,1 M Na_2CO_3 ($I = 5,0$ M) bei $\text{pH}_m = 9,5$ ($[\text{Tc}] \approx 1,5 \cdot 10^{-6}$ M) äquilibrierten Probe und
- (vi) die Festphase, die mit 1,0 M Na_2CO_3 mit 0,1 M NaOH ($[\text{Tc}] \approx 1,0 \cdot 10^{-5}$ M) kontaktiert wurde, dargestellt.

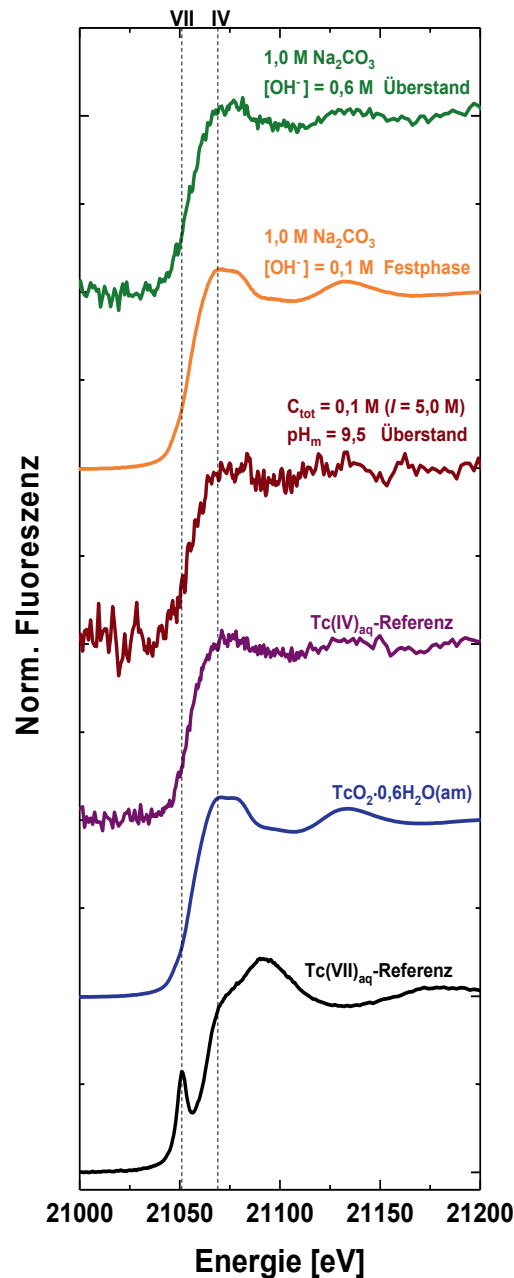


Abbildung 14: Tc-K-Kanten-XANES-Spektren der Tc(VII)_{aq}-Referenz, der ursprünglichen Tc(IV)-Festphase (TcO₂·0,6H₂O(am)), der Tc(IV)_{aq}-Referenz und ausgewählter carbonathaltiger Löslichkeitsproben.

Die Form der einzelnen XANES-Spektren und die Energieposition der jeweiligen Wendepunkte beweisen eindeutig die alleinige Anwesenheit von Tc(IV) im Rahmen der Nachweisgrenze der Methode ($< 10\%$ des Stoffmengenanteils) in allen untersuchten Proben. Diese Ergebnisse stimmen mit dem alleinigen Vorliegen von Tc(IV) überein, das in Übereinstimmung mit den sehr reduzierenden ($p_e + pH_m$)-Werten erwartet wird, die durch Sn(II) eingestellt wurden. Die aufgrund der un schlüssigen Ergebnisse der Flüssig-Flüssig-Extraktion offene Frage nach der Redoxspeziation von Tc kann somit mithilfe der XANES-Messungen auch für hyperalkalische Proben ($pH_m \geq 10$) eindeutig beantwortet werden. Das Fehlen einer Vorkantenresonanz (Signatur des $1s \rightarrow 4d$ Übergangs), der für Tc(V) und Tc(VII) charakteristisch wäre, erlaubt es, das Vorhandensein von Tc(V) oder Tc(VII) in den untersuchten Proben auszuschließen.^{41,105,106} Die Anwesenheit von Tc(I) kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Kantenposition um 2 eV zu niedrigeren Energien, im Vergleich zu Tc(IV), verschoben sein müsste.⁴¹ Dies ist in den untersuchten Proben eindeutig nicht der Fall. Schlüssige XANES-Referenzspektren für Tc(III) fehlen bisher in der Literatur. Die Bildung dieser Tc-Oxidationsstufe wurde bisher jedoch lediglich unter stark sauren Bedingungen oder in Gegenwart von Chelatbildnern (EDTA, DMSA usw.) beschrieben und kann daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit außer Acht gelassen werden.^{43,44}

In Abbildung 15 sind die k^2 -gewichteten EXAFS-Spektren und die zugehörigen Fourier-Transformationen (FT) der Tc(IV)-Festphasen, äquilibriert in $[CO_3^{2-}] = 0,1$ M ($I = 5,0$ M) bei $pH_m = 9,5$ (oben) und in $[CO_3^{2-}] = 1,0$ M mit $0,6$ M NaOH (unten), dargestellt.

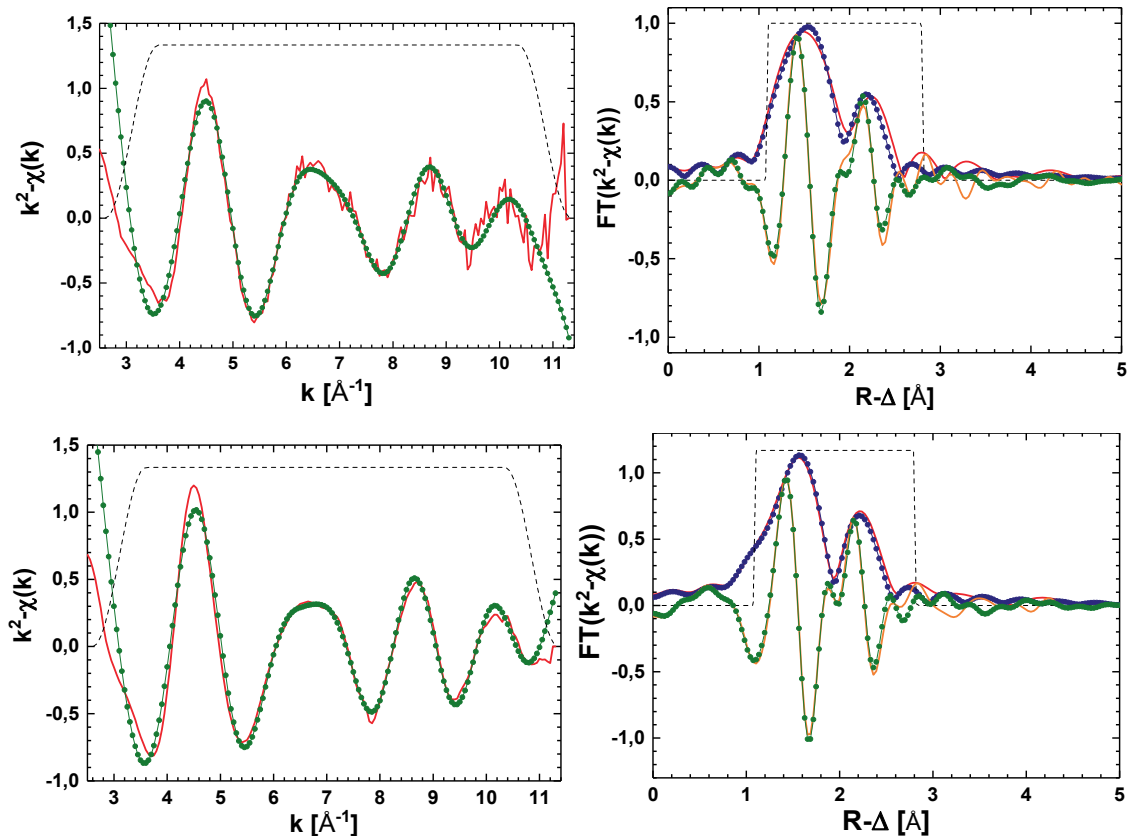


Abbildung 15: k^2 -gewichtete EXAFS-Spektren und zugehörige Fourier-Transformationen der Festphase der in $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 \text{ M}$ ($I = 5,0 \text{ M}$) bei $\text{pH}_m = 9,5$ äquilibrierten Probe (oben) und der Festphase der in $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \text{ M}$ mit $0,6 \text{ M NaOH}$ äquilibrierten Probe (unten). Die experimentellen Daten sind als rote und orangefarbene durchgezogene Linien dargestellt. Fits sind als grüne und blaue Linien mit Kreisen dargestellt. Gestrichelte Linien entsprechen den FT-Fenstern, die in der EXAFS-Anpassung verwendet wurden.

EXAFS-Berechnungen beider Proben zeigen eine O-Schale bei $2,1 \text{ \AA}$ mit einer Koordinationszahl von $6,2$ und einer Tc-Schale bei $2,6 \text{ \AA}$ mit einer Koordinationszahl von $1,3$. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Literaturdaten für $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ überein und bestätigen, dass im Verlauf der Experimente keine Festphasenumwandlung stattgefunden hat (Äquilibrierungszeit ≤ 636 Tage).^{46,47} Außerdem konnten weder Cl^- noch CO_3^{2-} in der Koordinationssphäre von Tc durch die EXAFS-Fits gefunden werden. Diese Ergebnisse bestätigen erneut $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als die löslichkeitskontrollierende Festphase in schwach alkalischen bis hyperalkalischen Carbonatlö-

sungen. Die aus der Auswertung der EXAFS-Daten erhaltenen Strukturparameter sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Strukturparameter, die aus der Auswertung der EXAFS-Daten der Tc(IV)-Festphasen, die in Lösungen mit $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ ($I = 5,0 \text{ M}$) bei $\text{pH}_m = 9,5$ (Probe 1) und in $1,0 \text{ M Na}_2\text{CO}_3 + 0,6 \text{ M NaOH}$ (Probe 2) äquilibriert wurden, erhaltenen wurden. (^a ΔE_0 beider Proben wurden gleichgesetzt. S^2 wurde auf 0,9 gesetzt. Anpassungsfehler: KZ: $\pm 20 \%$, R: $0,01 \text{ \AA}$, σ^2 : ± 10).

Probe	Bindung	Koordinationszahl	R [\AA]	σ^2 [\AA^2]	ΔE_0 [eV]	R-Faktor
1	Tc-O	6,2	2,09	0,0087	2,1 ^a	0,018
	Tc-Tc	1,3	2,58	0,0077		
2	Tc-O	6,2	2,05	0,0087	2,1 ^a	0,013
	Tc-Tc	1,3	2,59	0,0045		

3.2.4 NaHCO_3 - Na_2CO_3 - NaCl -Lösungen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 11,5$

In allen Löslichkeitsproben wurden stark reduzierende Bedingungen ($\text{pe} + \text{pH}_m \approx 2-4$, siehe Tabelle 11 in Abschnitt 3.2.1) gemessen, was auf das alleinige Vorherrschen von Tc(IV) in den untersuchten Carbonatsystemen schließen lässt. In Abbildung 16 sind die experimentell gewonnenen Tc-Löslichkeitsdaten in NaHCO_3 - Na_2CO_3 - NaCl -Lösungen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 11,5$ dargestellt. Zur besseren Lesbarkeit enthalten die Abbildungen nur Daten unter Gleichgewichtsbedingungen (konstante pH- und [Tc]-Messwerte). Es ist zu beachten, dass eine sehr lange Kontaktzeit ($t \geq 275$ Tage) erforderlich war, um in den meisten der untersuchten Löslichkeitsproben ein Gleichgewicht zu erreichen. Die Ergebnisse werden mit Modellrechnungen, bei denen thermodynamische Daten von Yalçintaş et al. (2016) in Kombination mit den thermodynamischen Daten und SIT-Wechselwirkungskoeffizienten für wässrige Tc(IV)-Carbonat-Spezies ($\text{Tc}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{aq})$) und

$\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$) der NEA-TDB sowie aus Alliot et al. (2009) verwendet wurden, verglichen.^{32,46,53}

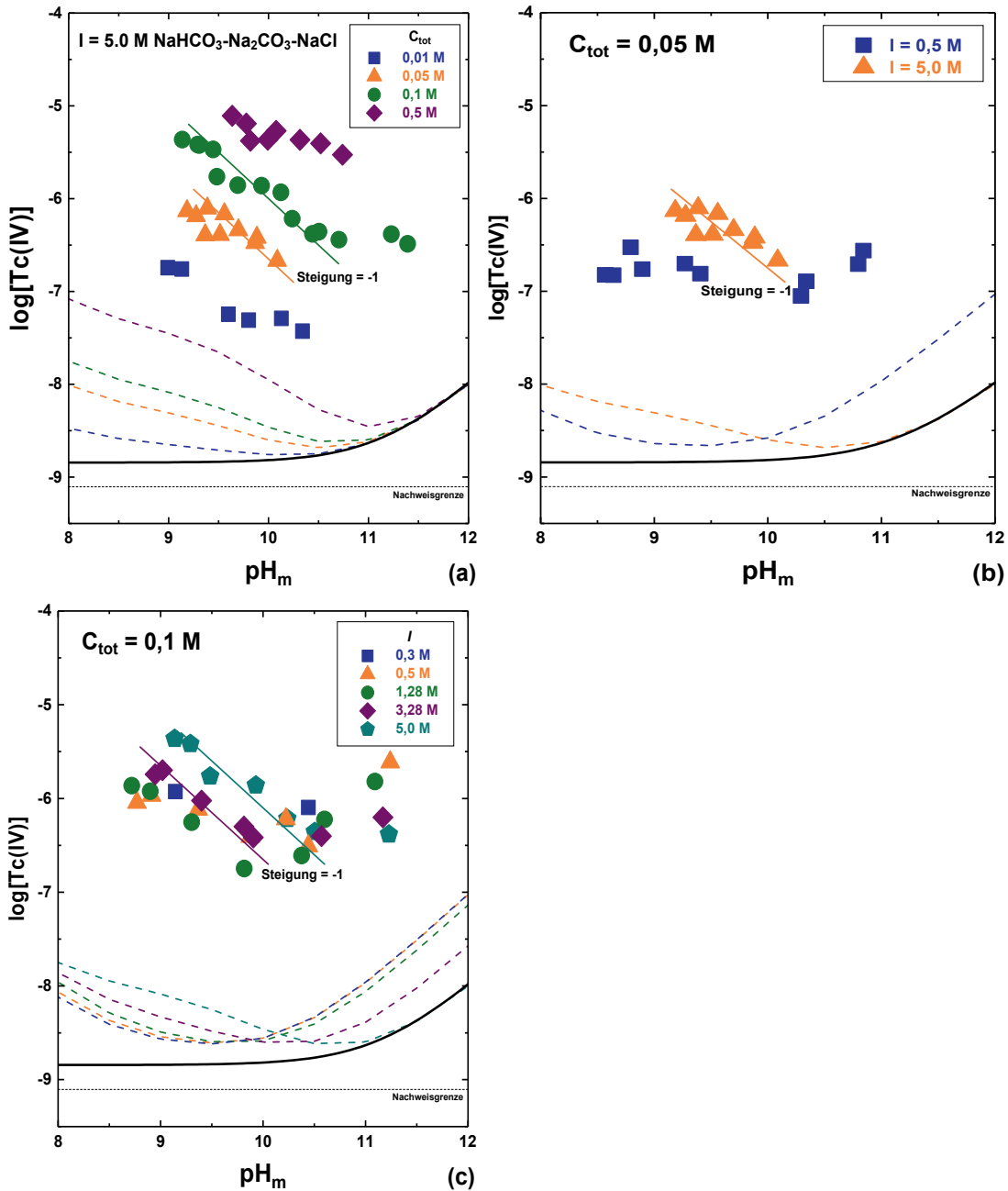


Abbildung 16: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ -Lösungen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 11,5$. Gestrichelte Linien entsprechen der mit SIT berechneten Löslichkeit von Tc(IV) in Gegenwart von Carbonat.^{32,46,53} Die schwarze durchgezogene Linie stellt die Referenz-Tc(IV)-Löslichkeit in 5,0 M NaCl-Lösungen in Abwesenheit von Carbonat dar.⁴⁶ Durchgezogene, farbige Linien dienen lediglich der Veranschaulichung und stellen keine Modellierung dar.

Abbildung 16 zeigt den Einfluss von Carbonat auf die Löslichkeit von Tc(IV) (Erhöhung um bis zu 3,5 \log_{10} -Einheiten) in allen untersuchten Systemen. Schon bei der niedrigsten untersuchten Carbonatkonzentration ($C_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$, Abbildung 16 a) nimmt die Löslichkeit im Vergleich zu carbonatfreien Systemen um 1-2 Größenordnungen (abhängig vom pH-Wert) zu. Für die gleiche C_{tot} hat die Variation der Ionenstärke einen relativ geringen Einfluss auf die Löslichkeit, wie in Abbildung 16 b und c zu sehen ist. Dies weist auf das Vorliegen von niedrig geladenen Technetium-Spezies in der wässrigen Phase hin und stimmt mit dem Vorherrschen der $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ -Spezies überein, die unter Verwendung chemischer und thermodynamischer Modellrechnungen vorhergesagt wurde.³² Es sollte beachten werden, dass für analoge NaHCO_3 - Na_2CO_3 - NaCl -Systeme und pH-Bedingungen Altmaier et al. (2005) in Th(IV)-Lösungen ebenfalls einen sehr starken Einfluss der Ionenstärke auf die Löslichkeit von Hydroxo-Carbonat-Spezies beobachteten.¹⁰⁷ Die thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten, die von letztgenannten Autoren abgeleitet wurden, basierten auf der dominanten Rolle der stark geladenen $\text{ThOH}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ -Spezies, was wiederum auch den starken Einfluss der Ionenstärke auf die Löslichkeit erklärte. Das unterschiedliche chemische Verhalten von Tc(IV) und Th(IV) kann weitgehend auf Unterschiede in der Größe der entsprechenden Kationen zurückgeführt werden ($r_{\text{Tc}^{4+}} = 0,645 \text{ \AA}$ (für KZ = 6) und $r_{\text{Th}^{4+}} = 1,09 \text{ \AA}$ (für KZ = 9)).^{108,109}

Eine Steigungsanalyse ($\log[\text{Tc}]$ vs. pH_m) der in Abbildung 16 gezeigten Löslichkeitsdaten erlaubt die Unterteilung in drei Regionen unterschiedlichen Verhaltens von Technetium in Gegenwart von Carbonat:

Region I: ($\text{pH}_m \lesssim 9$)	Unter schwach alkalischen Bedingungen weist die Löslichkeit von Tc mit einer Steigung ≈ 0 fast pH-unabhängiges Verhalten auf. Diese Beobach-
---	--

tung impliziert, dass kein H^+ in der Gleichgewichtsreaktion ausgetauscht wird, die die Löslichkeit von Tc in diesem pH-Bereich steuert.

Region II:
($9-9,5 \lesssim pH_m \lesssim 10-10,5$) Die Abnahme der Löslichkeit mit einer Steigung ≈ -1 lässt vermuten, dass ein H^+ an der Gleichgewichtsreaktion beteiligt ist.

Region III:
($pH_m \gtrsim 10-10,5$) In diesem pH-Bereich wird eine Erhöhung der Löslichkeit mit steigendem pH-Wert beobachtet. Das Löslichkeitsverhalten deutet auf eine Freisetzung von H^+ hin, wodurch die Löslichkeit von Tc beeinflusst wird. Die Anzahl der verfügbaren experimentellen Punkte in diesem Bereich ist zu gering, um eine definierte Steigung ableiten zu können.

Die in den Regionen I und II beobachteten Trends in der Tc-Löslichkeit ähneln denen, die mit den in der NEA-TDB ausgewählten chemischen und thermodynamischen Modellen für das Tc(IV)-Carbonat-System berechnet wurden. Diese sagen ein Vorliegen der $Tc(OH)_3CO_3^-$ -Spezies in beiden Bereichen voraus. Die Änderung in der Steigung der Löslichkeitsdaten mit zunehmendem pH-Wert trotz identischer aquatischer Tc(IV)-Carbonat-Spezies (Steigung ≈ 0 in Region I \rightarrow Steigung = -1 in Region II) hängt hierbei mit der Änderung der Carbonatspeziation von HCO_3^- zu CO_3^{2-} ($pK'_{a2}(I= 0,5 \text{ M NaCl}, T= 22 \text{ °C}) = 9,67$ und $pK'_{a2}(I= 5,0 \text{ M NaCl}, T= 22 \text{ °C}) = 9,52$) zusammen. Es lässt sich feststellen, dass das in der aktuellen NEA-TDB ausgewählte thermodynamische Modell die gemessenen Konzentrationen von Technetium in Lösung eindeutig unterschätzt. Eine ausführliche Diskussion dieses Sachverhaltes erfolgt in Abschnitt 3.2.7.1.

Das in Region III beobachtete Löslichkeitsverhalten wird durch das in der NEA-TDB ausgewählte thermodynamische Modell nicht vorhergesagt und deutet

möglicherweise auf die Bildung von zusätzlichen, bisher nicht bekannten Tc(IV)-Carbonat-Spezies hin. Die positive Steigung deutet dabei auf eine erhöhte Anzahl an OH-Gruppen in der Koordinationssphäre von Tc hin, wie dies etwa in Komplexen des Typs $\text{Tc}(\text{OH})_{3+m}\text{CO}_3^{(m+1)-}$ mit $m \geq 1$ der Fall wäre.

Die Löslichkeitsdaten in Abbildung 16 a können des Weiteren verwendet werden, um zusätzliche Informationen über die Stöchiometrie des gebildeten Komplexes / der gebildeten Komplexe zu gewinnen. Abbildung 17 zeigt $\log[\text{Tc}]$ vs. $\log C_{\text{tot}}$ wie sie in den Löslichkeitsexperimenten mit $I = \text{konstant} = 5,0 \text{ M}$ $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ bei $\text{pH}_m \approx 9,8$ und $10,1$ bestimmt wurden. Für beide pH_m -Werte weist die Löslichkeit eine Steigung ($\log[\text{Tc}]$ vs. $\log C_{\text{tot}}$) von +1 auf, was darauf hindeutet, dass sich unter diesen Bedingungen ein Komplex mit einem Tc:CO₃-Verhältnis von 1:1 bildet.

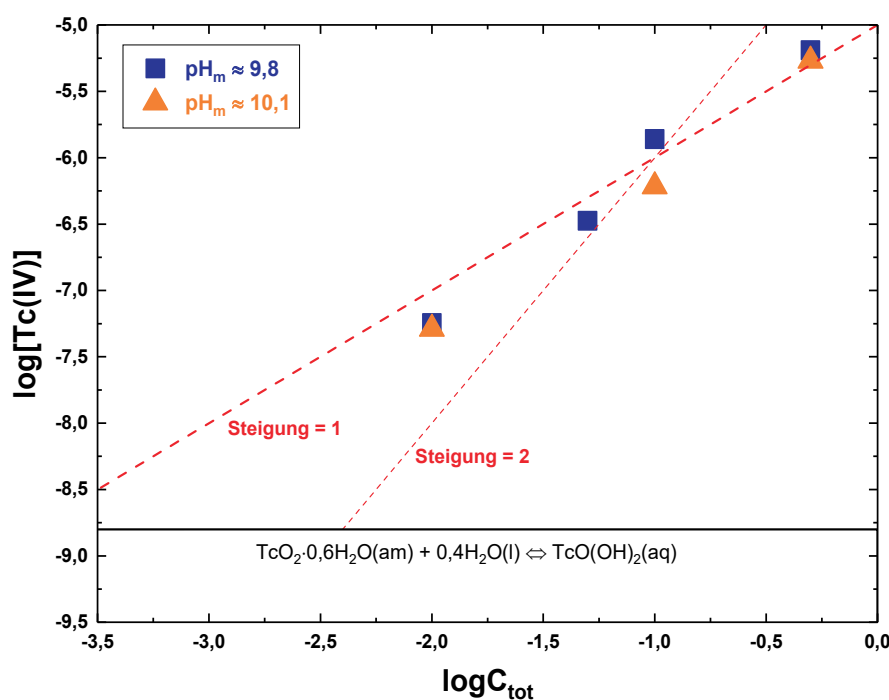


Abbildung 17: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in 5,0 M $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ -Systemen mit $0,01 \text{ M} \leq C_{\text{tot}} \leq 0,5 \text{ M}$ bei $\text{pH}_m \approx 9,8$ und $10,1$. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der Referenz-Tc(IV)-Löslichkeit in carbonatfreien 5,0 M NaCl-Lösungen, wie mit den thermodynamischen und SIT-Modellen von Yalçıntaş et al. (2016) berechnet.⁴⁶

3.2.5 Na_2CO_3 - NaOH -Systeme mit $[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$

Abbildung 18 zeigt die Tc-Löslichkeitsdaten bei einer Carbonatkonzentration von $C_{\text{tot}} = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 \text{ M}$, $0,5 \text{ M}$ und $1,0 \text{ M}$ und $0,01 \text{ M} \leq [\text{OH}^-] \leq 0,6 \text{ M}$. Die experimentellen Daten werden mit Modellrechnungen unter Verwendung der verfügbaren thermodynamischen Daten für die Löslichkeit, Hydrolyse und Carbonatkomplexierung verglichen.^{32,46,53} Die thermodynamischen Rechnungen zeigen, dass die beiden Tc(IV)-Carbonat-Spezies $\text{Tc}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{aq})$ und $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ in diesem $[\text{OH}^-]$ -Bereich einen der Hydrolyse untergeordneten Einfluss haben. Somit stellt $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ die dominante Tc-Spezies dar und wird in Form der berechneten Löslichkeitskurven (gestrichelte Linien) in Abbildung 18 gezeigt.

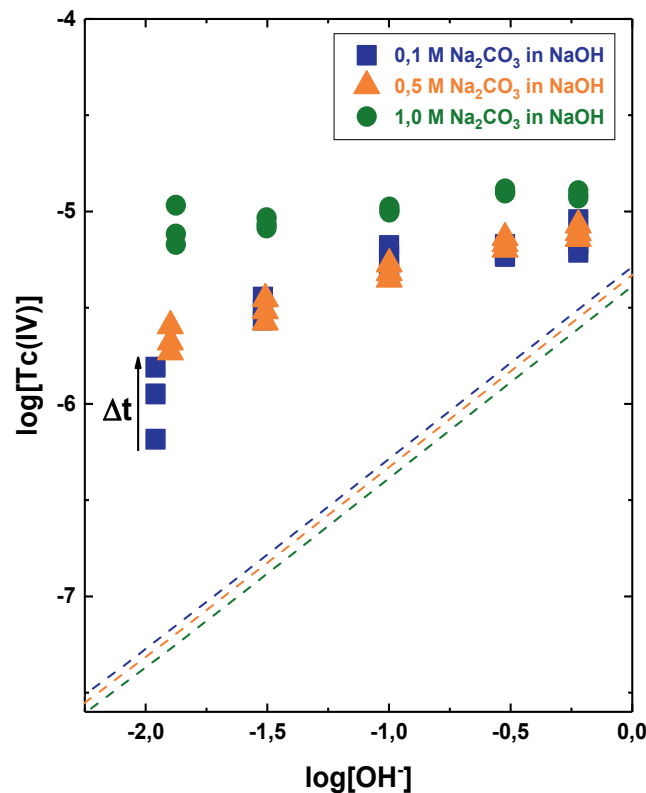


Abbildung 18: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in Na_2CO_3 - NaOH -Systemen mit $[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$ (Symbole) und berechnete Löslichkeit in Abwesenheit von Carbonat unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen aus Yalçıntaş et al. (2016) (gestrichelte Linien).⁴⁶

Wie aus der in Abbildung 19 dargestellten Auftragung $[Tc]$ vs. Zeit zu sehen ist, ist in allen drei Systemen eine sehr langsame Kinetik zu beobachten. So werden in allen untersuchten Na_2CO_3 - $NaOH$ -Systemen erst nach mehr als 300 Tagen Äquilibrierungszeit Gleichgewichtsbedingungen erreicht. Solche sehr langen Äquilibrierungszeiten sind für Löslichkeitsgleichgewichte unerwartet, insbesondere wenn sie mit der Zeit zu einem Anstieg der Tc-Konzentration in Lösung führen. Der umgekehrte Effekt (d.h. langsame Abnahme der Metallkonzentration in Lösung) wird normalerweise durch die Zunahme der Teilchengröße in der die Löslichkeit kontrollierenden Festphase (Ostwald-Reifung) erklärt.¹¹⁰ Die experimentellen Beobachtungen in der vorliegenden Arbeit könnten auf langsame Redoxtransformationen oder die Bildung von mehratomigen Spezies in der wässrigen Phase hindeuten. Ein möglicher Beitrag von Tc(VII) sowie Tc(I), Tc(III) und Tc(V) zur beobachteten Erhöhung der Löslichkeit wurde ausführlich in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.3 diskutiert und ausgeschlossen. Es sollte beachtet werden, dass die Bildung von mehratomigen Spezies auch von Poinneau (2004) und Yalçıntaş et al. (2016) postuliert wurde, um die sehr langsame Äquilibrierungskinetik in den zugehörigen Löslichkeitsexperimenten mit Tc(IV) unter sauren Bedingungen zu erklären.^{46,111} Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen, dass Carbonat die Löslichkeit von Tc auch unter hyperalkalischen pH-Bedingungen um bis zu 2 Größenordnungen beeinflusst. In 1,0 M Na_2CO_3 -Systemen verhält sich die Löslichkeit von Tc unabhängig von der $[OH^-]$, während in 0,1 M Na_2CO_3 -Lösungen ein leichter Trend zu erhöhter $[Tc]$ mit zunehmender $[OH^-]$ beobachtet wird. Solche Unterschiede in der Steigungsanalyse können Änderungen in der wässrigen Speziation von Tc widerspiegeln, die mit zunehmender $[CO_3^{2-}]$ auftreten. Es sollte jedoch beachtet werden, dass sich die Ionenstärke während der jeweiligen Versuchsreihen mit zunehmender $[OH^-]$ ebenfalls ändert. Dies führt zu einer Änderung der Aktivitätskoeffizienten, wodurch eine eindeutige Steigungsanalyse erschwert wird. Dies gilt insbesondere für die Versuchsreihe mit der niedrigsten $[Na_2CO_3]$, bei der die Ionenstärke entlang der Löslichkeitsreihe von 0,3 bis 0,9 M variiert.

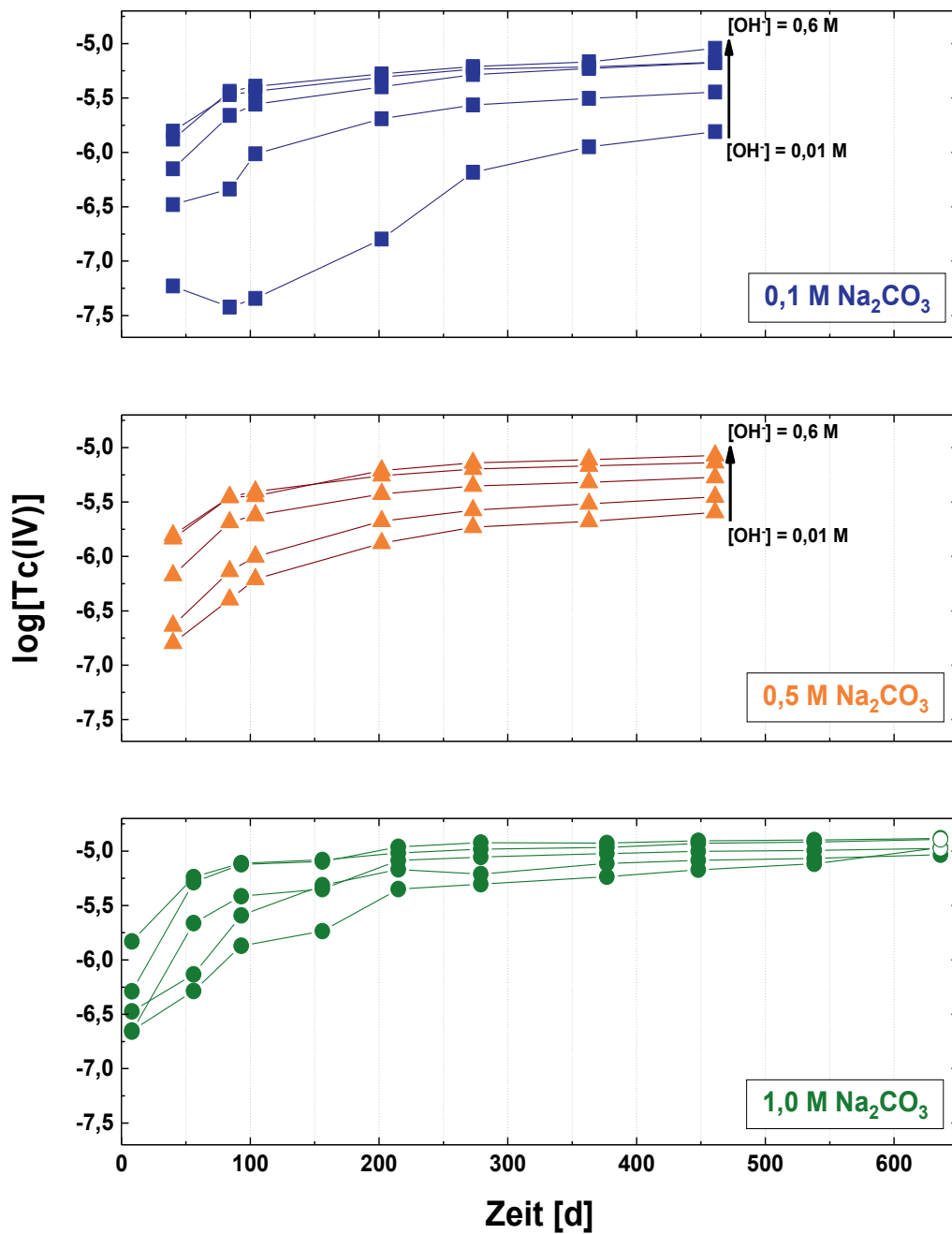


Abbildung 19: Experimentell ermittelte Löslichkeitsdaten von Tc(IV) als Funktion der Zeit in Na_2CO_3 -NaOH-Systemen mit $[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$. Die für XANES-Messungen ausgewählten Proben bei langen Äquilibrierungszeiten sind als offene Symbole gekennzeichnet.

3.2.6 Ab-initio- und Dichtefunktional-Rechnungen

Die in der vorliegenden Arbeit von Herrn Dr. Robert Polly durchgeführten RASSCF-Rechnungen geben weiteren Aufschluss über die Tc(IV)-Speziation in den untersuchten Systemen. Für die Spezies $\text{Tc}(\text{OH})_{m+2}\text{CO}_3^{m-}$ zeigen sie, dass die 4s- und 4p-Orbitale von Tc und fast alle 2p-Orbitale des Sauerstoffes inaktiv gehalten werden sollten. Dies wurde durch Vergleich von Rechnungen mit verschiedenen großen aktiven Räumen (mit bzw. ohne die 2p-Orbitale des Sauerstoffs) bestätigt.

Kombiniert mit früheren Arbeiten des KIT-INE zeigen diese Rechnungen, dass für beide untersuchten Systeme ($\text{TcO}(\text{OH})_m\text{CO}_3^{m-}$ und $\text{Tc}(\text{OH})_{m+2}\text{CO}_3^{m-}$) die am niedrigsten liegenden Zustände Dublett- und Quartettzustände mit sehr klarem Singlereferenzcharakter sind.⁸³ Einer dieser beiden Quartettzustände besitzt die niedrigste Energie und repräsentiert damit den Grundzustand. Dies erlaubt die Berechnung der Reaktionsenergien von Reaktion 2.8-1 mittels DFT.

Die Strukturen der Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_m\text{CO}_3^{m-}$ und $\text{Tc}(\text{OH})_{m+2}\text{CO}_3^{m-}$ (mit $m = 1, 2$) wurden entsprechend optimiert und die gesamten elektronischen Energien wurden mit DFT (BP86) / TZVPP, DFT (BP86) + COSMO / TZVPP, MP2 / TZVPP, CASSCF und CASPT2 berechnet. Diese Berechnungen wurden (i) für die reine Spezies in der Gasphase, (ii) mit der expliziten Berücksichtigung von Solvatationseffekten mittels der COSMO-Methode und (iii) unter Berücksichtigung einer Solvatationshülle aus 100 Wassermolekülen durchgeführt. Eine Zusammenfassung der berechneten Energien für alle untersuchten Systeme ist in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Reaktionsenergien für Reaktion 2.8-1 berechnet mit DFT (BP86) / TZVPP, DFT (BP86) + COSMO / TZVPP, MP2 / TZVPP, CASSCF und CASPT2. Elektronische Energien sind in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.

$\text{TcO}(\text{OH})\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	
DFT	-74,4
COSMO	-51,2
MP2	-141,4
CASSCF	-138,1
CASPT2	-36,5
$\text{TcO}(\text{OH})_2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$	
DFT	-126,25
COSMO	-93,54
MP2	-208,3
$\text{TcO}(\text{OH})_2\text{CO}_3^{2-} + 101\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-} + 100\text{H}_2\text{O}$	
Gasphase	-71,54

Die in Tabelle 13 zusammengefassten Werte von ΔE identifizieren die gezeigten Reaktionsgleichungen als exergone Reaktionen (ΔE negativ) und weisen für alle verwendeten Modellsysteme und Methoden sehr signifikante Werte auf. Die Ergebnisse zeigen somit deutlich, dass die $\text{Tc}(\text{OH})_{m+2}\text{CO}_3^{m-}$ ($m = 1, 2$)-Spezies stabiler als die entsprechenden dehydratisierten $\text{TcO}(\text{OH})_m\text{CO}_3^{m-}$ ($m = 1, 2$)-Komplexe ist. Es sollte beachtet werden, dass alle angewendeten DFT-Methoden und alle ab-initio-Methoden unter Verwendung verschiedener Modellsysteme sehr ähnliche strukturelle Ergebnisse ergeben, die die Gültigkeit der theoretischen Berechnungen unterstreichen. Die optimierten Strukturen für die nackten Komplexe $\text{TcO}(\text{OH})_m\text{CO}_3^{m-}$ und $\text{Tc}(\text{OH})_{m+2}\text{CO}_3^{m-}$ (mit $m = 1, 2$) sind in Abbildung 20 dargestellt, während die Struktur der Komplexe $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ und $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^-$ eingebettet in einem 100-Wassermolekül-Cluster in Abbildung 21 bzw. Abbildung 22

dargestellt sind. Die Bindungslängen der optimierten Strukturen sind in Tabelle 17, Tabelle 18, Tabelle 19 und Tabelle 20 in Anhang A I zusammengefasst.

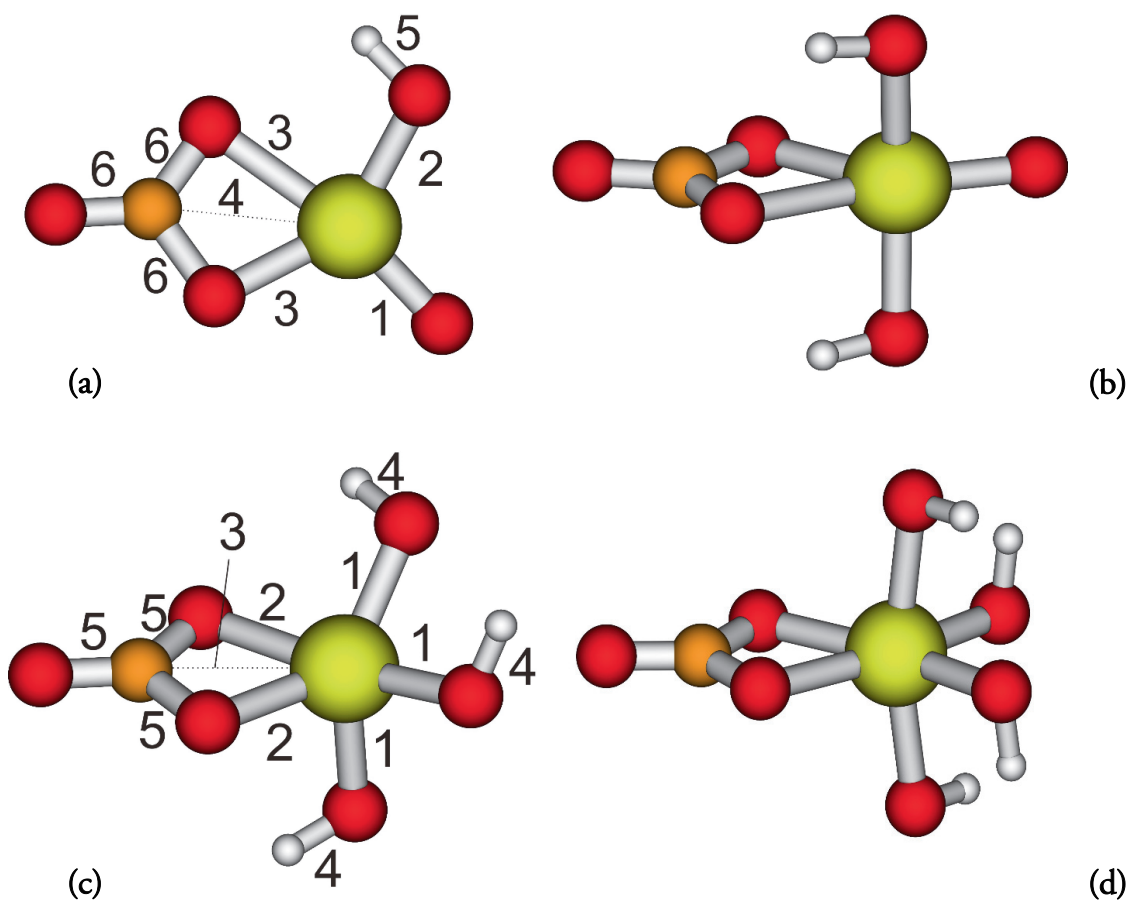


Abbildung 20: Strukturen der in der vorliegenden Arbeit optimierten $\text{TcO}(\text{OH})_m\text{CO}_3^{m-}$ - und $\text{Tc}(\text{OH})_{m+2}\text{CO}_3^{m-}$ -Komplexe ($m = 1, 2$). $\text{TcO}(\text{OH})\text{CO}_3^-$ (a), $\text{TcO}(\text{OH})_2\text{CO}_3^{2-}$ (b), $\text{TcCO}_3(\text{OH})_3^-$ (c) and $\text{TcCO}_3(\text{OH})_4^{2-}$ (d).

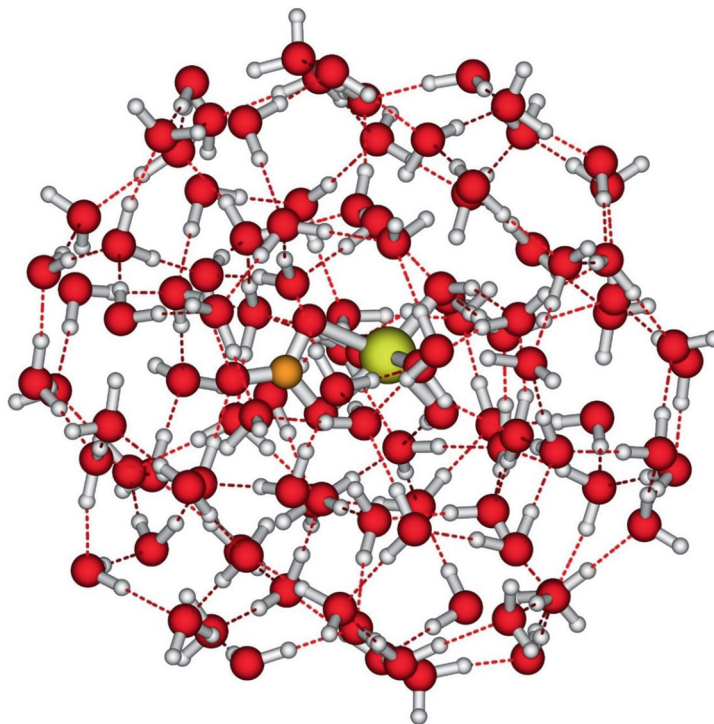


Abbildung 21: Optimierte Struktur eines aus 100 Wassermolekülen bestehenden Clusters des $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ -Komplexes.

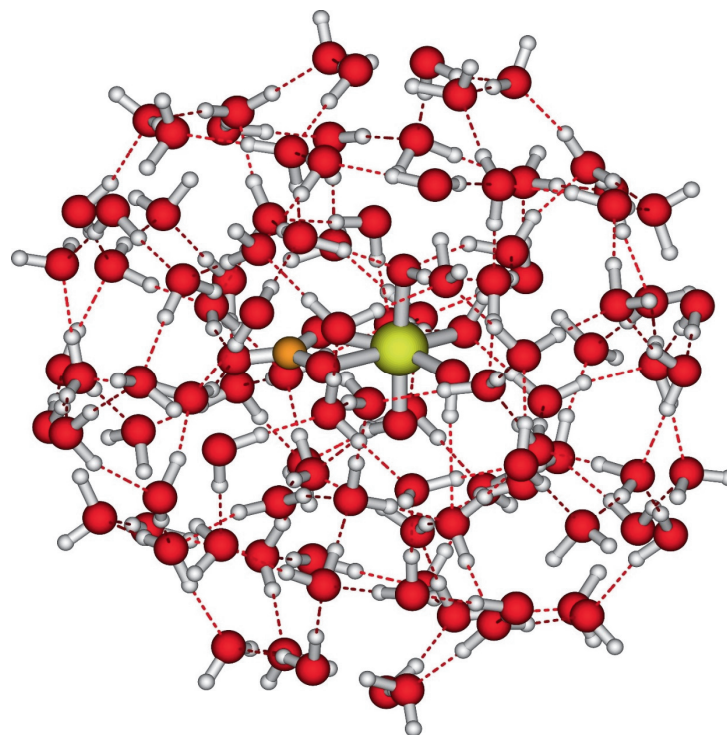


Abbildung 22: Optimierte Struktur eines aus 100 Wassermolekülen bestehenden Clusters des $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ -Komplexes.

3.2.7 Chemische und thermodynamische Modelle für das $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ -System

Das chemische Modell, d.h. die aquatische Speziation, die das Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ -Systemen beschreibt, wird aus der Steigungsanalyse der experimentellen Löslichkeitsdaten, einer detaillierten Festphasencharakterisierung, spektroskopischen Daten (XANES-Messungen) sowie aus ab-initio- und DFT-Rechnungen gewonnen. Basierend auf diesem chemischen Modell werden die konditionellen Löslichkeitskonstanten $\log^* K'$ für die einzelnen Carbonatsysteme unter Berücksichtigung der C_{tot} sowie die Ionenstärke bestimmt und abschließend unter Verwendung des SIT-Ansatzes auf die Ionenstärke $I = 0$ extrapoliert.³⁴ Dieses Vorgehen erlaubt es darüber hinaus, die SIT-Ionenwechselwirkungskoeffizienten der an den Löslichkeitsgleichgewichten beteiligten Spezies zu bestimmen.

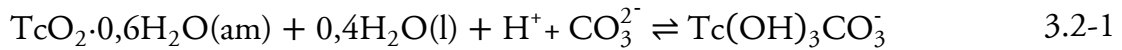
Für die thermodynamische Berechnung dieser Systeme wurde eine Microsoft Excel[®]-Datei geschrieben. Die damit berechneten Werte wurden anschließend mithilfe von PHREEQC Interactive überprüft.¹¹²

3.2.7.1 pH-neutrale bis schwach alkalische Bedingungen

Die Identifizierung von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als löslichkeitskontrollierende Festphase sowie die Steigungsanalyse in Abschnitt 3.2.4 deuten auf das Vorliegen von $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ (bzw. in alternativer Formulierung $\text{TcO}(\text{OH})\text{CO}_3^-$) in den Regionen I und II ($\text{pH}_m \leq 10,5$) hin. Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wird die Formulierung $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$, gemäß den Ergebnissen der ab-initio- und DFT-Berechnungen aus Abschnitt 3.2.6, übernommen. Hierbei ist zu beachten, dass im Falle desselben Hydroxo bzw. Oxo-Hydroxo zu Carbonat-Verhältnisses, die Löslichkeitsdaten gleichermaßen gut durch monomere wie polyatomare

Tc(IV)-Spezies beschrieben werden können. Da es keine anderweitigen, unabhängigen spektroskopischen Nachweise gibt, wurde die monomere Schreibweise in der vorliegenden Arbeit verwendet, die zugleich mit der aktuellen thermodynamischen Auswahl der NEA-TDB übereinstimmt.³⁴

Die Reaktionsgleichung 3.2-1 beschreibt die löslichkeitsbestimmende Bildung der Tc(IV)-Carbonat-Spezies bei $\text{pH}_m < 10,5$. Sie kann durch die Gleichungen 3.2-2 (für eine gegebene Hintergrundelektrolytkonzentration) bzw. Gleichung 3.2-3 (für $I = 0$) beschrieben werden.



mit

$$\log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} = \log[\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-] - \log[\text{CO}_3^{2-}] - \log[\text{H}^+] \quad 3.2-2$$

$$\begin{aligned} \log^* K^{\circ}_{s,\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} &= \log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} + \log \gamma_{\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} \\ &\quad - \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - \log \gamma_{\text{H}^+} - 0,4 \log a_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad 3.2-3$$

Die Aktivitätskoeffizienten in Gleichung 3.2-3 können unter Verwendung des SIT-Formalismus, wie in Gleichung 3.2-4 gezeigt, berechnet werden.

$$\begin{aligned} \log^* K^{\circ}_{s,\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} &= \log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} + 4D + [\varepsilon(\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-, \text{Na}^+) \\ &\quad - \varepsilon(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})]m_{\text{NaCl}} - 0,4 \log a_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad 3.2-4$$

Der SIT-Plot, der sich aus der Linearisierung der Gleichung 3.2-4, also $\log^* K^{\circ}_{s,\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-} + 4D - 0,4 \log a_{\text{H}_2\text{O}}$ vs. I , ergibt, ist in Abbildung 23 dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass bei $C_{\text{tot}} = 0,5 \text{ M}$ in Folge der Fixierung der Ionenstärke auf $I = 5,0 \text{ M}$ (NaHCO_3 - Na_2CO_3 - NaCl) ein relativ hoher Anteil an NaCl durch NaHCO_3 - Na_2CO_3 substituiert ist (10-30 % je nach pH-Wert). Die in diesen Lösungen ($C_{\text{tot}} = 0,5 \text{ M}$, $I = 5,0 \text{ M}$) gewonnen Löslichkeitsdaten wurden deshalb nicht bei der thermodynamischen Auswertung berücksichtigt und sind entsprechend nicht in Abbildung 23 dargestellt.

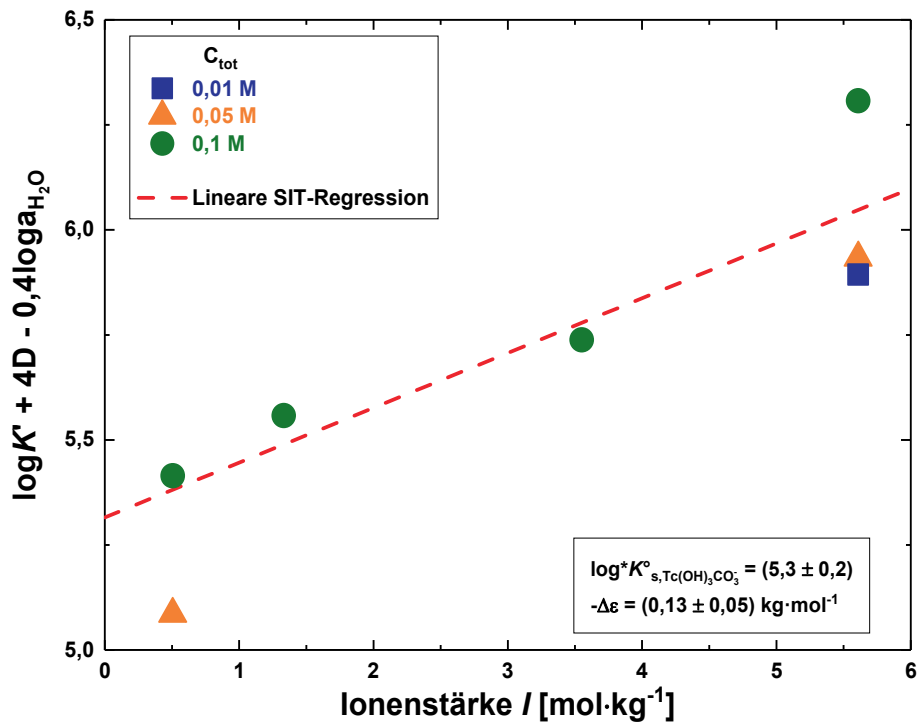
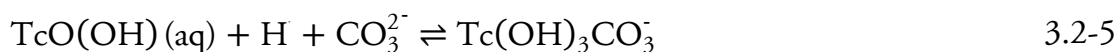


Abbildung 23: SIT-Plot der in der vorliegenden Arbeit für NaHCO₃-Na₂CO₃-NaCl-Lösungen bei pH_m < 10,5 bestimmten konditionellen Gleichgewichtskonstanten log* K'_{s,Tc(OH)₃CO₃⁻ der Reaktion TcO₂·0,6H₂O(am)+0,4H₂O(l)+H⁺+CO₃²⁻ ⇌ Tc(OH)₃CO₃⁻.

Der Ordinatenschnittpunkt der SIT-Regressionslinie entspricht dem log* K°-Wert und beträgt log* K°_{s,Tc(OH)₃CO₃⁻} = (5,3 ± 0,2). Die Steigung der linearen SIT-Regression entspricht Δε = -ε(Tc(OH)₃CO₃⁻, Na⁺) + ε(Na⁺, CO₃²⁻) + ε(H⁺, Cl⁻), was zu ε(Tc(OH)₃CO₃⁻, Na⁺) = -(0,09 ± 0,05) kg·mol⁻¹ mit ε(Na⁺, CO₃²⁻) = -(0,08 ± 0,01) kg·mol⁻¹ und ε(H⁺, Cl⁻) = (0,12 ± 0,01) kg·mol⁻¹ führt.³⁴ Kombiniert man die in der vorliegenden Arbeit gewonnene Gleichgewichtskonstante log* K°_{s,Tc(OH)₃CO₃⁻} mit log* K°_{s,TcO(OH)₂(aq)} = -(8,8 ± 0,5) aus Yalçintaş et al. (2016) für die gleiche TcO₂·0,6H₂O(am)-Festphase, so erhält man log* K°_{Tc(OH)₃CO₃⁻} = (14,1 ± 0,7) für Reaktionsgleichung 3.2-5.



Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert für $\log^* K_{\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-}^{\circ}$ weicht stark von dem in der NEA-TDB ausgewählten Wert $\log^* K_{\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-}^{\circ} = (11,0 \pm 0,6)$ ab.³⁴ Die Steigungsanalyse der experimentellen Daten stimmt zwar gut mit der Bildung der $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ -Spezies überein, jedoch können die in der Literatur berichteten thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten die beobachteten hohen Konzentrationen an Tc(IV) nicht erklären. Es sollte beachtet werden, dass der Wert für $\log^* K_{\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-}^{\circ}$ (bzw. $\log^* K_{s,\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-}^{\circ}$), den Eriksen et al. (1992) bestimmten und der später in der NEA-TDB ausgewählt wurde, nur auf einem einzigen experimentellen Punkt bei $\text{pH} = 8$ und $\text{p}_{\text{CO}_2} = 1$ bar beruht.⁵⁰ Dementsprechend wurden die von Eriksen et al. (1992) bestimmten Konstanten explizit nur unter Angabe einer erhöhten Unsicherheit in der NEA-TDB ausgewählt.³² Angesichts der in der hier präsentierten Löslichkeitsstudie beobachteten sehr langsamen Kinetik ist es als wahrscheinlich anzusehen, dass die von Eriksen et al. (1992) berichteten Löslichkeitsdaten von einer unzureichenden Äquilibrierungszeit (vermutlich nur einige Tage bis wenige Wochen) beeinträchtigt wurden. So entsprechen die in der vorliegenden Arbeit für schwach alkalische Carbonatsysteme nach 15 Tagen Äquilibrierungszeit beobachteten Löslichkeitsdaten denjenigen Werten, die unter Verwendung von $\log^* K_{\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-}^{\circ}$ aus Eriksen et al. (1992) berechnet wurden.

Um weitere Erkenntnisse über die Stärke der Tc(IV)-Carbonat-Komplexe zu erhalten, erfolgte eine Betrachtung anderer M(IV)-CO₃-Systeme wie Th(IV), Zr(IV) und Hf(IV).^{107,113,114} Umfassende Löslichkeitsexperimente mit ThO₂(am), ZrO₂(am) und HfO₂(am) zeigen einen sehr starken Einfluss von Carbonat auf die Löslichkeit dieser tetravalenten Metalle. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen der vorliegenden Löslichkeitsstudie mit Tc(IV) und im Widerspruch zur berechneten Löslichkeit von Tc(IV) unter Verwendung der thermodynamischen Datenauswahl in der NEA-TDB.^{34,107,113,114} Obwohl alle verfügbaren Studien die Bildung ternärer M(IV)-OH-CO₃-Komplexe unter alkalischen bis hyperalkalischen pH-Bedingungen

beschreiben, variiert die Stöchiometrie dieser Komplexe in Abhängigkeit von der Größe des M^{4+} -Kations, die wiederum die maximale Koordinationszahl (KZ) beeinflusst. Entsprechend herrschen $\text{ThOH}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ und $\text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ für Th(IV) vor (mit $r_{\text{Th}^{4+}} = 1,08 \text{ \AA}$, KZ = 9), während $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{Hf}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ als ternäre Hydroxido-Carbonat-Hauptkomplexe für Zr(IV) (mit $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,84 \text{ \AA}$, KZ = 8) und Hf(IV) (mit $r_{\text{Hf}^{4+}} = 0,83 \text{ \AA}$, KZ = 8) beschrieben wurden.^{108,109} Die vorherrschende Rolle des ternären Komplexes $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ ist demzufolge in Einklang mit der kleineren Größe des Tc(IV) (mit $r_{\text{Tc}^{4+}} = 0,645 \text{ \AA}$, KZ = 6).¹⁰⁸ Die obige Diskussion belegt die starke Wechselwirkung von M(IV)-Ionen mit OH^- und CO_3^{2-} -Liganden, was zu starker Hydrolyse und Bildung von schwerlöslichen Oxo-Hydroxid-Festphasen, aber auch zur Bildung sehr stabiler M(IV)-OH- CO_3 -Komplexe führt.

Ein Vergleich der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen experimentellen Daten mit Löslichkeitsberechnungen unter Verwendung der thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten, die ebenfalls in der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden, ist in Abbildung 24 dargestellt.

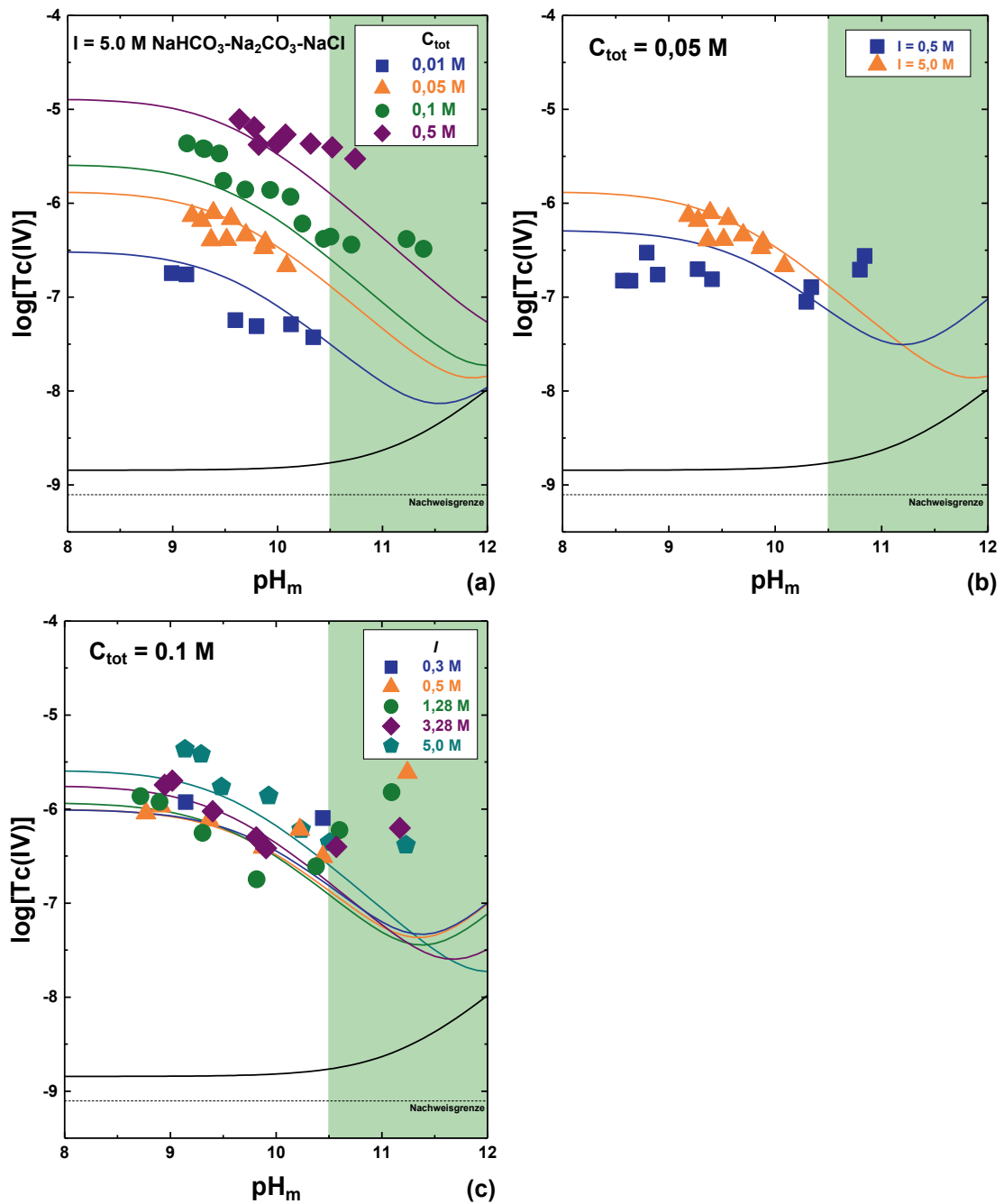


Abbildung 24: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ -Lösungen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 11,5$. Durchgezogene Linien entsprechen der Tc(IV)-Löslichkeit in Gegenwart von Carbonat, berechnet unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen, die in der vorliegenden Arbeit abgeleitet wurden.

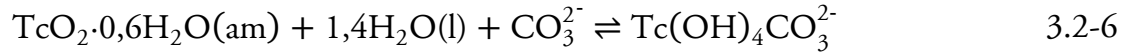
Die Löslichkeit von Tc(IV) nimmt oberhalb von $\text{pH}_m \approx 11$ wieder zu (siehe Abbildung 24 b und c) und kann mit den chemischen und thermodynamischen Modellen

nicht korrekt erklärt werden, wenn nur die Bildung des Komplexes $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ in diesem pH-Bereich angenommen wird. Wie in Abschnitt 3.2.5 diskutiert, bilden sich in diesem pH-Bereich potentiell neue $\text{Tc}(\text{IV})\text{-OH-CO}_3$ -Komplexe mit einem Verhältnis $\text{Tc}(\text{IV})\text{:OH} \geq 1\text{:}4$. Diese Beobachtungen wurden in zusätzlichen Löslichkeitsexperimenten bestätigt, die in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ -Lösungen mit $[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$ durchgeführt wurden und ausführlich im nachfolgenden Abschnitt diskutiert werden.

3.2.7.2 Hyperalkalische Systeme ($[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$)

Bislang liegen keine experimentellen Studien vor, die die Löslichkeit von $\text{Tc}(\text{IV})$ in hyperalkalischen, carbonathaltigen Lösungen untersuchen. Die beiden in der Literatur beschriebenen Spezies $\text{Tc}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{aq})$ und $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$, von denen das Vorherrschen letzterer auch in der vorliegenden Arbeit für $\text{pH}_m \leq 10\text{-}10,5$ bestätigt wurde, dominieren die aquatische Speziation von Tc unter hyperalkalischen Bedingungen ($\text{pH}_m > 11$) nicht. Vielmehr wurde, basierend auf den derzeitigen thermodynamischen Modellen und Aktivitätskoeffizienten, das Vorherrschen der Hydrolysespezies $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ erwartet. Die Löslichkeitsdaten in $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ -Systemen bei $10,5 \leq \text{pH}_m \leq 11,5$ und in $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ -Systemen mit $[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$ deuten jedoch auf die Bildung von zuvor nicht berichteten $\text{Tc}(\text{IV})\text{-OH-CO}_3$ -Komplexen hin. Die in Abschnitt 3.2.5 zusammengefasste Steigungsanalyse zeigt, dass eine pH-unabhängige Gleichgewichtsreaktion die Löslichkeit von $\text{Tc}(\text{IV})$ in den konzentrierteren Carbonatsystemen steuert. Diese Beobachtung, kombiniert mit der in Abschnitt 3.2.2 bestätigten löslichkeitskontrollierenden Festphase $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$, weist auf das Vorherrschen des Komplexes $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ in der wässrigen Phase hin. Es sollte beachtet werden, dass die Bildung des Komplexes $\text{Tc}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$ ebenfalls mit einer Steigung von 0 im Löslichkeitsdiagramm konsistent ist, aber eine solche Spezies ist im Hinblick auf die geringe Größe von Tc^{4+} ($r_{\text{Tc}^{4+}} = 0,645 \text{ \AA}$) und die eingeschränkte Koordinationszahl um das Metallkation

(KZ = 6) als unwahrscheinlich anzusehen.¹⁰⁸ Entsprechend lässt sich die chemische Reaktion formulieren gemäß



mit

$$\log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}} = \log[\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}] - \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad 3.2-7$$

und

$$\begin{aligned} \log^* K^o_{s,\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}} &= \log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}} + \log \gamma_{\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}} \\ &\quad - \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - 1,4 \log a_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad 3.2-8$$

Die Aktivitätskoeffizienten in Gleichung 3.2-8 wurden unter Verwendung des SIT-Ansatzes berechnet. Der SIT-Plot, der sich aus der Gleichung 3.2-9 ergibt, ist in Abbildung 25 dargestellt.

$$\begin{aligned} \log^* K^o_{s,\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}} &= \log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}} + \varepsilon(\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+) \\ &\quad - \varepsilon(\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-})]_{\text{m}_{\text{NaCl}}} - 1,4 \log a_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad 3.2-9$$

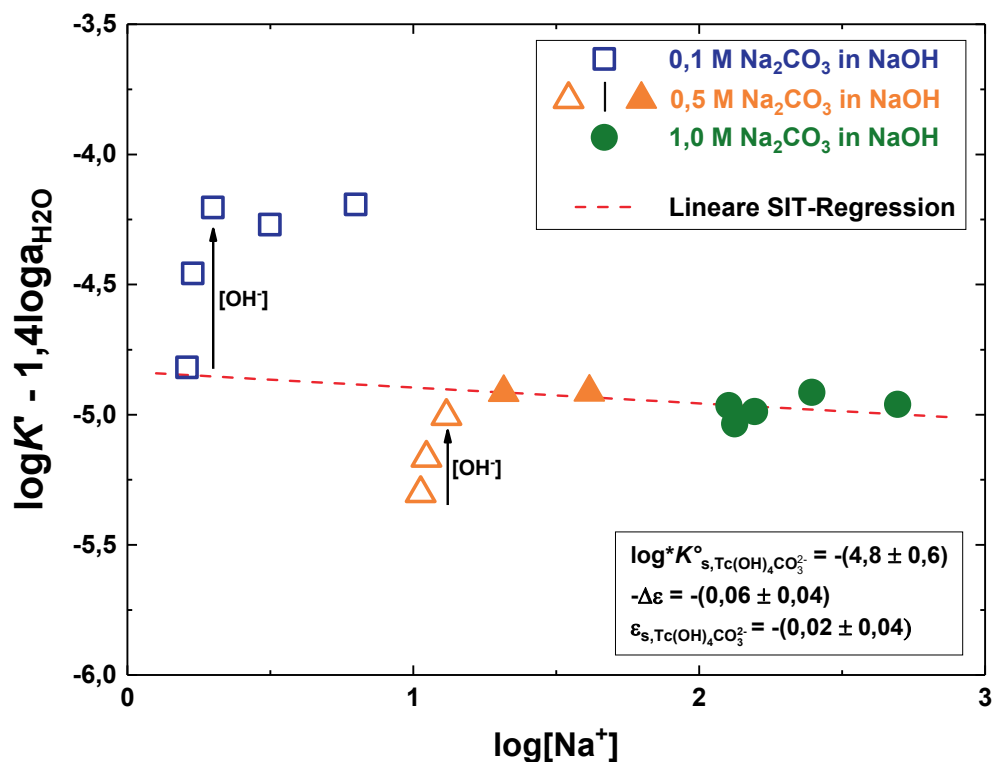


Abbildung 25: SIT-Plot für die Löslichkeitsreaktion $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + \text{CO}_3^{2-} + 1,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ unter Berücksichtigung der in der vorliegenden Arbeit bestimmten konditionellen Gleichgewichtskonstanten $\log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}}$. Nur gefüllte Symbole wurden für die lineare Regression berücksichtigt.

Für die lineare Regression in Abbildung 25 wurden nur die $\log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}}$ -Werte der Serien in 0,5 und 1,0 M Na_2CO_3 -Systemen, die eine Steigung von ≈ 0 aufweisen (gefüllte Symbole), berücksichtigt (siehe hierzu Abschnitt 3.2.5 und die obige Diskussion). Es ist deutlich zu sehen, dass die $\log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}}$ -Werte, die als offene Symbole dargestellt sind, nicht dem linearen Trend des SIT-Plots folgen und sich daher wahrscheinlich auf eine andere chemische Reaktion beziehen. Für diese experimentellen Daten kann die erhöhte Stabilität mit steigender $[\text{Na}^+]$, die mit steigender $[\text{OH}^-]$ korreliert, auf eine erhöhte Anzahl von OH-Gruppen in der ersten Koordinationsschale von Tc(IV) hindeuten. Versuche, diese Daten zu modellieren, indem bspw. die Komplexe $\text{Tc}(\text{OH})_5\text{CO}_3^{3-}$ oder $\text{Tc}(\text{OH})_5(\text{CO}_3)_2^{5-}$ berücksichtigt wurden, waren nicht erfolgreich.

Mehrere Schwierigkeiten verhindern die Definition eines endgültigen chemischen Modells für das Tc(IV)-Carbonat-System unter hyperalkalischen Bedingungen:

- (i) Die Löslichkeitsdaten bei niedrigeren Carbonatkonzentrationen werden nicht richtig erklärt, wenn man nur die Bildung des Komplexes $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ (bzw. analoger polyatomarer Spezies) betrachtet. Die Definition zusätzlicher Komplexe mit erhöhten Tc:OH-Verhältnissen (z. B. $\text{Tc}(\text{OH})_5\text{CO}_3^{3-}$ oder $\text{Tc}(\text{OH})_5(\text{CO}_3)_2^{5-}$) verbessern die Qualität der Berechnungen ebenfalls nicht.
- (ii) Die in Abbildung 19 gezeigte Zeitabhängigkeit der Löslichkeit lässt vermuten, dass Gleichgewichtsbedingungen in 0,1 M Na_2CO_3 -Systemen mit $0,01 \text{ M} \leq [\text{OH}^-] \leq 0,6 \text{ M}$ auch nach einer Äquilibrierungszeit von ≈ 450 Tagen nicht erreicht wurden.
- (iii) Experimentelle Beobachtungen bei hohen Carbonatkonzentrationen ($[\text{CO}_3^{2-}] \geq 0,5 \text{ M}$) können durch die Bildung des Komplexes $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ korrekt erklärt werden. Ein vereinfachtes Modell, welches das Gleichgewicht dieser monomeren Spezies mit $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ einbezieht, wird jedoch durch die beobachtete sehr langsame Äquilibrierungskinetik (in einigen Fällen bis zu 400 Tage) in Frage gestellt. Wie für saure Tc(IV)-Lösungen in Abwesenheit von Carbonat zuvor beschrieben, kann ein solches Verhalten auf die Bildung von mehratomigen Spezies hindeuten. Es ist zu beachten, dass die Löslichkeitsdaten für diese Carbonatkonzentrationen gleichermaßen gut durch polyatomare Spezies mit dem gleichen $(\text{O}^{2-} + \text{OH}^-):\text{CO}_3^{2-}$ -Verhältnis beschrieben werden können (bspw. $\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$, $\text{Tc}_3\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3^{6-}$ usw.).

Aus den oben zusammengefassten Gründen wird die Stöchiometrie des Komplexes $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ nur als vorläufig angesehen und das chemische Modell entsprechend als unvollständig erachtet. Weitere Experimente sind am KIT-INE geplant. Sie sollen

das chemische Modell von Tc(IV) in hyperalkalischen Carbonatlösungen vervollständigen und ein finales thermodynamisches Modell definieren.

3.2.7.3 Chemische und thermodynamische Modelle für das $\text{Tc}^{4+}\text{-Na}^+\text{-H}^+\text{-Cl}^-\text{-OH}^-\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O(l)}$ -System

Tabelle 14 fasst die thermodynamischen Daten zusammen, die in der vorliegenden Arbeit für Tc(IV) in $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ -Systemen gewonnen wurden sowie Daten, die zuvor am KIT-INE für Tc(IV) in carbonatfreien NaCl-Systemen erhalten wurden. Die Tabelle enthält auch die Gleichgewichtskonstante, die in der NEA-TDB für den Komplex $\text{Tc(OH)}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ausgewählt wurde und in schwach sauren bis nahezu neutralen Carbonatlösungen dominant wird. Dieser pH-Bereich wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Tabelle 15 zeigt die SIT-Ionenwechsellwirkungskoeffizienten aller in Tabelle 14 beschriebenen wässrigen Tc(IV)-Spezies.

Tabelle 14: Gleichgewichtsreaktionen und zugehörige Stabilitätskonstanten, die in der vorliegenden Arbeit, in Yalçintaş et al. (2016) und der NEA-TDB für das System $\text{Tc}^{4+}\text{-Na}^+\text{-H}^+\text{-Cl}^-\text{-OH}^-\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O(l)}$ abgeleitet wurden.^{32,46}

Chemische Reaktion	SIT $\log^* K^\circ$	Quelle
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + \frac{2}{3}\text{H}^+ \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+} + \frac{2,8}{3}\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-(1,5 \pm 0,2)$	46
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 0,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$	$-(8,8 \pm 0,5)$	46
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 1,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	$-(19,27 \pm 0,06)$	1,46
	$-(19,0 \pm 0,2)$	v.A.
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Tc}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{aq}) + 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$(10,5 \pm 0,3)$	34
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 0,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	$(5,3 \pm 0,2)$	v.A.

Tabelle 15: SIT-Interaktionskoeffizienten für Tc(IV)-Hydrolysespezies und Carbonatkomplexe, wie in der vorliegenden Arbeit oder in Yalçıntaş et al. (2016) bestimmt.

c	a	SIT	Quelle
		$\epsilon(i,j)$	
$\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+}$	Cl ⁻	$-(0,41 \pm 0,05)$	46
Na ⁺	$\text{TcO}(\text{OH})_3^-$	$(0,09 \pm 0,02)$	46
Na ⁺	$\text{Tc}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{aq})$	-	
Na ⁺	$\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	$-(0,09 \pm 0,05)$	v.A.

Die Pourbaix-Diagramme in Abbildung 26 und Abbildung 27 zeigen den Einfluss von Carbonat auf die wässrige Speziation von Tc(IV) berechnet für $C_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-3}$ M (0,1 M NaCl-Systeme) und $C_{\text{tot}} = 0,1$ M (5,0 M NaCl-Systeme) mit den in Tabelle 14 und Tabelle 15 zusammengefassten thermodynamischen Daten und SIT-Koeffizienten. Die Berechnungen wurden mithilfe der Software Spana - Chemical Equilibrium Diagrams durchgeführt.^{115,116,117} Das in beiden Diagrammen dunkelgrün dargestellte Feld entspricht der Prädominanz des Komplexes $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$. Obwohl die Stöchiometrie dieser Spezies noch nicht eindeutig bestimmt wurde, liefert diese Darstellung einen qualitativen Einblick in die erwartete Bildung von Carbonatkomplexen von Tc(IV) unter hyperalkalischen pH-Bedingungen.

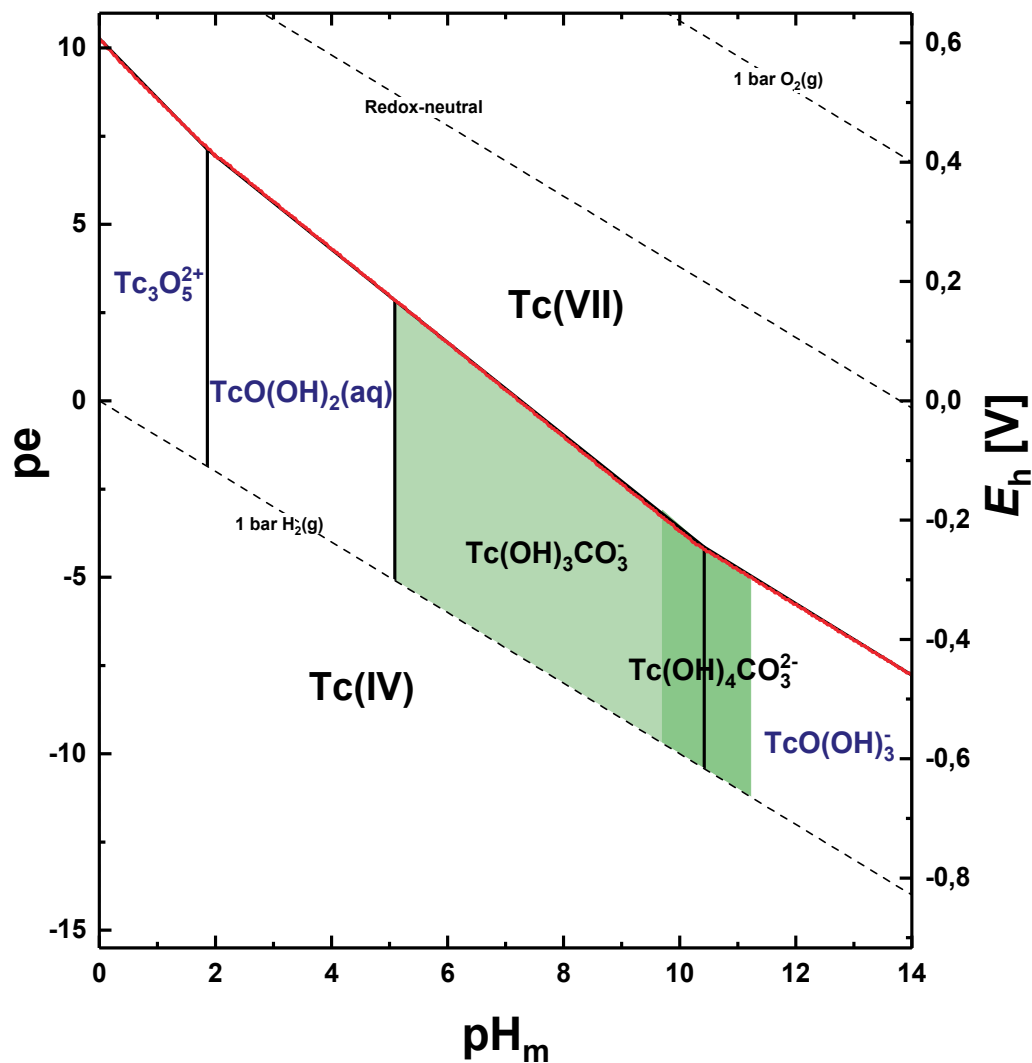


Abbildung 26: Pourbaix-Diagramm unter Einbezug der vorherrschenden aquatischen Tc-Spezies (berechnet für $C_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-3}$ M mit 0,1 M NaCl) und Verwendung der thermodynamischen Daten sowie der SIT-Koeffizienten, die in Tabelle 14 und Tabelle 15 zusammengefasst sind. Berechnungen für $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-9}$ M. Die rote Linie entspricht der Stabilitätslinie von $\text{Tc(VII)}_{\text{aq}} / \text{Tc(IV)}_{\text{aq}}$ unter identischen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Carbonat. Grün dargestellte Bereiche markieren die Prädominanz der Tc(IV)-Carbonat-Spezies.

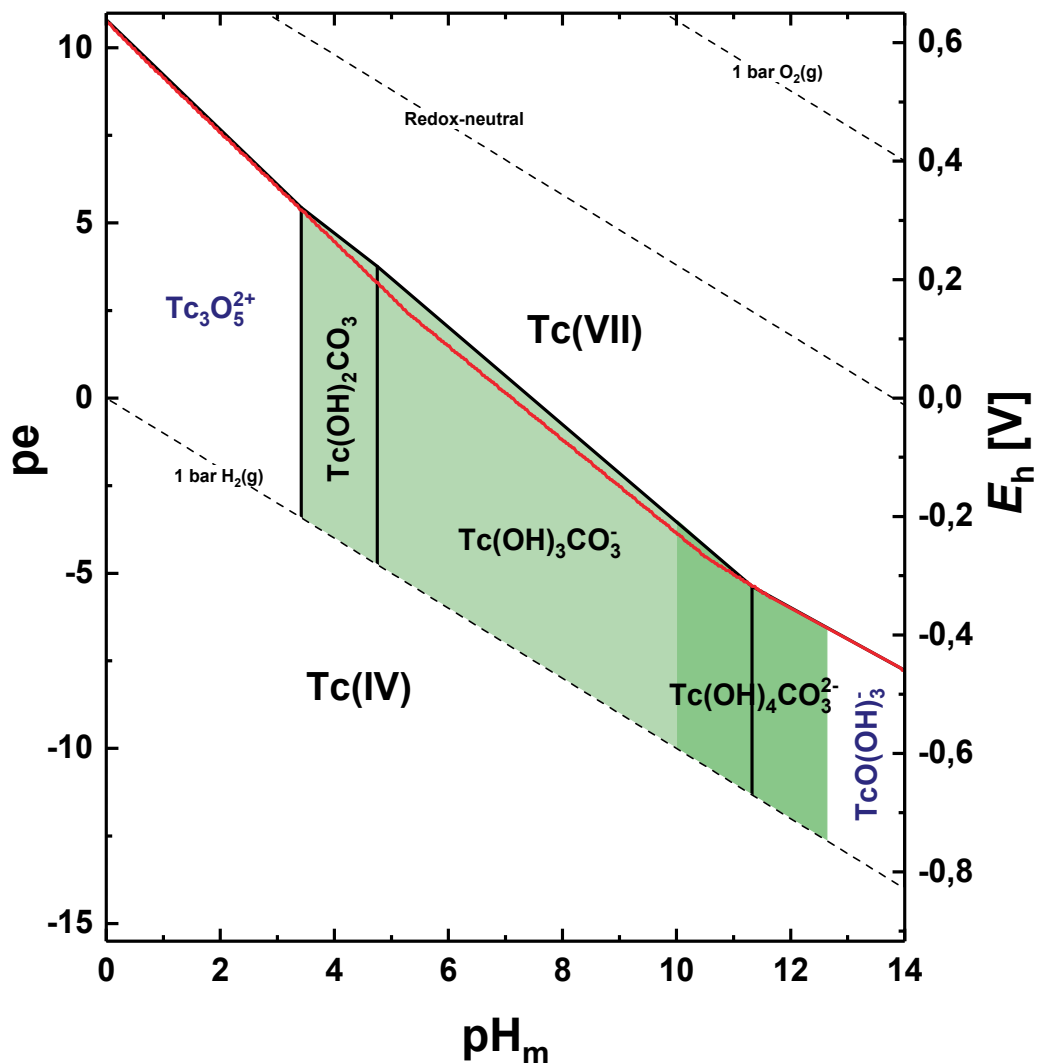


Abbildung 27: Pourbaix-Diagramm unter Einbezug der vorherrschenden aquatischen Tc-Spezies (berechnet für $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ mit $5,0 \text{ M NaCl}$) und Verwendung der thermodynamischen Daten sowie der SIT-Koeffizienten, die in Tabelle 14 und Tabelle 15 zusammengefasst sind. Berechnungen für $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-9} \text{ M}$. Die rote Linie entspricht der Stabilitätslinie von $\text{Tc(VII)}_{\text{aq}} / \text{Tc(IV)}_{\text{aq}}$ unter identischen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Carbonat. Grün dargestellte Bereiche markieren die Prädominanz der Tc(IV)-Carbonat-Spezies.

In Abbildung 26 ist zu sehen, dass Carbonat einen signifikanten Einfluss hat auf die wässrige Speziation von Tc(IV), selbst bei einer solch niedrigen C_{tot} wie sie bspw. in granitischen Grundwässern erwartet wird ($C_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).^{118,119,120} Bei dieser Gesamtcarbonatkonzentration dominiert der Komplex $\text{Tc(OH)}_3\text{CO}_3^-$ innerhalb von

$\text{pH}_m \approx 5-10,5$, wohingegen die Bildung von ternären Komplexen mit höherem Tc:OH-Verhältnis ($\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$, dunkelgrünes Feld in Abbildung 26) in einem engeren Bereich ($\text{pH}_m \approx 10-11,5$) stattfindet. Trotz der vorherrschenden Rolle der Tc(IV)-OH-CO₃-Komplexe bleibt die Stabilitätslinie $\text{Tc}(\text{VII})_{\text{aq}} / \text{Tc}(\text{IV})_{\text{aq}}$ in Gegenwart von Carbonat im Vergleich zu carbonatfreien Systemen nahezu unbeeinflusst (rote Linie Abbildung 26). Bei höheren Carbonatkonzentrationen (Abbildung 27, $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}, 5,0 \text{ M NaCl}$) dominieren ternäre Tc(IV)-OH-CO₃-Komplexe die wässrige Speziation von Tc(IV) zwischen $\text{pH}_m \approx 3,5-11,5$. Diese erhöhte Carbonatkonzentration wirkt sich auch auf die Stabilitätslinie von $\text{Tc}(\text{VII})_{\text{aq}} / \text{Tc}(\text{IV})_{\text{aq}}$ aus, die fast eine pe-Einheit in Richtung oxidierenderer Bedingungen verschoben ist (siehe rote Linie in Abbildung 27).

Wie in den experimentellen Ergebnissen beobachtet, führt der starke Einfluss des Carbonats auf die aquatische Speziation von Tc(IV) auch zu einer deutlichen Erhöhung der Löslichkeit. Eine erhöhte Löslichkeit führt zu einer höheren Mobilität im Falle eines Wasserzutritts in ein nukleares Endlager. Die Anwesenheit von Carbonat könnte somit auch Sorptionsprozesse unter endlagerrelevanten Bedingungen beeinflussen.¹²¹

3.3 Ergebnisse und Diskussion der Redox- und Löslichkeitsstudien in NaNO_3 -Systemen

3.3.1 Redox- und Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in NaNO_3 -Systemen

In Abwesenheit von Reduktionsmitteln sind, basierend auf thermodynamischen Berechnungen sowohl in verdünnten als auch in konzentrierten Nitratlösungen, im untersuchten pH-Bereich oxidierende E_h -Bedingungen (E_h -Werte oberhalb der Tc(VII) / Tc(IV)-Stabilitätslinie) zu erwarten. Abbildung 28 zeigt, dass dies für alle untersuchten Systeme sowohl in Gegenwart als auch Abwesenheit von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ gilt. Dies führt dazu, dass Tc(IV) in nitrathaltigen Lösungen teilweise zu TcO_4^- oxidiert wird, was sich wiederum in einer deutlich erhöhten Löslichkeit von Technetium gegenüber nitratfreien Systemen widerspiegelt (siehe Abbildung 29).

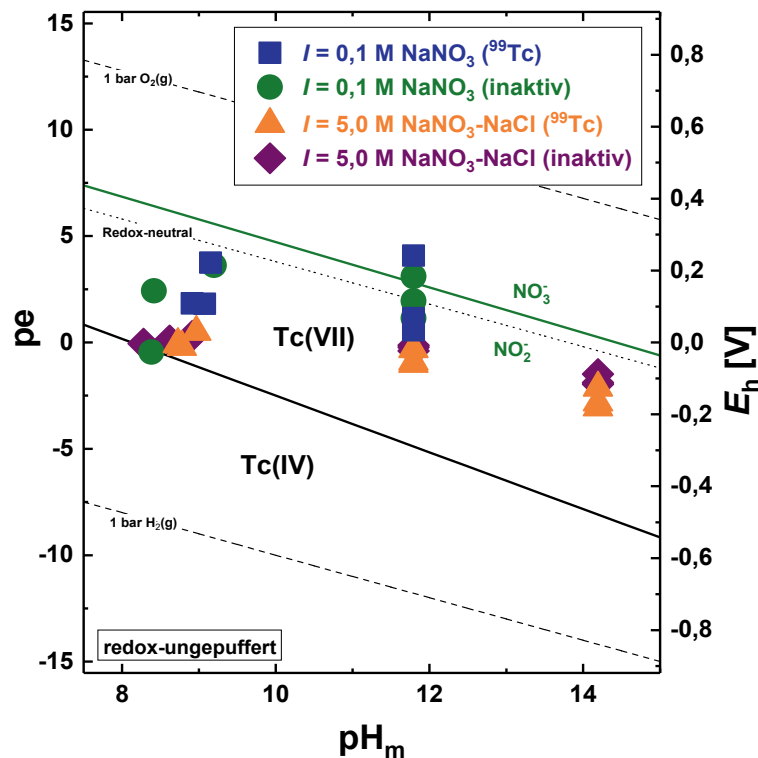


Abbildung 28: Pourbaix-Diagramm von Tc berechnet für $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-5} \text{ M}$ mit $I = 0$ und experimentelle pH_m - und pe -Werte in 0,1 M und 5,0 M NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen mit $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ und $1,0 \text{ M}$ in Abwesenheit von Reduktionsmitteln. Proben, die mit „inaktiv“ bezeichnet sind, enthalten kein Tc.

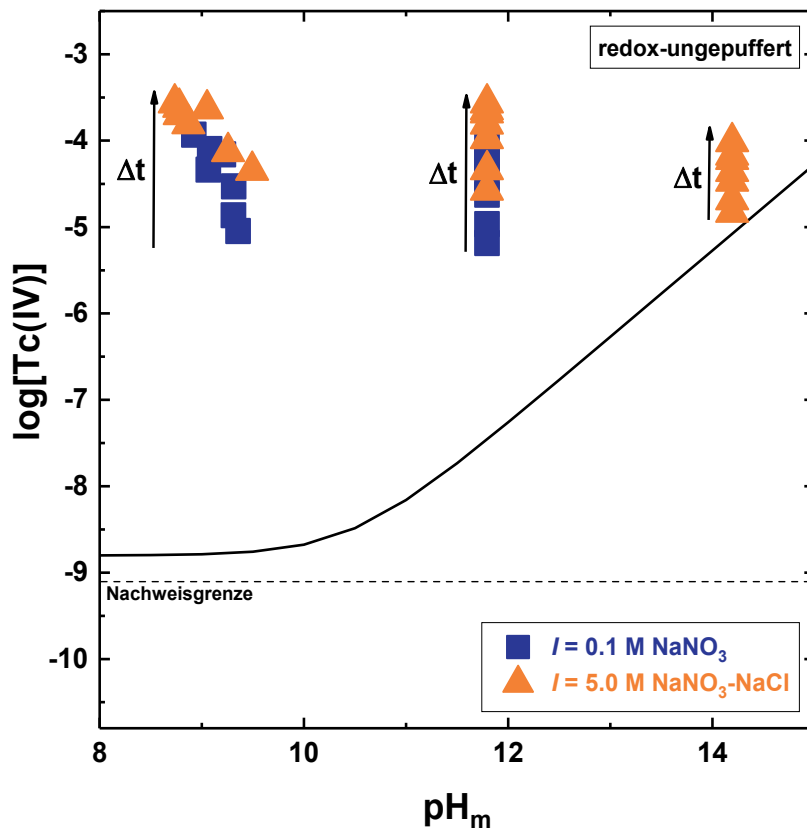


Abbildung 29: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in NaNO₃-NaCl-NaOH-Systemen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 14,5$ in Abwesenheit von Reduktionsmitteln (Symbole) und berechnete Tc(IV) Löslichkeit für $I = 0$ (schwarze Linie) unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen aus Yalçıntaş et al. (2016).⁴⁶

Sowohl die vorliegende Arbeit als auch frühere Studien in nitratfreien Lösungen haben gezeigt, dass Reduktionsmittel wie SnCl₂, Na₂S₂O₄ oder Fe-Pulver Technetium über längere Zeiträume in dessen tetravalenter Oxidationsstufe stabilisieren können.^{36,39,45,122,123,124} Yalçıntaş et al. (2015) beobachteten stabile, reduzierende Bedingungen in 0,5 M und 5,0 M NaCl-Systemen in Gegenwart von Fe-Pulver bei $\text{pH}_m \leq 9$. In der vorliegenden Arbeit konnte das Fe-Pulver bei pH_m -Werten von ≈ 9 in Gegenwart von 0,1-1,0 M NaNO₃ keine stabilen Redoxbedingungen aufrechterhalten. Innerhalb weniger Stunden nach Zugabe von NaNO₃ zu den Fe(0)-Systemen

men stieg der E_h -Wert in Richtung der Tc(VII) / Tc(IV)-Stabilitätslinie an und verblieb, im Vergleich zu nitratfreien Systemen in Gegenwart von Fe-Pulver, bei relativ oxidierenden Bedingungen (siehe Abbildung 30 und Abbildung 31).

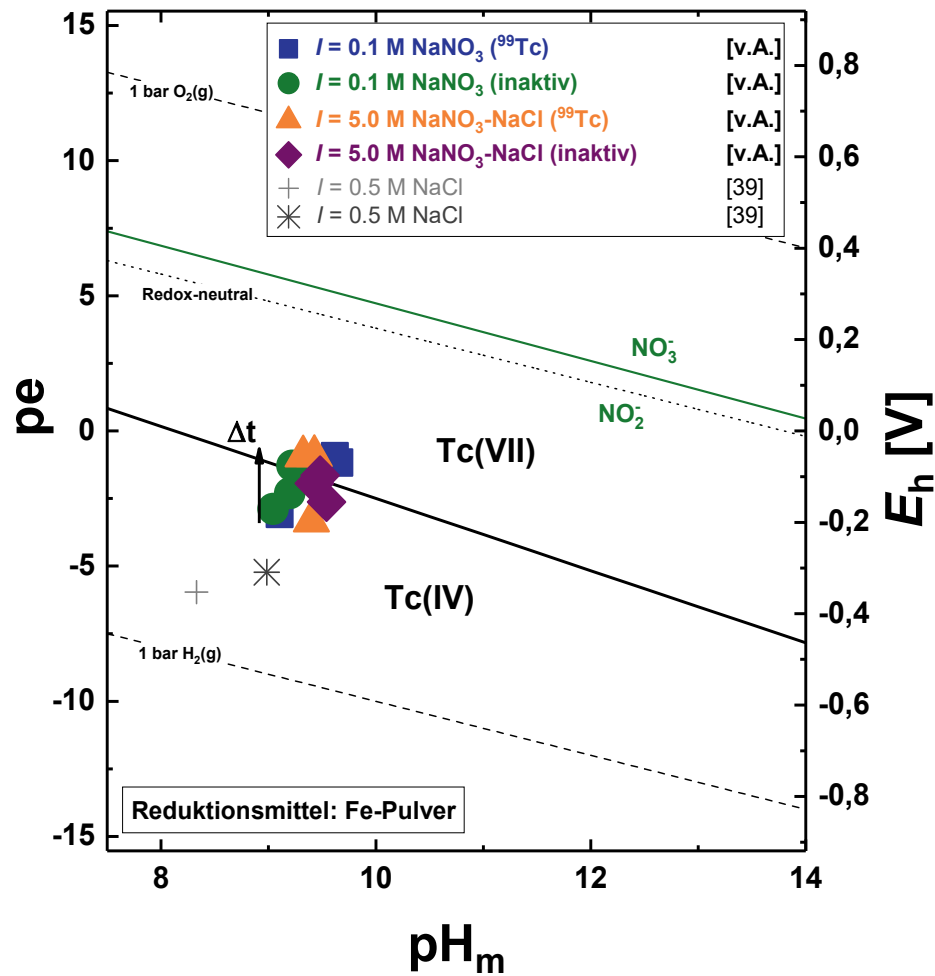


Abbildung 30: Pourbaix-Diagramm von Tc berechnet für $[Tc]_{tot} = 10^{-5} \text{ M}$ mit $I = 0$ und experimentelle pH_m - und pe -Werte in 0,1 M und 5,0 M $NaNO_3$ - $NaCl$ - $NaOH$ -Systemen mit $[NaNO_3] = 0,1 \text{ M}$ und $1,0 \text{ M}$ in Anwesenheit von 10 mg Fe-Pulver. Proben, die mit „inaktiv“ bezeichnet sind, enthalten kein Tc. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten von Yalçintaş et al. (2015) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.³⁹

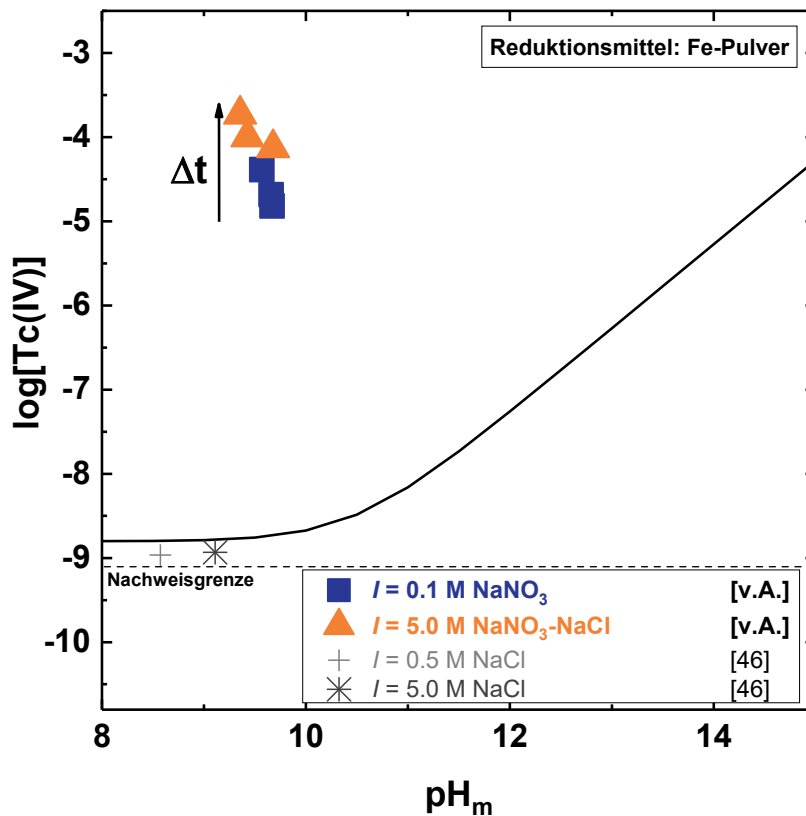


Abbildung 31: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-NaOH}$ -Systemen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 14,5$ in Anwesenheit von 10 mg Fe-Pulver (gefüllte Symbole) und berechnete Tc(IV) Löslichkeit für $I = 0$ (schwarze Linie) unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen aus Yalçintaş et al. (2016). Zum Vergleich sind die Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. (2016) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.⁴⁶

Unter hyperalkalischen pH-Bedingungen ist $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in der Lage sehr reduzierende Bedingungen für mehrere Monate in nitratfreien Lösungen zu puffern.^{37,125} Der Einfluss von Nitrat in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -gepufferten Systemen ist in Abbildung 32 (pH_m - und pe -Werte) und Abbildung 33 (experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc) dargestellt. Da sich $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter Verlust seiner reduzierenden Eigenschaften bei schwach alkalischen und sauren pH_m -Bedingungen zersetzt, wurden in der vorliegenden Studie nur $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -haltige Proben mit $\text{pH}_m \geq 11,5$ untersucht.^{126,127}

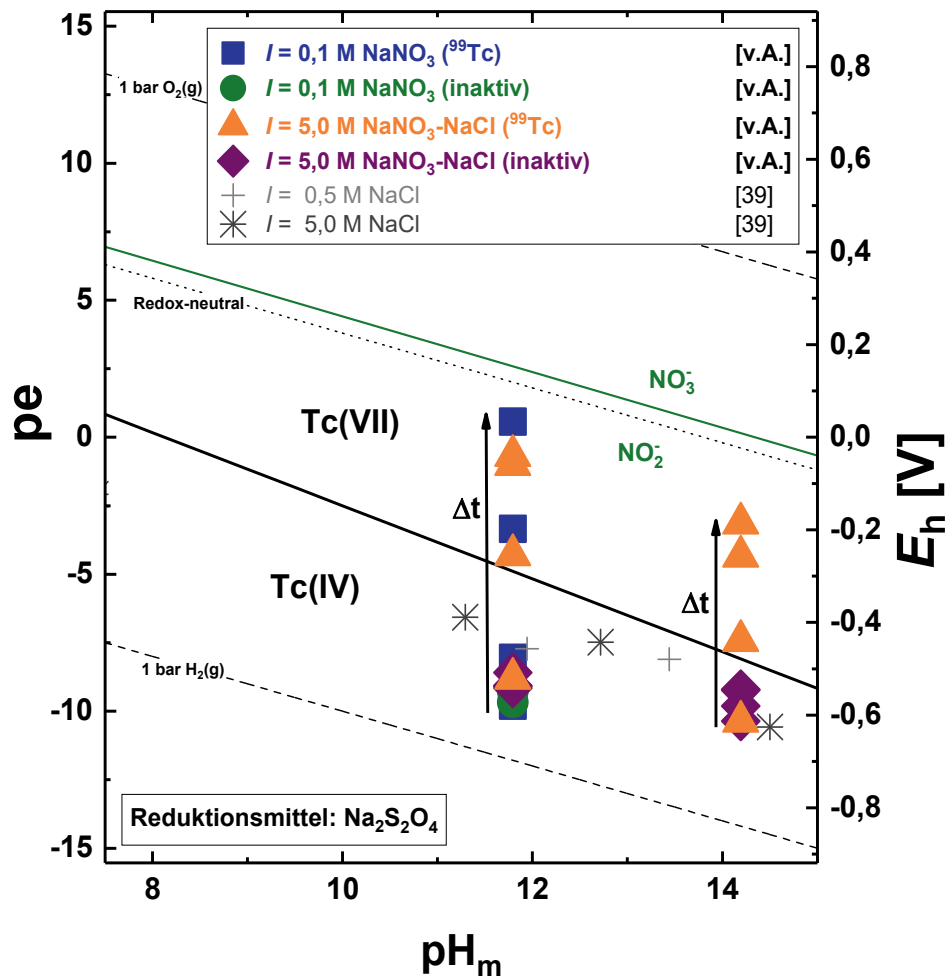


Abbildung 32: Pourbaix-Diagramm von Tc berechnet für $[Tc]_{tot} = 10^{-5} M$ mit $I = 0$ und experimentelle pH_m - und pe -Werte in 0,1 M und 5,0 M $NaNO_3$ - $NaCl$ - $NaOH$ -Systemen mit $[NaNO_3] = 0,1 M$ und 1,0 M in Anwesenheit von 2 mM $Na_2S_2O_4$. Proben, die mit „inaktiv“ bezeichnet sind, enthalten kein Tc. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten von Yalçintaş et al. (2015) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.³⁹

Wie in Abbildung 32 zu sehen ist, induziert Nitrat innerhalb des für dieses System untersuchten Zeitrahmens von $t \leq 265$ Tagen in Abwesenheit von $TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$ nur einen leichten Anstieg der E_h -Werte in $Na_2S_2O_4$ -gepufferten Systemen. Im Gegensatz dazu zeigen alle Proben, die $TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$ als Bodenkörper enthalten, einen signifikanten Anstieg der E_h -Werte bis über die Tc(VII) / Tc(IV)-Stabilitätslinie

hinaus, unabhängig von der Nitratkonzentration oder Ionenstärke. Diese Beobachtung stimmt mit den in Abbildung 33 gezeigten experimentellen Löslichkeitsdaten überein.

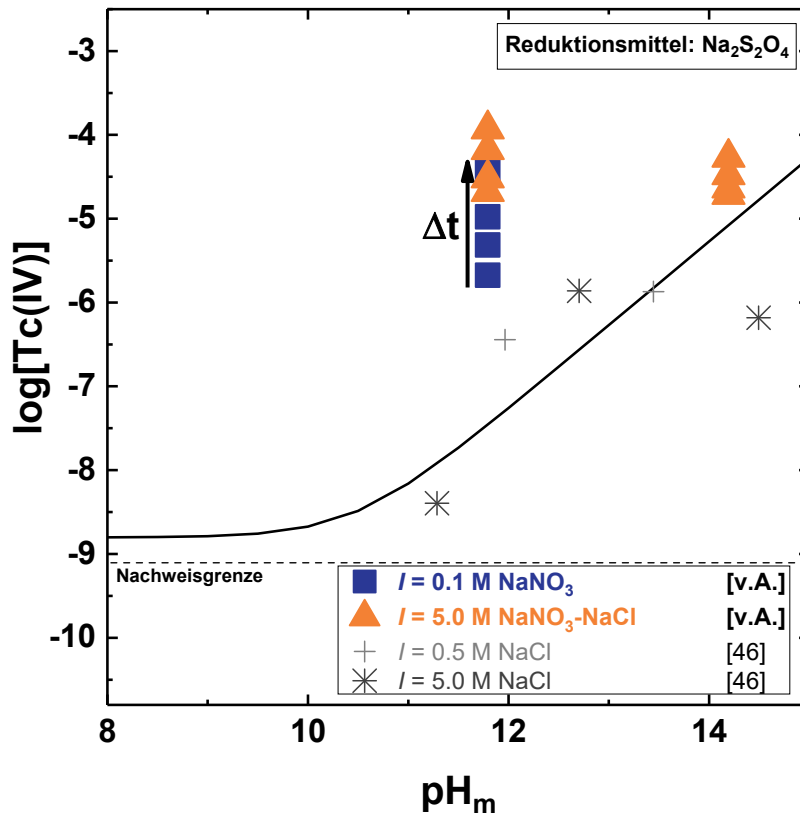


Abbildung 33: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in NaNO₃-NaCl-NaOH-Systemen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 14,5$ in Anwesenheit von 2 mM Na₂S₂O₄ (gefüllte Symbole) und berechnete Tc(IV) Löslichkeit für $I = 0$ (schwarze Linie) unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen aus Yalçintaş et al. (2016). Zum Vergleich sind die Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. (2016) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.⁴⁶

Die in Abbildung 33 dargestellte signifikante Zunahme von [Tc] (verglichen mit der Löslichkeit von Tc(IV) in Abwesenheit von Nitrat) ist auf eine oxidative Auflösung von TcO₂·0,6H₂O(am) unter Bildung der entsprechenden Tc(VII)O₄⁻-Spezies zurückzuführen. Kolorimetrische Tests in ausgewählten Proben, sowohl in Abwesenheit als auch Gegenwart von TcO₂·0,6H₂O(am), zeigen die Anwesenheit von Nitrit nur

in denjenigen Systemen, die Technetium enthalten, was bestätigt, dass die beobachtete Oxidation von Tc(IV) durch die Reduktion von Nitrat zu Nitrit induziert wird. In Abbildung 34 und Abbildung 35 ist die zeitliche Entwicklung der experimentellen pe-Werte in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen in Gegenwart von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$, dargestellt. Beide Abbildungen zeigen, dass der signifikante Anstieg der pe-Werte (6-10 pe-Einheiten) in Anwesenheit von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ innerhalb der ersten 20 Tage Kontaktzeit erfolgt, wohingegen im gesamten Verlauf der Experimente ($t \leq 265$ Tage) lediglich ein weit aus geringerer Anstieg der pe-Werte (< 1 pe-Einheit) in Abwesenheit von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ beobachtet wird. Diese Ergebnisse deuten auf eine katalytische Wirkung von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ auf den Redoxprozess unter diesen Bedingungen hin. Viele Übergangsmetalle (z.B. Fe, Pt, Pd, Rh, u.ä.) katalysieren sowohl anorganische als auch organische Reaktionen.^{128,129,130,131,132} Darüber hinaus wurden in der Literatur auch Technetium selbst katalytische Eigenschaften, z.B. bei der Kohlenwasserstoffreformierung, zugeschrieben.¹³³ Es ist auch bekannt, dass Technetium die Oxidation von Hydrazin durch Salpetersäure beschleunigt, die in Abwesenheit von Technetium nur sehr langsam verläuft (außer bei erhöhten Temperaturen und hoher Azidität).¹³⁴

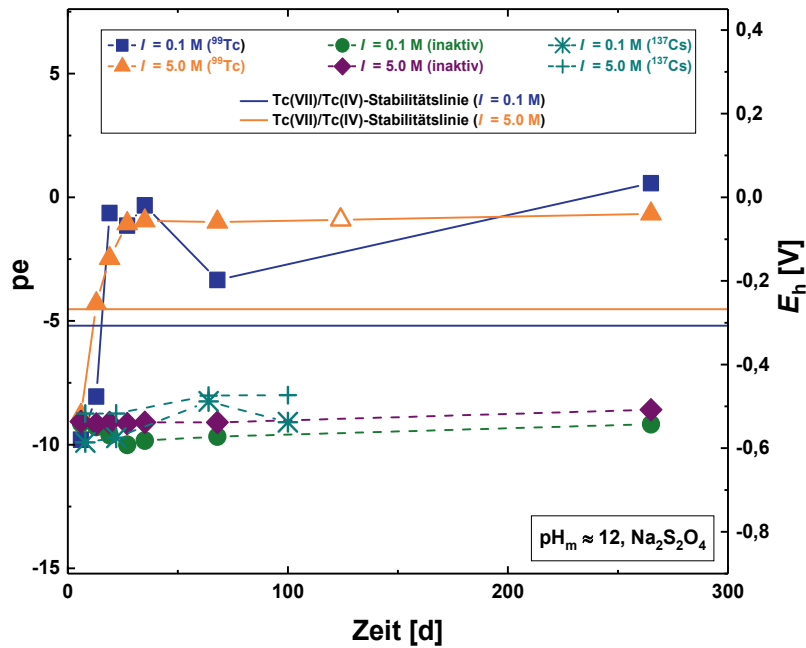


Abbildung 34: Zeitliche Entwicklung von pe in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen bei $\text{pH}_m \approx 12$ in Gegenwart von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. Die für XANES ausgewählte Probe ist als offenes Symbol markiert. Als Vergleichswerte sind die in ^{137}Cs -haltigen Lösungen gewonnenen Daten ebenfalls enthalten (siehe Diskussion am Ende dieses Abschnitts).

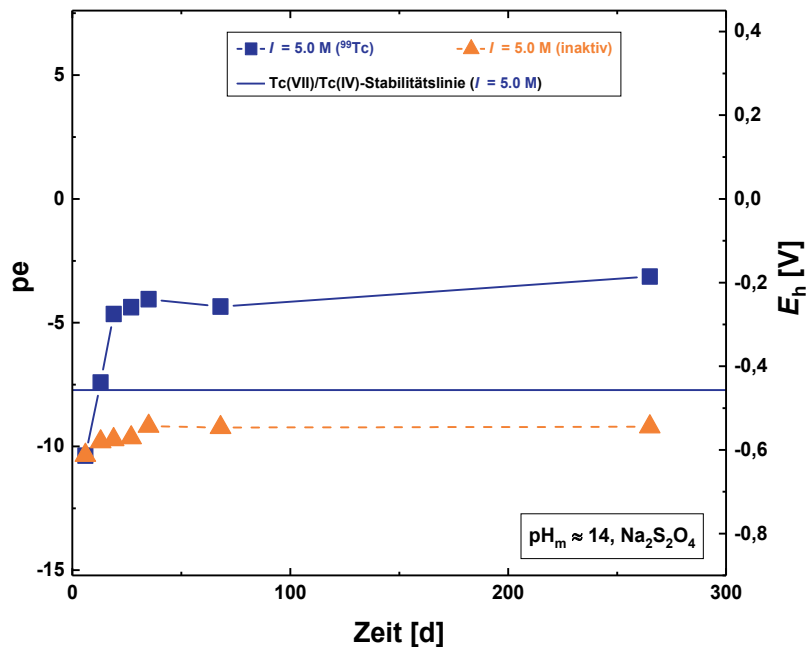


Abbildung 35: Zeitliche Entwicklung von pe in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen bei $\text{pH}_m \approx 14$ in Gegenwart von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$.

Im Gegensatz zu Fe-Pulver und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ist Sn(II) auch in einem breiten pH_m -Bereich, der von stark sauren bis zu hyperalkalischen Bedingungen reicht, ein starkes Reduktionsmittel (nahe der Reduktion von Wasser zu H_2).^{37,125} Der Einfluss von Nitrat in Sn(II)-gepufferten Systemen ist in Abbildung 36 (pH_m - und pe -Werte) und in Abbildung 37 (experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc) dargestellt.

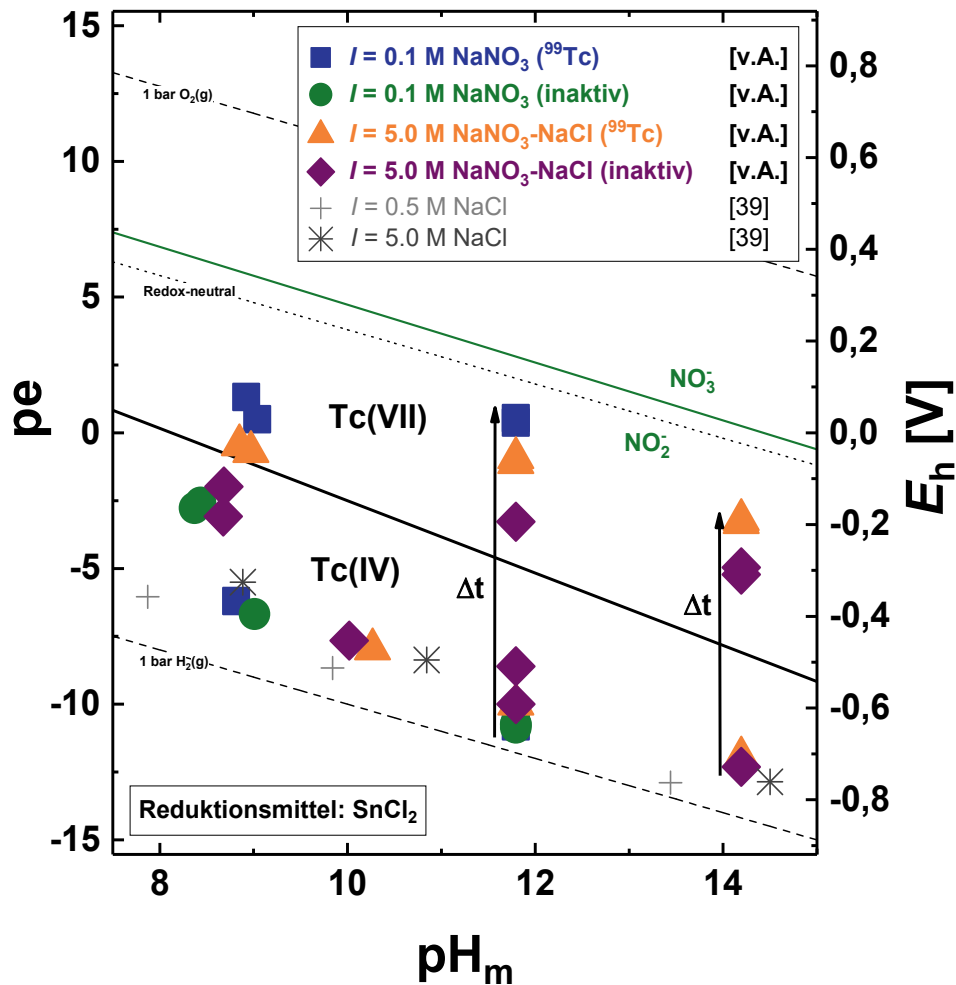


Abbildung 36: Pourbaix-Diagramm von Tc berechnet für $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-5} \text{ M}$ mit $I = 0$ und experimentelle pH_m - und pe -Werte in 0,1 M und 5,0 M NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen mit $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ und $1,0 \text{ M}$ in Anwesenheit von 2 mM SnCl_2 . Proben, die mit „inaktiv“ bezeichnet sind, enthalten kein Tc. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten von Yalçintaş et al. (2015) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.³⁹

Abbildung 36 zeigt, dass Nitrat sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ zu einer Zunahme von E_h in Sn(II)-gepufferten Systemen führt. Abbildung 37 bestätigt, dass für die Proben, die Technetium enthalten, dieser Anstieg von E_h mit einem signifikanten Anstieg der Konzentration von Tc in Lösung korreliert, wie er für die oxidative Auflösung von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ zu Tc(VII) zu erwarten ist. Darüber hinaus zeigt der kolorimetrische Nitrat- / Nitrit-Test die Gegenwart von Nitrit in diesen Proben und bestätigt damit eine Oxidation, die durch die Reduktion von Nitrat ausgelöst wird.

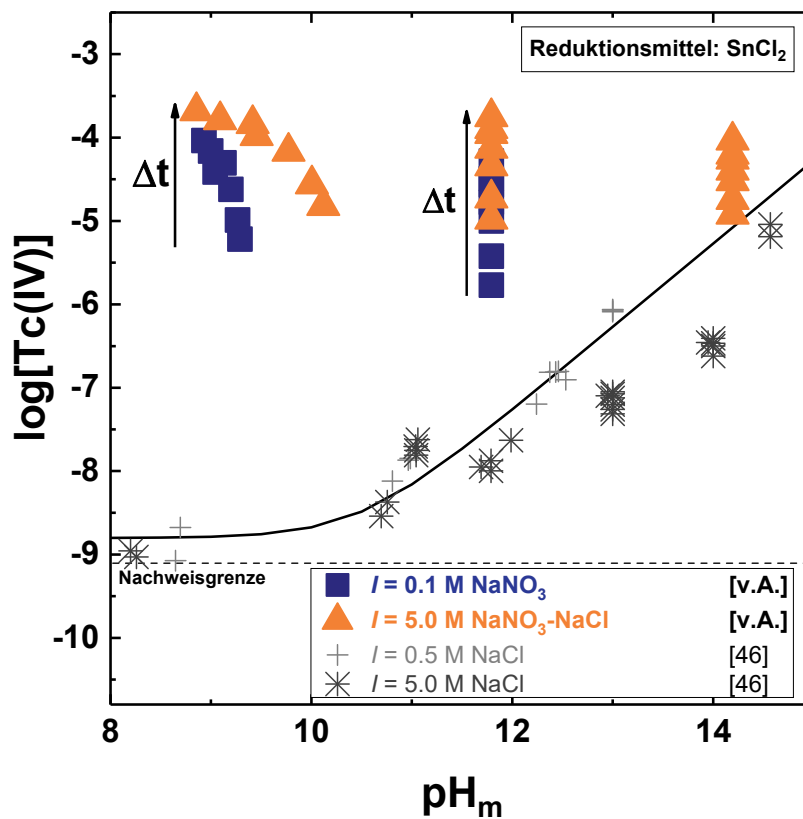


Abbildung 37: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 14,5$ in Anwesenheit von 2 mM SnCl_2 (gefüllte Symbole) und berechnete Tc(IV) Löslichkeit für $I = 0$ (schwarze Linie) unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen aus Yalçintaş et al. (2016). Zum Vergleich sind die Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. (2016) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.⁴⁶

In Abbildung 38, Abbildung 39 und Abbildung 40 ist der zeitliche Verlauf der experimentellen pe -Werte in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen in Gegenwart von SnCl_2 , sowohl in Abwesenheit als auch Anwesenheit von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$, dargestellt. Alle drei Abbildungen zeigen einen signifikant beschleunigten Anstieg der pe -Werte in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$, was wiederum die Rolle dieser festen Phase bei der Katalyse der Redoxreaktion zwischen Nitrat und den reduzierten Spezies im System untermauert. Die Abbildungen verdeutlichen darüber hinaus, dass die E_h -Werte mit steigendem pH -Wert schneller das Stabilitätsfeld von $\text{Tc}(\text{VII})$ erreichen. Dies kann einerseits qualitativ durch die bekannte Stabilisierung höherer Oxidationszustände mit steigendem pH -Wert und andererseits auch quantitativ mithilfe der chemischen Reaktion 3.3-1 und der entsprechenden chemischen Gleichung 3.3-2, die die oxidative Auflösung von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ beschreiben, erklärt werden.



$$\log K_{\text{IVs-VII}}^\circ = \log a_{\text{TcO}_4^-} - 4\text{pH} - 3\text{pe} - 1,4\log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad 3.3-2$$

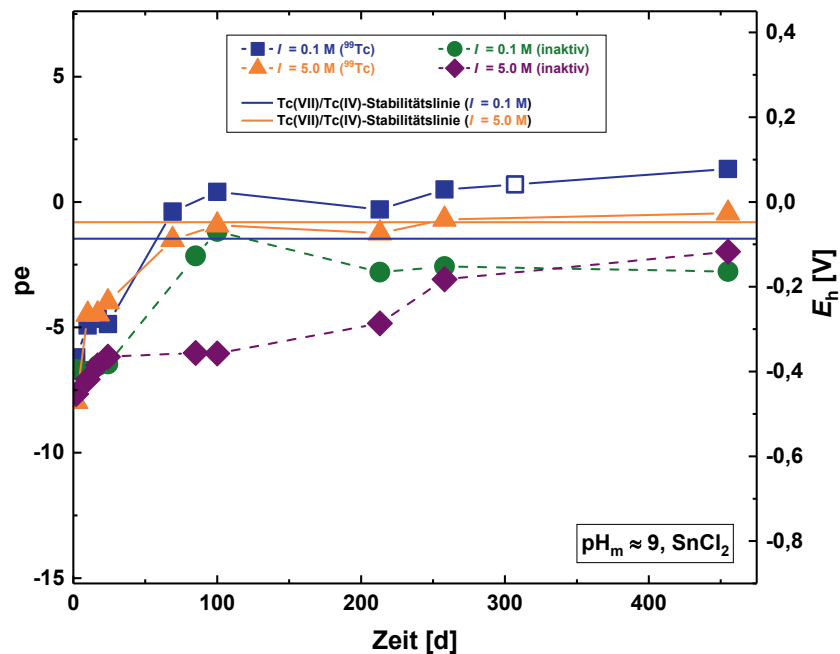


Abbildung 38: Zeitliche Entwicklung von pe in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen bei $\text{pH}_m \approx 9$ in Gegenwart von SnCl_2 , sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. Die für XANES ausgewählte Probe ist als offenes Symbol dargestellt.

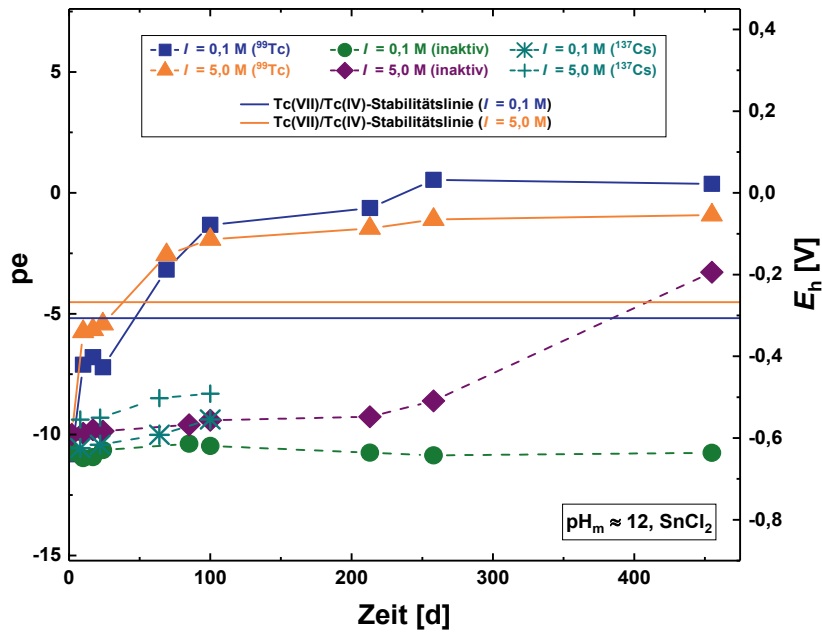


Abbildung 39: Zeitliche Entwicklung von pe in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen bei $\text{pH}_m \approx 12$ in Gegenwart von SnCl_2 , sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. Als Vergleichswerte sind die in ^{137}Cs -haltigen Lösungen gewonnenen Daten ebenfalls enthalten (siehe Diskussion am Ende dieses Abschnitts).

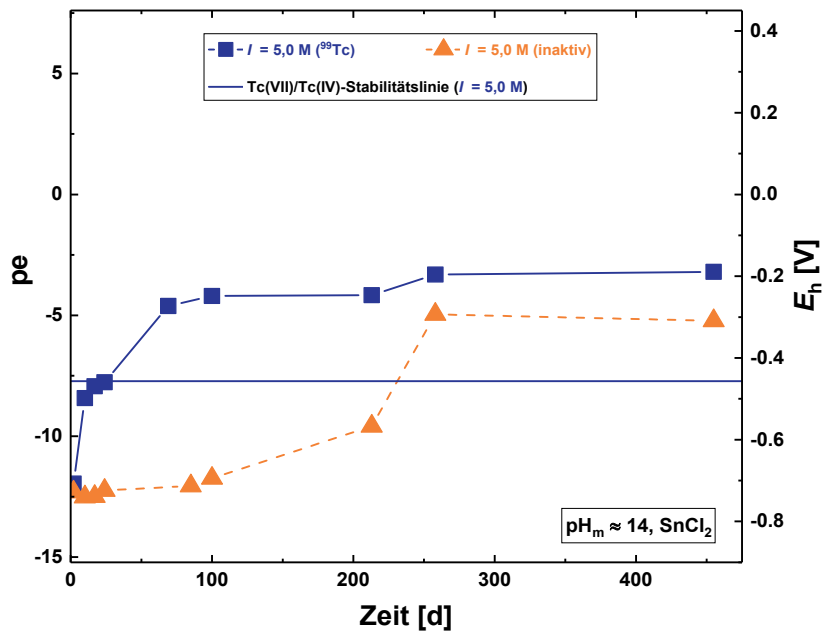


Abbildung 40: Zeitliche Entwicklung von pe in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen bei $\text{pH}_m \approx 14$ in Gegenwart von SnCl_2 , sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$.

Die E_h -Messungen, die in Sn(II)- und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Systemen durchgeführt wurden und zu denen inaktives $\text{ReO}_2(\text{cr})$ (bei gleicher Stoffmenge wie in den Tc-Proben) statt ^{99}Tc zugegeben wurde, waren nicht aussagekräftig. So weisen die Proben, in denen Sn(II) als Reduktionsmittel zugegeben wurde, ebenfalls bereits nach ≈ 60 Tagen oxidierende Bedingungen auf, jedoch zeigen die E_h -Werte der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -gepufferten Systeme auch nach ≥ 100 Tagen keine signifikanten Veränderungen der anfänglichen reduzierenden Bedingungen. Dieses Ergebnis könnte auf eine abgeschwächte katalytische Wirkung des $\text{ReO}_2(\text{cr})$ in nitrathaltigen Lösungen hinweisen und durch die Oberflächenbeschaffenheit des $\text{ReO}_2(\text{cr})$ erklärt werden. Im Gegensatz zur röntgenamorphen Oberfläche des in der vorliegenden Arbeit elektrochemisch hergestellten $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ handelt es sich bei dem verwendeten, gekauften $\text{ReO}_2(\text{cr})$ um einen kristallinen Feststoff (siehe Abbildung 41 in Abschnitt 3.3.3). Heterogene Katalyse erfolgt zumeist durch physikalische oder chemische Bindungen an die Oberfläche des Katalysators (Adsorption bzw. Chemisorption).^{37,125} Dabei bewirkt eine größere Oberfläche häufig eine Erhöhung der katalytischen Wirkung.³⁷ Kristalline Phasen weisen in der Folge häufig schlechtere katalytische Eigenschaften auf, weshalb bspw. bei der Ammoniaksynthese das katalytisch wirksame Eisen mit Aluminiumoxid gemischt wird, um ein Rekristallisieren bei erhöhten Temperaturen zu verhindern.¹²⁵ Vergleichbare Katalyseprozesse könnten somit aufgrund der kristallinen Oberfläche des $\text{ReO}_2(\text{cr})$ im Vergleich zur Tc-Festphase gestört werden, womit die Diskrepanz der Ergebnisse zu erklären wäre.

Die E_h -Messungen, die in Sn(II)- und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Systemen durchgeführt wurden und zu denen kein ^{99}Tc sondern ^{137}Cs (ebenfalls β^- -Strahler, Zerfallsenergie = 0,512 MeV) zugegeben wurde, zeigen keine signifikanten Veränderungen der anfänglichen Redoxbedingungen (siehe Abbildung 34 und Abbildung 39). Diese Beobachtung stimmt mit den E_h -Messungen in „inaktiven“ Systemen überein und untermauert die Erwartung, dass die relativ geringe β^- -Strahlung in diesen Proben bzw. die hiermit korre-

lierte β -Dosis und potentielle Radiolyseeffekte keinen Einfluss auf die Redoxbedingungen haben, sondern die $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festphase in Nitratlösungen als Katalysator in den Redoxprozessen agiert.

3.3.2 Technetium-Redoxspeziation in NaNO_3 -Systemen

Die Ergebnisse der Flüssig-Flüssig-Extraktion sind in Tabelle 16 als prozentualer Anteil an Tc(VII) in der überstehenden Lösung ausgewählter Löslichkeitsproben zusammengefasst.

Tabelle 16: Prozentualer Anteil an tetravalentem Tc in der wässrigen Phase ausgewählter Proben nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit TPPC. (Unsicherheiten: $\text{pH}_m \pm 0,05$, Flüssig-Flüssig-Extraktion $\pm 10\%$).

Reduktionsmittel	Äquilibrierungszeit	$[\text{NaNO}_3]$ [mol·L ⁻¹]	Ionenstärke <i>I</i> [mol·L ⁻¹]	pH_m	Tc(VII) [%]
Kein Reduktionsmittel	245 d	0,1	0,1	9,0	99
	245 d	0,1	0,1	11,8	85
	245 d	1,0	5,0	8,8	96
	245 d	1,0	5,0	11,8	92
	245 d	1,0	5,0	14,2	67
Fe(0)	54 d	0,1	0,1	9,6	99
	54 d	1,0	5,0	9,4	97
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	62 d	0,1	0,1	11,8	48
	62 d	1,0	5,0	11,8	82
	62 d	1,0	5,0	14,2	27
Sn(II)	245 d	0,1	0,1	9,0	99
	245 d	0,1	0,1	11,8	72
	245 d	1,0	5,0	9,0	95
	245 d	1,0	5,0	11,8	88
	245 d	1,0	5,0	14,2	67

In allen Proben bestätigt die Flüssig-Flüssig-Extraktion die Anwesenheit von Tc(VII) in Lösung. In 13 der 15 untersuchten Proben wurde eine Prädominanz von Tc(VII) (> 50 %) beobachtet. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit E_h - und Löslichkeitsmessungen sowie mit thermodynamischen Berechnungen für nitrathaltige Systeme. Es ist zu beachten, dass auch nach Beendigung der Beprobungen ($t \geq 448$ Tage) noch TcO₂·0,6H₂O(am)-Bodenkörper in allen Proben vorhanden und somit die Oxidation noch nicht vollständig abgeschlossen war.

3.3.3 Festphasencharakterisierung in NaNO₃-Systemen

Die für die Tc(IV)-Festphase in (i) 0,09 M NaNO₃ ($I = 0,1$ M) bei $\text{pH}_m = 11,8$ in Anwesenheit von SnCl₂ und (ii) 0,09 M NaNO₃ ($I = 0,1$ M) bei $\text{pH}_m = 11,8$ in Anwesenheit von Na₂S₂O₄ gemessenen Röntgendiffraktogramme (siehe Abbildung 41) weisen sehr breite und schwache Reflexe auf, die den in Abschnitt 3.1.2.1 und 3.2.2.2 der vorliegenden Arbeit gemessenen Röntgenstrukturen entsprechen und somit dem röntgenamorphen TcO₂·0,6H₂O(am) zugeordnet werden können.⁴⁶ Im Gegensatz zur röntgenamorphen Tc(IV)-Festphase weist das Diffraktogramm der ReO₂(cr)-Festphase scharfe Reflexe auf, die der monoklinen α -Modifikation des Rhenium(IV)oxid zugewiesen werden können (PDF-17-0600). Die zusätzlichen Reflexe, die bei $2\theta = 28,6^\circ$ und bei $2\theta = 30,3^\circ$ sichtbar sind, entsprechen NaCl und werden durch den instrumentellen Untergrund (Cu-K β -Strahlung der Röntgenquelle und W-L α_1 -Strahlung durch das Wolframfilament (Kathode)) verursacht.

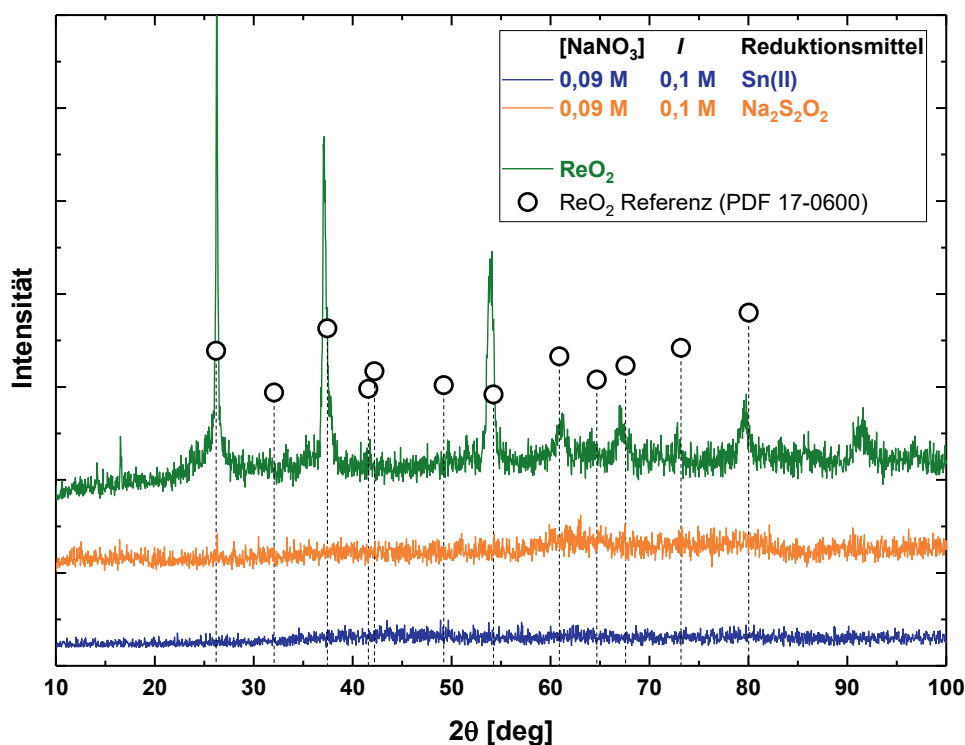


Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme, der mit (i) 0,09 M NaNO₃ ($I = 0,1$ M) bei $\text{pH}_m = 11,8$ in Anwesenheit von SnCl₂ und (ii) 0,09 M NaNO₃ ($I = 0,1$ M) bei $\text{pH}_m = 11,8$ in Anwesenheit von Na₂S₂O₄ kontaktierten Tc(IV)-Festphasen sowie (iii) der ReO₂(cr)-Festphase.

3.3.4 XANES-Messungen in NaNO₃-Systemen

In Abbildung 42 sind die XANES-Spektren der drei Referenzsysteme und der vier ausgewählten Löslichkeitsproben in Gegenwart von Nitrat dargestellt (für (i) die Festphase und die zugehörige, überstehende Lösung der Probe, die in 0,1 M NaNO₃ ($I = 0,1$ M) bei $\text{pH}_m = 9$ ($[\text{Tc}] \approx 6,9 \cdot 10^{-5}$ M) in Anwesenheit von SnCl₂ für 307 Tage äquilibriert wurden und (ii) die Festphase und die zugehörige, überstehende Lösung der Probe, die in 1,0 M NaNO₃ ($I = 5,0$ M) bei $\text{pH}_m = 11,8$ ($[\text{Tc}] \approx 5,9 \cdot 10^{-5}$ M) in Anwesenheit von Na₂S₂O₄ für 124 Tage äquilibriert wurden). Die Form der einzelnen XANES-Spektren und die Energieposition der jeweiligen Wendepunkte in den gemessenen Festphasen belegen die alleinige Anwesenheit von Tc(IV) im Rahmen der Nachweisgrenze der Methode ($< 10\%$ des Stoffmengenanteils). Es lässt sich somit

ausschließen, dass es im Laufe der Experimente zu einer Festphasen-Transformation kam. Die Form der einzelnen XANES-Spektren und die Anwesenheit der charakteristischen Tc(VII)-Vorkantenresonanz (Signatur des $1s \rightarrow 4d$ Übergangs) in der überstehenden Lösung der untersuchten Proben belegen hingegen eindeutig das dominante Vorherrschen von Tc(VII).^{41,105,106} Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Redoxmessungen, die oxidierende ($pe + pH_m$)-Bedingungen in allen Proben zeigen und bestätigen die Resultate der Flüssig-Flüssig-Extraktion, die eine Prädominanz von Tc(VII) in der wässrigen Phase aufzeigen.

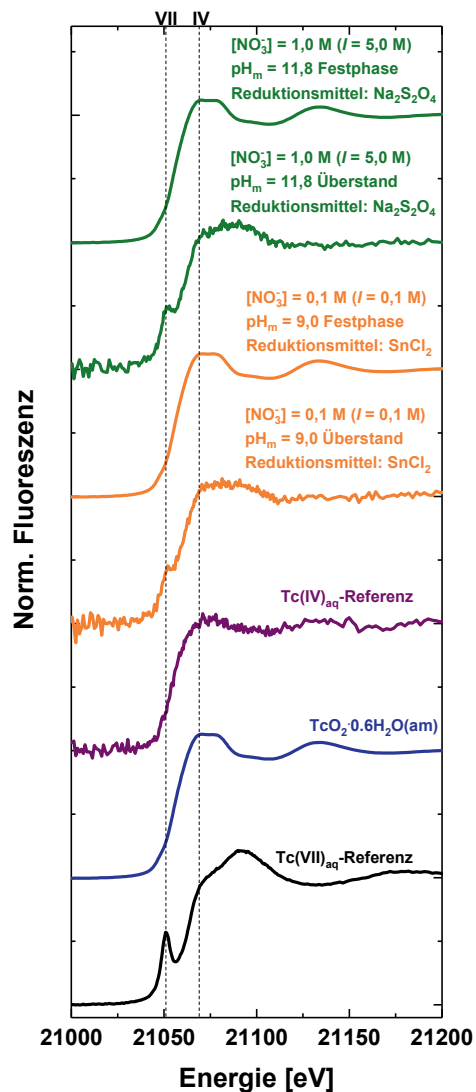


Abbildung 42: Tc-K-Kanten-XANES-Spektren der $Tc(VII)_{aq}$ -Referenz, der ursprünglichen $Tc(IV)$ -Festphase ($TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$), der $Tc(IV)_{aq}$ -Referenz und ausgewählter nitrathaltiger Proben.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden drei unabhängige Studien zum Verhalten von $^{99}\text{Tc(IV)}$ in aquatischen Elektrolytlösungen durchgeführt, deren Zusammensetzungen im Kontext nuklearer Entsorgung von Bedeutung sind. Sie werden nachfolgend noch einmal kurz zusammengefasst.

4.1 Zusammenfassung der Löslichkeitsstudien in KCl-Systemen und endlagertypischen Vergleichslösungen

Kalium ist ein allgegenwärtiges Kation sowohl in Salzformationen, im Oberflächenwasser sowie im Grundwasser. Im Kontext nuklearer Entsorgung wird Kalium besonders bei zementhaltigen Bauwerken und Einhausungen in Endlagern für schwach- und mittlradioaktive Abfälle relevant. Deshalb wurde eine umfassende Untersuchung der Löslichkeit von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten KCl-Lösungen unter sauren bis hyperalkalischen pH-Bedingungen durchgeführt. Die Festphasencharakterisierung mittels XRD, REM-EDX, ICP-OES und TG-DTA identifizierte in Übereinstimmung mit Studien in NaCl-Lösungen die löslichkeitskontrollierende Festphase als $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O(am)}$. Die Analyse der Redoxspeziation durch Flüssig-Flüssig-Extraktion bestätigte das alleinige Vorliegen der tetravalenten Tc-Spezies innerhalb der in der vorliegenden Arbeit betrachteten ($p_e + \text{pH}_m$)-Bedingungen und Kaliumchloridkonzentrationen. Die kürzlich in Yalçıntaş et al. (2016) veröffentlichten chemischen und thermodynamischen Modelle sowie Aktivitätskoeffizienten erklären die Befunde in sauren und pH-neutralen KCl-Lösungen sehr gut. Sowohl thermodynamische SIT- als auch Pitzer-Ansätze wurden verwendet, um thermodynamische Daten und Aktivitätskoeffizienten für die Interaktion von TcO(OH)_3^- -Spezies mit K^+ bei $\text{pH}_m \geq 10$ zu berechnen. Die Kombination der vorlie-

genden Arbeit in KCl-Lösungen mit thermodynamischen Daten und Aktivitätskoeffizienten, die am KIT-INE für NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Systeme erarbeitet wurden, ermöglicht umfassende, realitätsnahe geochemische Berechnungen für Systeme, die im Kontext nuklearer Entsorgung von Bedeutung sind.⁴⁶ Die darüber hinaus durchgeführten Löslichkeitsexperimente in fünf unabhängigen, endlagertypischen Vergleichslösungen zeigen eine ausgezeichnete Konformität mit thermodynamischen Berechnungen unter Verwendung des in der vorliegenden Arbeit präsentierten Modells für das System Tc⁴⁺-H⁺-K⁺-Na⁺-Ca²⁺-Mg²⁺-OH⁻-Cl⁻-H₂O(l). Die gewonnenen Erkenntnisse können somit unmittelbar für Sicherheitsnachweise im Kontext der Endlagerung radioaktiver Abfälle verwendet werden und unterstreichen die Bedeutung der Studie vereinfachter aquatischer Systeme und der darin ermittelbaren thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten als belastbare Grundlage für die Charakterisierung auch komplexerer Systeme.

4.2 Zusammenfassung der Löslichkeitsstudien in NaHCO₃-Na₂CO₃-NaCl-Systemen

Carbonat ist eine relevante Komponente im Porenwasser von Ton und kristallinen Systemen und stellt darüber hinaus eine Hauptkomponente in zementhaltigen Materialien dar. Es wird zudem angenommen, dass organische Abfallbestandteile mit der Zeit zu CO₂(g) abgebaut werden und somit eine potenzielle anthropogene Quelle von Carbonat darstellen. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Löslichkeit von Tc(IV) systematisch in Abhängigkeit von der Carbonatkonzentration, Ionenstärke und pH_m / [OH⁻] untersucht. Die Festphasencharakterisierung mittels XAFS, XRD, REM-EDX, quantitativer chemischer Analyse und TG-DTA identifizierte die löslichkeitskontrollierende Festphase als TcO₂·0,6H₂O(am) in Übereinstimmung mit früheren Studien in carbonatfreien NaCl-Lösungen. Die Redoxspeziation durch Flüssig-Flüssig-Extraktion und XANES bestätigte das alleinige Vorliegen wässriger

Tc(IV)-Spezies unter den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Bedingungen. Ein starker Carbonat-Effekt wurde in allen untersuchten Proben beobachtet, was zu einer um bis zu 3,5 Größenordnungen höheren Löslichkeit als in carbonatfreien Systemen führte. Eine sehr lange Äquilibrationszeit ($t \geq 275$ Tage) war erforderlich, um in den meisten der untersuchten Löslichkeitssystemen Gleichgewichtsbedingungen zu erreichen. Dies ist möglicherweise der Grund für die signifikanten Diskrepanzen, die bei früheren Löslichkeitsstudien beobachtet wurden, in denen viel kürzere Äquilibrationszeiten zu einer Unterschätzung der Carbonatkomplexierung auf die Löslichkeit von Tc(IV) geführt haben könnten.

Die Kombination aus Steigungsanalysen der Löslichkeitsdaten, Festphasencharakterisierung und DFT-Rechnungen zeigten, dass der Komplex $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ in Carbonatlösungen mit $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 11$ dominiert. Diese Beobachtung stimmt mit dem in der NEA-TDB ausgewählten chemischen Modell überein. Die in dieser Arbeit abgeleiteten thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten zeigen, dass die Stabilität dieses Komplexes in früheren thermodynamischen Studien deutlich unterschätzt wurde.

Oberhalb von $\text{pH}_m \approx 11$ deuten die gewonnenen Löslichkeitsdaten auf die Bildung von zuvor nicht berichteten Tc(IV)-OH-CO₃-Komplexen, möglicherweise in Form der $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ -Spezies, hin. Die pH-Abhängigkeit des für $C_{\text{tot}} = 0,1$ M und $[\text{OH}^-] \geq 0,01$ M beobachteten Löslichkeitsverhaltens und die sehr langsame Kinetik (ansteigende [Tc] über $t \geq 450$ Tage) deuten jedoch auch auf die Bildung weiterer Tc(IV)-OH-CO₃-Komplexe hin. Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Daten erlauben, diese Beobachtungen lediglich in einem vorläufigen thermodynamischen Modell und mit vorläufigen Aktivitätskoeffizienten zu parametrisieren. Zur Erstellung eines abgesicherten Modells bedarf es weiterer Untersuchungen in diesem hyperalkalischen pH-Bereich, die zum Zeitpunkt der Anfertigung der vorliegenden Arbeit am KIT-INE weitergeführt werden sollen.

Die vorliegende Arbeit liefert jedoch klare empirische Löslichkeitsobergrenzen, die es erlauben, den Quellterm von Tc(IV) in carbonathaltigen alkalischen Systemen abzuschätzen. Die ermittelten Daten bilden den derzeit umfassendsten thermodynamischen Datensatz für das $\text{Tc}^{4+}\text{-Na}^+\text{-H}^+\text{-Cl}^-\text{-OH}^-\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O(l)}$ -System. Sie erlauben geochemische Berechnungen, mit denen sich eine Vielzahl möglicher Szenarien im Kontext nuklearer Entsorgung simulieren lassen.

4.3 Zusammenfassung der Redox- und Löslichkeitsstudien in NaNO_3 -Systemen

Der Einfluss von Nitrat auf das Redoxpotential verschiedener Reduktionssysteme (Fe-Pulver, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, SnCl_2) und der daraus folgende Einfluss auf die Löslichkeit von Tc(IV) wurden in alkalischen, verdünnten bis konzentrierten NaCl-Systemen untersucht. Nitrathaltiger radioaktiver Abfall stammt häufig aus Wiederaufbereitungsschritten (bspw. dem PUREX-Prozess) und kann bei Wasserzutritt zu bituminierten bzw. zementierten Abfällen freigesetzt werden. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass Nitrat in den meisten der ausgewerteten Systeme einen Anstieg der E_h -Werte induziert. Dabei wird ein besonders starker (6-10 pe-Einheiten) und schneller (5-50 Tage) Effekt in Gegenwart von $\text{Tc(IV)O}_2\cdot 0,6\text{H}_2\text{O(am)}$ beobachtet. Diese Beobachtung deutet auf eine katalytische Rolle der Tc(IV)-Festphase in den Redoxprozessen zwischen Nitrat und den untersuchten Reduktionssystemen hin. Nitrat bewirkt folglich die Oxidation von Tc(IV) zu Tc(VII), welches unter den untersuchten Bedingungen als sehr mobiles TcO_4^- vorliegt. Flüssig-Flüssig-Extraktion und XANES-Messungen bestätigten, dass Technetium überwiegend als Tc(VII) in der Lösung vorliegt, was darauf hinweist, dass die Erhöhung der Löslichkeit auf die oxidative Auflösung von $\text{TcO}_2\cdot 0,6\text{H}_2\text{O(am)}$ zurückzuführen ist. Des Weiteren bestätigt die Identifizierung von Nitrit durch kolorimetrische Tests, dass die beobachtete Oxidation von Tc(IV) durch die Reduktion von Nitrat zu Nitrit induziert wird. Die Entwicklung des E_h -

Wertes in nitrathaltigen Systemen bei Gegenwart von ^{137}Cs (und Abwesenheit von ^{99}Tc) verläuft analog den inaktiven Systemen, was darauf hinweist, dass die katalytische Rolle von Technetium nicht durch die β -Strahlendosis von ^{99}Tc in den Löslichkeitsexperimenten mit $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ erzeugt wird.

Die experimentellen Beobachtungen bestätigen, dass Nitrat $\text{Tc}(\text{IV})$ zu oxidieren vermag. Dies ist insbesondere in den Bereichen eines Endlagers relevant, in denen die Nitratkonzentration hoch ist und das Vorhandensein reduzierender Abfallbestandteile (z.B. Eisen) überkompensiert. Obwohl kinetisch gehemmt, wird die Rolle von Nitrat als Oxidationsmittel durch die Anwesenheit einer $\text{Tc}(\text{IV})$ -Festphase eindeutig begünstigt. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind somit insbesondere für die Ableitung des Technetium-Quellterms von schwach- und mittelradioaktiven Abfällen in Szenarien mit großen Nitratinventaren relevant.

Literaturverzeichnis

- 1 A. Baumann, E. Yalçintaş, X. Gaona, M. Altmaier and H. Geckeis. *Solubility and hydrolysis of Tc(IV) in dilute to concentrated KCl solutions: an extended thermodynamic model for Tc^{4+} - H^+ - K^+ - Na^+ - Mg^{2+} - Ca^{2+} - OH^- - Cl^- - $H_2O(l)$ mixed systems*. New Journal of Chemistry, 41, 9077-9086, 2017.
- 2 A. Baumann, E. Yalçintaş, X. Gaona, R. Polly, K. Dardenne, T. Prüßmann, J. Rothe, M. Altmaier and H. Geckeis. *Thermodynamic description of Tc(IV) solubility and carbonate complexation in alkaline $NaHCO_3$ - Na_2CO_3 - $NaCl$ systems*. Dalton Transactions, 47, 4377-4392, 2018.
- 3 A. Baumann, E. Yalçintaş, X. Gaona, K. Dardenne, T. Prüßmann, J. Rothe, S. Duckworth, M. Altmaier and H. Geckeis. *Impact of nitrate on the redox chemistry and solubility of Tc(IV) in alkaline, dilute to concentrated NaCl systems*. Am 08.02.2018 zur Veröffentlichung in Applied Geochemistry eingereicht.
- 4 B. Craeye, G. D. Schutter, H. V. Humbeeck and A. V. Cotthem, *Concrete containers for containment of vitrified high-level radioactive waste: The Belgian approach*, Taylor & Francis Group, London, 2009.
- 5 E. Wieland and L. R. V. Loon, *Cementitious Near-Field Sorption Data Base for Performance Assessment of an ILW Repository in Opalinus Clay*, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland, Villigen, Switzerland, 2003.
- 6 H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Telford, London, 2nd Edition, 1997.

- 7 C. Bube, V. Metz, E. Bohnert, K. Garbev, D. Schild and B. Kienzler. *Long-term cement corrosion in chloride-rich solutions relevant to radioactive waste disposal in rock salt – Leaching experiments and thermodynamic simulations*. Physics and Chemistry of the Earth, 64, 87-94, **2013**.
- 8 J.-F. Lucchini, M. Borkowski, M. K. Richmann, S. Ballard and D. T. Reed. *Solubility of Nd^{3+} and UO_2^{2+} in WIPP brine as oxidation-state invariant analogs for plutonium*. Journal of Alloys and Compounds, 506-511, **2007**.
- 9 A. C. Snider, N. A. Wall, M. J. Chavez and D. S. Kessel, *Verification of the Definition of Generic Weep Brine and the Development of a Recipe for this Brine*, Sandia National Laboratories, Waste Isolation Pilot Plant, **2003**.
- 10 H. Geckeis, K.-J. Röhlig and K. Mengel. *Chemie im Endlagersystem - Endlagerung radioaktiver Abfälle*. Chemie in unserer Zeit, 46, 282-293, **2012**.
- 11 Reaktor-Sicherheitskommission, *Gase im Endlager (Beratungsauftrag RS III 2 – 17015/8 vom 27.04.2004)*, Bonn, **2005**.
- 12 ANDRA, *Dossier 2005 Argile: Architecture and management of a geological repository*, **2005**.
- 13 International Atomic Energy Agency (IAEA), *Bituminization of Radioactive Wastes*, Vienna, **1970**.
- 14 K. Irisawa, O. Ohson and Y. Meguro. *Effects of salt content on leaching properties of synthetic bituminized wastes*. Journal of Nuclear Science and Technology, 51, 323-331, **2014**.
- 15 B. Kienzler, *Schwach- und mittelradioaktive Abfälle: Organische Matrices*, Karlsruhe, **2017**.
- 16 E. Weetjens, X. Sillen and E. Valcke. *Deep Disposal of Eurobitum Bituminised Waste: Scoping Calculations of Nitrate Release*. MRS Proceedings, 932, **2006**.

- 17 C. Borkel, M. Schlieker, B. Kienzler and V. Metz, *Degradation of real scale cemented simulated waste forms over 35 years in salt solutions*, presented in part at the Mechanisms and Modelling of Waste / Cement Interactions 2016, Murten, Switzerland, 22-25.05.2016, **2016**.
- 18 M. Atkins and F. P. Glasser. *Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization*. Waste Management, 12, 105-131, **1992**.
- 19 J. D. Palmer and G. A. Fairhall. *Properties of cement systems containing intermediate level wastes*. Cement and Concrete Research, 22, 325-330, **1992**.
- 20 P. Bénard, C. C. D. Coumes, S. Garrault, A. Nonat and S. Courtois. *Dimensional stability under wet curing of mortars containing high amounts of nitrates and phosphates*. Cement and Concrete Research, 38, 1181-1189, **2008**.
- 21 International Atomic Energy Agency (IAEA), *Improved cement solidification of low and intermediate level radioactive wastes*, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, **1993**.
- 22 L. André, H. Pauwels, M. Azaroual, A. Albrecht and M.-A. Romero, *Reactivity of nitrates in the different storage compartments of type-b wastes*, Lille, France, **2007**.
- 23 T. Hicks, T. D. Baldwin, P. J. Hooker, P. Richardson, N. Chapman, I. McKinley and F. Neall, *Concepts for the Geological Disposal of Intermediate-level Radioactive Waste*, Galson Sciences Ltd, Rutland, UK, **2017**.
- 24 P. D. Cannière, A. Maes, S. Williams, C. Bruggeman, T. Beauwens, N. Maes and M. Cowper, *Behaviour of Selenium in Boom Clay*, SCK•CEN, Mol, Belgium, **2010**.
- 25 R. C. P. Hill, J. G. Reynolds and P. I. Rutland, *A Comparison Of Hanford And Savannah River Site High-Level Wastes*, United States, **2011**.

- 26 R. J. Serne and B. M. Rapko. *Technetium Inventory, Distribution, and Speciation in Hanford Tanks*. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, **2014**.
- 27 D. J. Chaiko, Y. Vojta and M. Takeuchi. *Extraction of Technetium From Simulated Hanford Tank Wastes*. Separation Science and Technology, 30, 1123-1137, **1995**.
- 28 A. Albrecht, A. Bertron, G. Berger, N. Bleyen, P. D. Cannière, B. Erable, M. Libert, H. Pauwels, I. Pointeau, C. Sergeant, J. Small, L. Truche and E. Valcke, *Behaviour of nitrate present in nuclear waste and impact on repository chemistry and safety*, presented in part at the Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Montpellier, October 21-25, 2012, **2012**.
- 29 A. Bertron, N. Jacquemet, B. Erable, C. Sablayrolles, G. Escadeillas and A. Albrecht. *Reactivity of nitrate and organic acids at the concrete-bitumen interface of a nuclear waste repository cell*. Nuclear Engineering and Design, 268, 51-57, **2014**.
- 30 M.-F. Libert, *Nitrate reducing bacterial activity under alkaline conditions found in intermediate level nuclear waste repositories*, presented in part at the Nuwcem 2011, Avignon, France, **2011**.
- 31 L. Truche, G. Berger, A. Albrecht and L. Domergue. *Abiotic nitrate reduction induced by carbon steel and hydrogen: Implications for environmental processes in waste repositories*. Applied Geochemistry, 28, 155-163, **2013**.
- 32 J. A. Rard, M. H. Rand, G. Anderegg and H. Wanner, *Chemical Thermodynamics of Technetium*, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, **1999**.

- 33 F. A. A. d. Jonge and E. K. J. Pauwels. *Technetium, the missing element*. European Journal of Nuclear Medicine, 23, 336-344, **1996**.
- 34 R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer and M. H. Rand, *Update on the Chemical Thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc*, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, **2003**.
- 35 L. Gmelin, R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, E. Fluck, D. C. Gesellschaft and G.-I. f. A. C. u. Grenzgebiete, *Gmelin handbook of inorganic chemistry - Tc Technetium : Supplement Volume 1 General properties. Isotopes. Production. Biology*, Springer-Verlag, Berlin, 8th Edition, **1982**.
- 36 World Nuclear Association (WNA), Radioisotopes in Medicine, <http://www.world-nuclear.org/info/Non-Power-Nuclear-Applications/Radioisotopes/Radioisotopes-in-Medicine/>, (accessed 13.02.2014).
- 37 E. Riedel and C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, Boston, 9th Edition, **2015**.
- 38 V. Neck, M. Altmaier and T. Fanghänel. *Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen*. Comptes Rendus Chimie, 10, 959-977, **2007**.
- 39 E. Yalçıntaş, X. Gaona, A. C. Scheinost, T. Kobayashi, M. Altmaier and H. Geckeis. *Redox chemistry of Tc(VII)/Tc(IV) in dilute to concentrated NaCl and MgCl₂ solutions*. Radiochimica Acta, 103, 57-72, **2015**.
- 40 G. A. Mazzocchin, F. Magno, U. Mazzi and R. Portanova. *Voltammetric behaviour of aqueous technetate(VII) ion*. Inorganica Chimica Acta, 9, 263-268, **1974**.

- 41 W. W. Lukens, D. K. Shuh, N. C. Schroeder and K. R. Ashley. *Identification of the Non-Perchnetate Species in Hanford Waste Tanks, Tc(I)– Carbonyl Complexes*. Environmental Science & Technology, 38, 229-233, **2004**.
- 42 F. Poineau, M. Fattahi, G. Montavon and B. Grambow. *Condensation mechanisms of tetravalent technetium in chloride media*. Radiochimica Acta, 94, 291-299, **2006**.
- 43 F. Poineau, M. Fattahi, C. D. Auwer, C. Hennig and B. Grambow. *Speciation of technetium and rhenium complexes by in situ XAS-electrochemistry*. Radiochimica Acta, 94, 283-289, **2006**.
- 44 U. Mazzi, R. Schibli, H.-J. Pietzsch, J.-U. Künstler and H. Spies, *Technetium-99m Pharmaceuticals*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- 45 T. Kobayashi, A. C. Scheinost, D. Fellhauer, X. Gaona and M. Altmaier. *Redox behavior of Tc (VII)/Tc (IV) under various reducing conditions in 0.1 M NaCl solutions*. Radiochimica Acta, 101, 323-332, **2013**.
- 46 E. Yalçıntaş, X. Gaona, M. Altmaier, K. Dardenne, R. Polly and H. Geckeis. *Thermodynamic description of Tc(IV) solubility and hydrolysis in dilute to concentrated NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions*. Dalton Transactions, 45, 8916–8936, **2016**.
- 47 N. J. Hess, Y. Xia, D. Rai and S. D. Conradson. *Thermodynamic Model for the Solubility of TcO₂·xH₂O(am) in the Aqueous Tc(IV) – Na⁺ – Cl⁻ – H⁺ – OH⁻ – H₂O System*. Journal of Solution Chemistry, 33, 199–226, **2004**.
- 48 L. Vichot, G. Ouvrard, G. Montavon, M. Fattahi, C. Musikas and B. Grambow. *XAS study of technetium(IV) polymer formation in mixed sulphate/chloride media*. Radiochimica Acta, 90, 575-579, **2002**.

- 49 L. Vichot, M. Fattahi, C. Musikas and B. Grambow. *Tc(IV) chemistry in mixed chloride/sulphate acidic media. Formation of polyoxopolymetallic species*. Radiochimica Acta, 91, 263-271, **2003**.
- 50 T. E. Eriksen, P. Ndalamba, J. Bruno and M. Caceci. *The Solubility of $TcO_2 \cdot nH_2O$ in Neutral to Alkaline Solutions under Constant pCO_2* . Radiochimica Acta, 58/59, 67-70, **1992**.
- 51 T. E. Eriksen, P. Ndalamba, D. Cui, J. Bruno, M. Caceci and K. Spahiu. *Solubility of the redox-sensitive radionuclides ^{99}Tc and ^{237}Np under reducing conditions in neutral to alkaline solutions. Effect of carbonate*. SKB Technical Report, 93-18, **1993**.
- 52 D. J. Liu, J. Yao, B. Wang, C. Bruggeman and N. Maes. *Solubility study of $Tc(IV)$ in a granitic water*. Radiochimica Acta, 95, 523-528, **2007**.
- 53 I. Alliot, C. Alliot, P. Vitorge and M. Fattahi. *Speciation of Technetium(IV) in Bicarbonate Media*. Environmental Science & Technology, 43, 9174-9182, **2009**.
- 54 I. T. Burke, C. Boothman, J. R. Lloyd, R. J. G. Mortimer, F. R. Livens and K. Morris. *Effects of Progressive Anoxia on the Solubility of Technetium in Sediments*. Environmental Science & Technology, 39, 4109-4116, **2005**.
- 55 J. P. Icenhower, N. P. Qafoku, J. M. Zachara and W. J. Martin. *The biogeochemistry of technetium: A review of the behavior of an artificial element in the natural environment*. American Journal of Science, 310, 721-752, **2010**.
- 56 J. D. Istok, J. M. Senko, L. R. Krumholz, D. Watson, M. A. Bogle, A. Peacock., Y. J. Chang and D. C. White. *In Situ Bioreduction of Technetium and Uranium in a Nitrate-Contaminated Aquifer*. Environmental Science & Technology, 38, 468-475, **2004**.

- 57 X. Li and L. R. Krumholz. *Influence of Nitrate on Microbial Reduction of Pertechnetate*. Environmental Science & Technology, 42, 1910-1915, **2008**.
- 58 G. T. W. Law, A. Geissler, C. Boothman, I. T. Burke, F. Livens, J. R. Lloyd and K. Morris. *Role of Nitrate in Conditioning Aquifer Sediments for Technetium Bioreduction*. Environmental Science & Technology, 44, 150-155, **2010**.
- 59 N. C. Schroeder, S. D. Radzinski, K. R. Ashley, A. P. Truong and G. D. Whitener. *Feed Adjustment Chemistry for Hanford 101-SY and 103-SY Tank Waste: Attempts to Oxidize the Non-Pertechnetate Species*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 250, 271-284, **2001**.
- 60 N. P. Qafoku, R. J. Serne, J. J. Neeway, J. J. H. Westsik, A. R. Lawter, M. M. V. Snyder and T. G. Levitskaia, *Technetium and Iodine Getters to Improve Cast Stone Performance*, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, **2015**.
- 61 T. G. Levitskaia, B. M. Rapko, A. Anderson, J. M. Peterson, S. D. Chatterjee, E. D. Walter, H. M. Cho and N. M. Washton, *Speciation and Oxidative Stability of Alkaline Soluble, Non-Pertechnetate Technetium*, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, **2014**.
- 62 K. S. Pitzer. *Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations*. Journal of Chemical Physics, 77, 268-277, **1972**.
- 63 C. Czeslik, H. Seemann and R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2nd Edition, **2007**.
- 64 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 3rd Edition, **2001**.
- 65 E. A. Guggenheim and J. C. Turgeon. *Specific interaction of ions*. Transactions of the Faraday Society, 51, 747-761, **1955**.

- 66 E. A. Guggenheim. *L. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 19, 588-643, **1935**.
- 67 G. Scatchard. *Concentrated Solutions of Strong Electrolytes*. Chemical Reviews, 19, 309-327, **1936**.
- 68 J. N. Brønsted. *Calculation of the osmotic and activity functions in solutions of uni-univalent salts*. Journal of the American Chemical Society, 44, 938-948, **1922**.
- 69 C. E. Harvie and J. H. Weare. *The prediction of mineral soluhilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25°C*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 981-997, **1980**.
- 70 C. E. Harvie, N. Moller and J. H. Weare. *The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 723-751, **1984**.
- 71 R. P. Buck, S. Rondinini, A. K. Covington, F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camoes, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer and G. S. Wilson. *Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002)*. Pure and Applied Chemistry, 74, 2169-2200, **2002**.
- 72 V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, V. Metz and B. Kienzler, *Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für die Schachanlage Asse, Teil 3: Löslichkeitsexperimente zur Absicherung der thermodynamischen Datenbasis*, Insitute for Nuclear Waste Disposal (INE), Forschungszentrum Karlsruhe, **2003**.

- 73 K. G. Knauss, T. J. Wolery and K. J. Jackson. *A new approach to measuring pH in brines and other concentrated electrolytes*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1519-1523, **1990**.
- 74 M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller and T. Fanghänel. *Solid-liquid equilibria of $Mg(OH)_2(cr)$ and $Mg_2(OH)_3Cl_4 \cdot H_2O(cr)$ in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H₂O at 25°C*. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 67, 3595-3601, **2003**.
- 75 M. Altmaier, V. Neck and T. Fanghänel. *Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl₂ solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes*. *Radiochimica Acta*, 96, 541-550, **2008**.
- 76 M. Altmaier, F. Bok, X. Gaona, C. Marquardt, V. Montoya, H. C. Moog, A. Richter, T. Schrage, W. Voigt and S. Wilhelm, *THEREDA Thermodynamische Referenz-Datenbasis*, Report 978-3-944161-77-8, **2015**.
- 77 M. Herm, X. Gaona, T. Rabung, D. Fellhauer, C. Crepin, K. Dardenne, M. Altmaier and H. Geckeis. *Solubility and spectroscopic study of AnIII/LnIII in dilute to concentrated Na-Mg-Ca-Cl-NO₃ solutions*. *Pure and Applied Chemistry*, 87(5), 487-502, **2015**.
- 78 L. Duro, V. Montoya, E. Colàs and D. García, *Groundwater equilibration and radionuclide solubility calculations*, Nuclear Waste Management Organization, Toronto, Canada, **2010**.
- 79 R. Kopunec, F. N. Abudeab and S. Skragkovfi. *Extraction of pertechnetate with tetraphenylphosphonium in the presence of various acids, salts and hydroxides*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 230, 51-60, **1998**.

- 80 A. Zimina, K. Dardenne, M. A. Denecke, D. E. Doronkin, E. Huttel, H. Lichtenberg, S. Mangold, T. Pruessmann, J. Rothe, T. Spangenberg, R. Steininger, T. Vitova, H. Geckeis and J.-D. Grunwaldt. *CAT-ACT—A new highly versatile x-ray spectroscopy beamline for catalysis and radionuclide science at the KIT synchrotron light facility ANKA*. Review of Scientific Instruments, 88, 113113, **2017**.
- 81 Karlsruhe Institute of Technology (KIT), ANKA - Test Facility and Synchrotron Radiation Source, <http://www.anka.kit.edu>, (accessed 01.06.2017).
- 82 B. Ravel and M. Newville. *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. Journal of Synchrotron Radiation, 12, 537-541, **2005**.
- 83 R. Polly, B. Schimmelpfennig, E. Yalçıntaş, X. Gaona and M. Altmaier, *Tc(IV) hydrolysis species and ternary Na/Ca-TcIV-OH complexes in alkaline CaCl₂ and NaCl solutions: a quantum chemical study*, SANTA FE, New Mexico, USA, **2015**.
- 84 F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. D. Vico, I. F. Galvan, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. L. Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata and R. Lindh. *Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table*. Journal of Computational Chemistry, 37, 506-541, **2016**.

- 85 B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark. *New Relativistic ANO Basis Sets for Transition Metal Atoms*. The Journal of Physical Chemistry A, 109, 6575-6579, **2005**.
- 86 B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark. *Main Group Atoms and Dimers Studied with a New Relativistic ANO Basis Set*. The Journal of Physical Chemistry A, 108, 2851–2858, **2004**.
- 87 P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist and B. O. Roos. *Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions*. Theoretica Chimica Acta, 77, 291–306, **1990**.
- 88 A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs. *Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr*. Journal of Chemical Physics, 100, 5829-5835, **1994**.
- 89 University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, *TURBOMOLE V7.0 2015*, **1989-2007**.
- 90 O. Treutler and R. Ahlrichs. *Efficient molecular numerical integration schemes*. Journal of Chemical Physics, 102, 346-354, **1995**.
- 91 K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser and R. Ahlrichs. *Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials*. Chemical Physics Letters, 242, 283-290, **1995**.
- 92 K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler and R. Ahlrichs. *Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials*. Theoretical Chemistry Accounts, 97, 119–124, **1997**.
- 93 P. Deglmann, K. May, F. Furche and R. Ahlrichs. *Nuclear second analytical derivative calculations using auxiliary basis set expansions*. Chemical Physics Letters, 384, 103-107, **2004**.

- 94 M. v. Arnim and R. Ahlrichs. *Geometry optimization in generalized natural internal coordinates*. Journal of Chemical Physics, 111, 9183-9190, **1999**.
- 95 A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs. *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*. Journal of Chemical Physics, 97, 2571-2577, **1992**.
- 96 A. Lenz, PhD Thesis, Linköping Universitet, **2009**.
- 97 A. Lenz and L. Ojamäe. *Computational studies of the stability of the (H₂O)₁₀₀ nanodrop*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 944, 163-167, **2009**.
- 98 H. Gamsjäger, T. Gajda, J. Sangster, S. K. Saxena and W. Voigt, *Chemical Thermodynamics Of Tin*, OECD Publications, Paris, France, **2012**.
- 99 V. Neck, M. Altmaier, T. Rabung, J. Lützenkirchen and T. Fanghänel. *Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂, and CaCl₂ solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes*. Pure and Applied Chemistry, 81, 1555-1568, **2009**.
- 100 M. Altmaier, V. Neck and T. Fanghänel. *Solubility and colloid formation of Th(IV) in concentrated NaCl and MgCl₂ solution*. Radiochimica Acta, 92, 537-543, **2004**.
- 101 L. Ciavatta. *The Specific Interaction Theory in Evaluating Ionic Equilibria*. Annali di Chimica, 70, 551-567, **1980**.
- 102 I. Grenthe, A. V. Plyasunov and K. Spahiu, in *Modelling In Aquatic Chemistry*, OECD Publications, ch. Estimations of Medium Effects on Thermodynamic Data, **1997**.
- 103 K. S. Pitzer and G. Mayorga. *Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent*. Journal of Physical Chemistry, 77, 2300-2308, **1973**.

- 104 K. S. Pitzer and G. Mayorga. *Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes*. Journal of Solution Chemistry, 3, 539-546, 1974.
- 105 P. G. Allen, G. S. Siemering, D. K. Shuh, J. J. Bucher, N. M. Edelstein, C. A. Langton, S. B. Clark, T. Reich and M. A. Denecke. *Technetium Speciation in Cement Waste Forms Determined by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Radiochimica Acta, 76, 77, 1997.
- 106 S. A. Saslow, W. Um, C. I. Pearce, M. H. Engelhard, M. E. Bowden, W. Lukens, I. I. Leavy, B. J. Riley, D.-S. Kim, M. J. Schweiger and A. A. Kruger. *Reduction and Simultaneous Removal of ⁹⁹Tc and Cr by Fe(OH)₂(s) Mineral Transformation*. Environmental Science & Technology, 51, 8635-8642, 2017.
- 107 M. Altmaier, V. Neck, R. Müller and T. Fanghänel. *Solubility of ThO₂·xH₂O(am) in carbonate solution and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes*. Radiochimica Acta, 93, 83, 2005.
- 108 J. C. Shannon, Database of Ionic Radii, <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>, (accessed 01.06.2017).
- 109 V. Neck and J. I. Kim. *Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides*. Radiochimica Acta, 89, 2001.
- 110 W. Ostwald. *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 22U, 289, 1897.
- 111 F. Poineau, PhD Thesis, Université de Nantes, 2004.
- 112 D. L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, PHREEQC (Version 3)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/index.html, (accessed 28.07.2017, 2017).

- 113 T. Kobayashi and T. Sasaki. *Solubility of $Zr(OH)_4(am)$ and the Formation of $Zr(IV)$ Carbonate Complexes in Carbonate Solutions Containing 0.1–5.0 mol·dm⁻³ NaNO₃*. Journal of Solution Chemistry, 46, 1741–1759, 2017.
- 114 D. Rai, A. Kitamura and K. M. Rosso. *A thermodynamic model for the solubility of $HfO_2(am)$ in the aqueous $K^+ - HCO_3^- - CO_3^{2-} - OH^- - H_2O$ system*. Radiochimica Acta, 105, 637, 2017.
- 115 I. Puigdomenech, *INPUT, SED, and PREDOM: Computer programs drawing equilibrium diagrams*, Royal Institute of Technology (KTH), Dept. Inorg. Chemistry, Stockholm, Sweden, 1983.
- 116 I. Puigdomenech, *Windows software for the graphical presentation of chemical speciation*, presented in part at the 219th ACS National Meeting, San Francisco, March 26-30, 2000.
- 117 I. Puigdomenech, Spana, <https://sites.google.com/site/chemdiagr>, (accessed 01.08.2017).
- 118 L. Duro, M. Grivé, E. Cera, X. Gaona, C. Domènech and J. Bruno, *TR-06-32 - Determination and assessment of the concentration limits to be used in SR-Can*, Stockholm, Sweden, 2006.
- 119 L. F. Auqué, M. J. Gimeno, J. B. Gómez, I. Puigdomenech, J. Smellie and E.-L. Tullborg, *TR-06-31 - Groundwater chemistry around a repository for spent nuclear fuel over a glacial cycle*, Stockholm, Sweden, 2006.
- 120 R. S. Forsyth, L. O. Werme and J. Bruno, *TR-85-16 - The corrosion of spent UO_2 fuel in synthetic groundwater*, Stockholm, Sweden, 1985.
- 121 F. M. Huber, Y. Totskiy, R. Marsac, D. Schild, I. Pidchenko, T. Vitova, S. Kalmykov, H. Geckeis and T. Schäfer. *Tc interaction with crystalline rock from Äspö (Sweden): Effect of in-situ rock redox capacity*. Applied Geochemistry, 80, 90-101, 2017.

- 122 J. Steigman, G. Meinken and P. Richards. *The reduction of pertechnetate-99 by stannous chloride—I. The stoichiometry of the reaction in HCl, in a citrate buffer and in a DTPA buffer*. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 26, 601-609, 1975.
- 123 P. Warwick, S. Aldridge, N. Evans and S. Vines. *The solubility of technetium(IV) at high pH*. Radiochimica Acta, 95, 709-716, 2007.
- 124 J. Steigman and W. C. Eckelman, *The Chemistry of Technetium in Medicine*, National Research Council, Washington, D.C., USA, 1992.
- 125 N. Wiberg and A. F. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, 102nd Edition, 2008.
- 126 W. J. Lem and M. Wayman. *Decomposition of aqueous dithionite. Part I. Kinetics of decomposition of aqueous sodium dithionite*. Canadian Journal of Chemistry, 48, 776-781, 1970.
- 127 M. Wayman and W. J. Lem. *Decomposition of aqueous dithionite. Part II. A reaction mechanism for the decomposition of aqueous sodium dithionite*. Canadian Journal of Chemistry, 48, 782-787, 1970.
- 128 M. Appl, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.a02_143.pub2, 2000.
- 129 *United States of America Patent*, US858904A, 1907.
- 130 R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 3rd Edition, 2004.
- 131 F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry Part B: Reaction and Synthesis*, Springer US, New York, 5th Edition, 2007.
- 132 F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*, Springer US, New York, 5th Edition, 2007.

-
- 133 *United States of America Patent*, US3868333A, 1973.
- 134 J. Garraway and P. D. Wilson. *The technetium-catalysed oxidation of hydrazine by nitric acid*. *Journal of the Less Common Metals*, 97, 191-203, 1984.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Pourbaix-Diagramm unter Einbezug der vorherrschenden aquatischen Tc-Spezies und Verwendung der thermodynamischen Daten sowie der SIT-Koeffizienten gemäß NEA-TDB. ³² Berechnet für $[Tc]_{\text{tot}} = 10^{-5}$ M.	10
Abbildung 2: Vergleich der in der vorliegenden Arbeit und in Altmaier et al. (2003, 2008) bestimmten A_m -Werte verschiedener Salze in wässriger Lösung. ^{74,75}	27
Abbildung 3: Röntgendiffraktogramme der mit 4,0 M KCl- ($pH_m = 7$ und $14,5$) und 0,1 M KOH-Lösung ($pH_m = 12,8$) kontaktierten Tc(IV)-Festphasen. Das Inlay stellt eine Vergrößerung des röntgenamorphen Signals dar. Zum Vergleich wurde das Röntgendiffraktogramm von $TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$ von Yalçıntaş et al. (2016) hinzugefügt (graues Spektrum). ⁴⁶	47
Abbildung 4: REM Bilder der in 4,0 M KCl-Lösung bei $pH_m = 7$ äquilibrierten Probe.	48
Abbildung 5: REM Bilder der in 0,1 M KOH-Lösungen bei $pH_m = 12,8$ äquilibrierten Probe.....	49
Abbildung 6: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in 0,1 M und 0,5 M KCl-Lösungen im Vergleich mit den Löslichkeitsdaten von Yalçıntaş et al. (2016) in 0,5 M NaCl-Lösungen. ⁴⁶ Die durchgezogene Linie entspricht der berechneten Löslichkeit für eine Ionenstärke $I = 0$ unter Verwendung der in Tabelle 7 zusammengefassten chemischen und thermodynamischen Modelle.	51

- Abbildung 7: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in 3,0 M und 4,0 M KCl-Lösungen zusammen mit den Löslichkeitsdaten von Yalçıntaş et al. (2016) in 5,0 M NaCl-Lösungen.⁴⁶ Die durchgezogene Linie entspricht der berechneten Löslichkeit für eine Ionenstärke $I=0$ unter Verwendung der in Tabelle 7 zusammengefassten chemischen und thermodynamischen Modelle. 52
- Abbildung 8: SIT-Plot für die Löslichkeitsreaktion $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 1,4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$ in verdünnten bis konzentrierten KCl-Lösungen unter Berücksichtigung der konditionellen $\log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-}$ 57
- Abbildung 9: Konditionelle Gleichgewichtskonstanten $\log^* K'_{s,\text{TcO}(\text{OH})_3^-}$ als Funktion der [KCl]. Experimentelle Werte (Symbole) und berechneter Fit basierend auf dem Pitzer- (durchgezogene Linie) und dem SIT-Ansatz (gestrichelte Linie). 60
- Abbildung 10: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten KCl-Lösungen (Symbole) und berechnete Löslichkeitskurven unter Verwendung der thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten (Pitzer: durchgezogene Linie, SIT: gestrichelte Linie), entsprechend Tabelle 7 und Tabelle 8. 61
- Abbildung 11: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in endlagertypischen Vergleichslösungen (Symbole) und mithilfe des Pitzer-Modells berechnete Löslichkeitskurven (durchgezogene Linien), unter Verwendung der in Tabelle 7 und Tabelle 8 zusammengefassten thermodynamischen Modelle und Aktivitätskoeffizienten. Gestrichelte Linien entsprechen den Unsicherheiten der Löslichkeitsberechnungen. 63

- Abbildung 12: Röntgendiffraktogramme, der mit (i) $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ mit $I = 0,5$, (ii) $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ mit $I = 5,0 \text{ M}$, (iii) $C_{\text{tot}} = 0,01 \text{ M}$ mit $I = 5,0 \text{ M}$ und (iv) $C_{\text{tot}} = 1,0 \text{ M}$ mit $[\text{OH}^-] = 0,6 \text{ M}$ kontaktierten Tc(IV)-Festphasen. Das Inlay stellt eine Vergrößerung des röntgenamorphen Untergrundes dar. Zum Vergleich wurde erneut das Röntgendiffraktogramm von Yalçıntaş et al. (2016) für $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als graues Spektrum hinzugefügt.⁴⁶ 68
- Abbildung 13: REM-Aufnahmen ausgewählter Tc(IV)-Löslichkeitsproben mit $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ ($I = 5,0 \text{ M}$) bei $\text{pH}_m = 9,5$ (oben) und $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \text{ M}$ mit $[\text{OH}^-] = 0,6 \text{ M}$ (unten). 69
- Abbildung 14: Tc-K-Kanten-XANES-Spektren der $\text{Tc(VII)}_{\text{aq}}$ -Referenz, der ursprünglichen Tc(IV)-Festphase ($\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$), der $\text{Tc(IV)}_{\text{aq}}$ -Referenz und ausgewählter carbonathaltiger Löslichkeitsproben. 71
- Abbildung 15: k^2 -gewichtete EXAFS-Spektren und zugehörige Fourier-Transformationen der Festphase der in $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 \text{ M}$ ($I = 5,0 \text{ M}$) bei $\text{pH}_m = 9,5$ äquilibrierten Probe (oben) und der Festphase der in $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \text{ M}$ mit $0,6 \text{ M NaOH}$ äquilibrierten Probe (unten). Die experimentellen Daten sind als rote und orangefarbene durchgezogene Linien dargestellt. Fits sind als grüne und blaue Linien mit Kreisen dargestellt. Gestrichelte Linien entsprechen den FT-Fenstern, die in der EXAFS-Anpassung verwendet wurden. 73
- Abbildung 16: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in NaHCO_3 - Na_2CO_3 - NaCl -Lösungen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 11,5$. Gestrichelte Linien entsprechen der mit SIT berechneten Löslichkeit von Tc(IV) in Gegenwart von Carbonat.^{32,46,53} Die schwarze durchgezogene Linie stellt die Referenz-Tc(IV)-Löslichkeit in $5,0 \text{ M NaCl}$ -Lösungen in Abwesenheit von Carbonat dar.⁴⁶ Durchgezogene, farbige Linien dienen lediglich der Veranschaulichung und stellen keine Modellierung dar. 75

- Abbildung 17: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in 5,0 M NaHCO₃-Na₂CO₃-NaCl-Systemen mit $0,01 \text{ M} \leq C_{\text{tot}} \leq 0,5 \text{ M}$ bei $\text{pH}_m \approx 9,8$ und $10,1$. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der Referenz-Tc(IV)-Löslichkeit in carbonatfreien 5,0 M NaCl-Lösungen, wie mit den thermodynamischen und SIT-Modellen von Yalçıntaş et al. (2016) berechnet.⁴⁶ 78
- Abbildung 18: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in Na₂CO₃-NaOH-Systemen mit $[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$ (Symbole) und berechnete Löslichkeit in Abwesenheit von Carbonat unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen aus Yalçıntaş et al. (2016) (gestrichelte Linien).⁴⁶ 79
- Abbildung 19: Experimentell ermittelte Löslichkeitsdaten von Tc(IV) als Funktion der Zeit in Na₂CO₃-NaOH-Systemen mit $[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$. Die für XANES-Messungen ausgewählten Proben bei langen Äquilibrierungszeiten sind als offene Symbole gekennzeichnet. 81
- Abbildung 20: Strukturen der in der vorliegenden Arbeit optimierten TcO(OH)_mCO₃^{m-}- und Tc(OH)_{m+2}CO₃^{m-}-Komplexe (m = 1, 2). TcO(OH)CO₃⁻ (a), TcO(OH)₂CO₃²⁻ (b), TcCO₃(OH)₃⁻ (c) and TcCO₃(OH)₄²⁻ (d). 84
- Abbildung 21: Optimierte Struktur eines aus 100 Wassermolekülen bestehenden Clusters des Tc(OH)₃CO₃⁻-Komplexes. 85
- Abbildung 22: Optimierte Struktur eines aus 100 Wassermolekülen bestehenden Clusters des Tc(OH)₄CO₃²⁻-Komplexes. 85

- Abbildung 23: SIT-Plot der in der vorliegenden Arbeit für $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ -Lösungen bei $\text{pH}_m < 10,5$ bestimmten konditionellen Gleichgewichtskonstanten $\log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-}$ der Reaktion $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 0,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{TcOH}_3\text{CO}_3^-$.
..... 88
- Abbildung 24: Experimentelle Löslichkeitsdaten von $\text{Tc}(\text{IV})$ in $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ -Lösungen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 11,5$. Durchgezogene Linien entsprechen der $\text{Tc}(\text{IV})$ -Löslichkeit in Gegenwart von Carbonat, berechnet unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen, die in der vorliegenden Arbeit abgeleitet wurden. 91
- Abbildung 25: SIT-Plot für die Löslichkeitsreaktion $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + \text{CO}_3^{2-} + 1,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{TcOH}_4\text{CO}_3^{2-}$ unter Berücksichtigung der in der vorliegenden Arbeit bestimmten konditionellen Gleichgewichtskonstanten $\log^* K'_{s,\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}}$. Nur gefüllte Symbole wurden für die lineare Regression berücksichtigt. 94
- Abbildung 26: Pourbaix-Diagramm unter Einbezug der vorherrschenden aquatischen Tc -Spezies (berechnet für $C_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ mit $0,1 \text{ M NaCl}$) und Verwendung der thermodynamischen Daten sowie der SIT-Koeffizienten, die in Tabelle 14 und Tabelle 15 zusammengefasst sind. Berechnungen für $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-9} \text{ M}$. Die rote Linie entspricht der Stabilitätslinie von $\text{Tc}(\text{VII})_{\text{aq}} / \text{Tc}(\text{IV})_{\text{aq}}$ unter identischen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Carbonat. Grün dargestellte Bereiche markieren die Prädominanz der $\text{Tc}(\text{IV})$ -Carbonat-Spezies. 98

- Abbildung 27: Pourbaix-Diagramm unter Einbezug der vorherrschenden aquatischen Tc-Spezies (berechnet für $C_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$ mit $5,0 \text{ M NaCl}$) und Verwendung der thermodynamischen Daten sowie der SIT-Koeffizienten, die in Tabelle 14 und Tabelle 15 zusammengefasst sind. Berechnungen für $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-9} \text{ M}$. Die rote Linie entspricht der Stabilitätslinie von $\text{Tc(VII)}_{\text{aq}} / \text{Tc(IV)}_{\text{aq}}$ unter identischen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Carbonat. Grün dargestellte Bereiche markieren die Prädominanz der Tc(IV) -Carbonat-Spezies. 99
- Abbildung 28: Pourbaix-Diagramm von Tc berechnet für $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-5} \text{ M}$ mit $I = 0$ und experimentelle pH_m - und pe -Werte in $0,1 \text{ M}$ und $5,0 \text{ M NaNO}_3\text{-NaCl-NaOH}$ -Systemen mit $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ und $1,0 \text{ M}$ in Abwesenheit von Reduktionsmitteln. Proben, die mit „inaktiv“ bezeichnet sind, enthalten kein Tc. 101
- Abbildung 29: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-NaOH}$ -Systemen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 14,5$ in Abwesenheit von Reduktionsmitteln (Symbole) und berechnete Tc(IV) Löslichkeit für $I = 0$ (schwarze Linie) unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen aus Yalçıntaş et al. (2016).⁴⁶ 102
- Abbildung 30: Pourbaix-Diagramm von Tc berechnet für $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-5} \text{ M}$ mit $I = 0$ und experimentelle pH_m - und pe -Werte in $0,1 \text{ M}$ und $5,0 \text{ M NaNO}_3\text{-NaCl-NaOH}$ -Systemen mit $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ und $1,0 \text{ M}$ in Anwesenheit von 10 mg Fe-Pulver . Proben, die mit „inaktiv“ bezeichnet sind, enthalten kein Tc. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten von Yalçıntaş et al. (2015) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.³⁹ 103

- Abbildung 31: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in NaNO₃-NaCl-NaOH-Systemen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 14,5$ in Anwesenheit von 10 mg Fe-Pulver (gefüllte Symbole) und berechnete Tc(IV) Löslichkeit für $I = 0$ (schwarze Linie) unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen aus Yalçintaş et al. (2016). Zum Vergleich sind die Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. (2016) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.⁴⁶ 104
- Abbildung 32: Pourbaix-Diagramm von Tc berechnet für $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-5}$ M mit $I = 0$ und experimentelle pH_m- und pe-Werte in 0,1 M und 5,0 M NaNO₃-NaCl-NaOH-Systemen mit $[\text{NaNO}_3] = 0,1$ M und 1,0 M in Anwesenheit von 2 mM Na₂S₂O₄. Proben, die mit „inaktiv“ bezeichnet sind, enthalten kein Tc. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten von Yalçintaş et al. (2015) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.³⁹ 105
- Abbildung 33: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in NaNO₃-NaCl-NaOH-Systemen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 14,5$ in Anwesenheit von 2 mM Na₂S₂O₄ (gefüllte Symbole) und berechnete Tc(IV) Löslichkeit für $I = 0$ (schwarze Linie) unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen aus Yalçintaş et al. (2016). Zum Vergleich sind die Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. (2016) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.⁴⁶ 106
- Abbildung 34: Zeitliche Entwicklung von pe in NaNO₃-NaCl-NaOH-Systemen bei $\text{pH}_m \approx 12$ in Gegenwart von Na₂S₂O₄, sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von TcO₂·0,6H₂O(am). Die für XANES ausgewählte Probe ist als offenes Symbol markiert. Als Vergleichswerte sind die in ¹³⁷Cs-haltigen Lösungen gewonnenen Daten ebenfalls enthalten (siehe Diskussion am Ende dieses Abschnitts). 108
- Abbildung 35: Zeitliche Entwicklung von pe in NaNO₃-NaCl-NaOH-Systemen bei $\text{pH}_m \approx 14$ in Gegenwart von Na₂S₂O₄, sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von TcO₂·0,6H₂O(am). 108

- Abbildung 36: Pourbaix-Diagramm von Tc berechnet für $[Tc]_{\text{tot}} = 10^{-5}$ M mit $I = 0$ und experimentelle pH_m - und pe -Werte in 0,1 M und 5,0 M NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen mit $[\text{NaNO}_3] = 0,1$ M und 1,0 M in Anwesenheit von 2 mM SnCl_2 . Proben, die mit „inaktiv“ bezeichnet sind, enthalten kein Tc. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten von Yalçintaş et al. (2015) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.³⁹ 109
- Abbildung 37: Experimentelle Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen bei $8,5 \leq \text{pH}_m \leq 14,5$ in Anwesenheit von 2 mM SnCl_2 (gefüllte Symbole) und berechnete Tc(IV) Löslichkeit für $I = 0$ (schwarze Linie) unter Verwendung von thermodynamischen und SIT-Modellen aus Yalçintaş et al. (2016). Zum Vergleich sind die Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. (2016) in nitratfreien Lösungen als Kreuze dargestellt.⁴⁶ 110
- Abbildung 38: Zeitliche Entwicklung von pe in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen bei $\text{pH}_m \approx 9$ in Gegenwart von SnCl_2 , sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. Die für XANES ausgewählte Probe ist als offenes Symbol dargestellt. 111
- Abbildung 39: Zeitliche Entwicklung von pe in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen bei $\text{pH}_m \approx 12$ in Gegenwart von SnCl_2 , sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. Als Vergleichswerte sind die in ^{137}Cs -haltigen Lösungen gewonnenen Daten ebenfalls enthalten (siehe Diskussion am Ende dieses Abschnitts). 112
- Abbildung 40: Zeitliche Entwicklung von pe in NaNO_3 - NaCl - NaOH -Systemen bei $\text{pH}_m \approx 14$ in Gegenwart von SnCl_2 , sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ 112

- Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme, der mit (i) 0,09 M NaNO₃ ($I = 0,1$ M) bei $\text{pH}_m = 11,8$ in Anwesenheit von SnCl₂ und (ii) 0,09 M NaNO₃ ($I = 0,1$ M) bei $\text{pH}_m = 11,8$ in Anwesenheit von Na₂S₂O₄ kontaktierten Tc(IV)-Festphasen sowie (iii) der ReO₂(cr)-Festphase. 116
- Abbildung 42: Tc-K-Kanten-XANES-Spektren der Tc(VII)_{aq}-Referenz, der ursprünglichen Tc(IV)-Festphase (TcO₂·0,6H₂O(am)), der Tc(IV)_{aq}-Referenz und ausgewählter nitrathaltiger Proben. 117

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Aquatische Technetium-Spezies und Gleichgewichtskonstanten.	14
Tabelle 2: SIT und Pitzer-Parameter ausgewählter Tc-Spezies.	15
Tabelle 3: Zusammenstellung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien.	23
Tabelle 4: Salzkonzentrationen (molal) und pH_m -Werte der endlagertypischen Vergleichslösungen. (^a Literaturwerte um 10 % reduziert, um ein Ausfällen der Salze zu verhindern. ^b Dieser Wert wird in der Literatur häufig als $pH = 13,3$ angegeben und entspricht dort pH_{exp} . ^c Berechnet aus den veröffentlichten Experimentaldaten.).	32
Tabelle 5: Zusammensetzung der Proben der Redoxexperimente in 0,1 M und 5,0 M $NaNO_3$ - $NaCl$ - $NaOH$ -Systemen.	35
Tabelle 6: Prozentualer Anteil an tetravalentem Tc in der wässrigen Phase ausgewählter Proben nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit TPPC. (Unsicherheiten: $pH_m \pm 0,05$, $E_h \pm 50$ mV, Flüssig-Flüssig-Extraktion ± 10 %).	46
Tabelle 7: In der vorliegenden Arbeit (v.A.) und in Yalçıntaş et al. (2016) ermittelte aquatische Technetium-Spezies und Gleichgewichtskonstanten.	55
Tabelle 8: In der vorliegenden Arbeit (v.A.) und in Yalçıntaş et al. (2016) ermittelte SIT- und Pitzer-Parameter.	55
Tabelle 9: In der vorliegenden Arbeit für KCl-Systeme mittels Pitzer berechnete Gleichgewichtskonstante sowie Pitzer-Parameter.	59
Tabelle 10: Prozentualer Anteil an tetravalentem Tc in der wässrigen Phase ausgewählter Proben mit $pH_m \leq 10$ nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit TPPC. (Unsicherheiten: $pH_m \pm 0,05$, Flüssig-Flüssig-Extraktion ± 10 %).	65

Tabelle 11: E_h -Werte der carbonatfreien Stammlösung (Reduktionsmittel: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) und ausgewählter hyperalkalischer Proben (Reduktionsmittel: SnCl_2). (Unsicherheiten: $E_h \pm 50$ mV).....	66
Tabelle 12: Strukturparameter, die aus der Auswertung der EXAFS-Daten der Tc(IV)-Festphasen, die in Lösungen mit $C_{\text{tot}} = 0,1$ M ($I = 5,0$ M) bei $\text{pH}_m = 9,5$ (Probe 1) und in $1,0$ M $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,6$ M NaOH (Probe 2) äquilibriert wurden, erhaltenen wurden. (^a ΔE_0 beider Proben wurden gleichgesetzt. S_0^2 wurde auf $0,9$ gesetzt. Anpassungsfehler: KZ: ± 20 %, R: $0,01$ Å, σ^2 : ± 10).....	74
Tabelle 13: Reaktionsenergien für Reaktion 2.8-1 berechnet mit DFT (BP86) / TZVPP, DFT (BP86) + COSMO / TZVPP, MP2 / TZVPP, CASSCF und CASPT2. Elektronische Energien sind in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.	83
Tabelle 14: Gleichgewichtsreaktionen und zugehörige Stabilitätskonstanten, die in der vorliegenden Arbeit, in Yalçıntaş et al. (2016) und der NEA-TDB für das System $\text{Tc}^{4+}\text{-Na}^+\text{-H}^+\text{-Cl}^-\text{-OH}^-\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (l) abgeleitet wurden. ^{32,46}	96
Tabelle 15: SIT-Interaktionskoeffizienten für Tc(IV)-Hydrolysespezies und Carbonatkomplexe, wie in der vorliegenden Arbeit oder in Yalçıntaş et al. (2016) bestimmt.....	97
Tabelle 16: Prozentualer Anteil an tetravalentem Tc in der wässrigen Phase ausgewählter Proben nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit TPPC. (Unsicherheiten: $\text{pH}_m \pm 0,05$, Flüssig-Flüssig-Extraktion $\pm 10\%$).	114
Tabelle 17: Bindungslängen berechnet für den Komplex $\text{TcO}(\text{OH})\text{CO}_3^-$ unter Verwendung von DFT, MP2, CASSCF und CASPT2 wie im Haupttext beschrieben. Alle Bindungslängen sind in pm angegeben.....	152
Tabelle 18: Bindungslängen berechnet für den Komplex $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ unter Verwendung von DFT, MP2, CASSCF und CASPT2 wie im Haupttext beschrieben. Alle Bindungslängen sind in pm angegeben.....	153

Tabelle 19: Bindungslängen berechnet für den Komplex $\text{TcO}(\text{OH})_2\text{CO}_3^{2-}$ unter Verwendung von DFT, MP2, CASSCF und CASPT2 wie im Haupttext beschrieben. Alle Bindungslängen sind in pm angegeben.....	154
Tabelle 20: Bindungslängen berechnet für den Komplex $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ unter Verwendung von DFT, MP2 und CASSCF wie im Haupttext beschrieben. Alle Bindungslängen sind in pm angegeben.....	155

Anhang

A I Bindungslängen der Tc(IV)-OH-CO₃-Komplexe

Tabelle 17: Bindungslängen berechnet für den Komplex TcO(OH)CO₃⁻ unter Verwendung von DFT, MP2, CASSCF und CASPT2 wie im Haupttext beschrieben. Alle Bindungslängen sind in pm angegeben.

TcO(OH)CO ₃ ⁻					
	DFT	DFT+COSMO	MP2	CASSCF	CASPT2
Tc-O (1)	174	174	166	174	173
Tc-O (2)	193	191	190	193	194
Tc-O (3)	179	207	192	198	197
	220	209	218	219	217
Tc-C (4)	256	254	252	257	253
OH (5)	97	98	97	98	97
C-O (6)	122	123	121	122	121
	131	134	130	132	131
	139	134	139	139	138

Tabelle 18: Bindungslängen berechnet für den Komplex $\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ unter Verwendung von DFT, MP2, CASSCF und CASPT2 wie im Haupttext beschrieben. Alle Bindungslängen sind in pm angegeben.

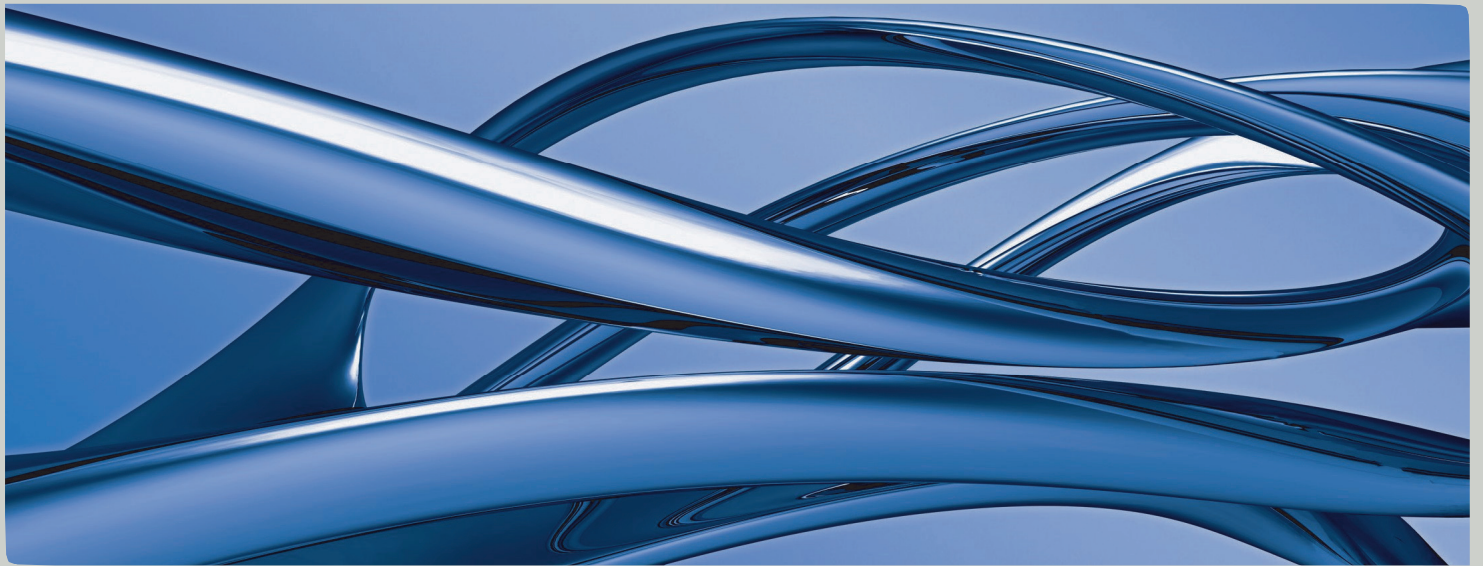
$\text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$					
	DFT	DFT+COSMO	MP2	CASSCF	CASPT2
Tc-O (1)	195	193	193	190	190
	196	193	194	194	194
	196	196	195	195	195
Tc-O (2)	199	203	195	202	202
	210	210	205	202	203
Tc-C (3)	252	252	247	248	249
OH (4)	97	97	96	94	95
	97	98	96	94	95
	97	98	96	94	95
C-O (5)	122	123	121	119	119
	133	133	132	131	132
	137	135	137	131	132

Tabelle 19: Bindungslängen berechnet für den Komplex $\text{TcO}(\text{OH})_2\text{CO}_3^{2-}$ unter Verwendung von DFT, MP2, CASSCF und CASPT2 wie im Haupttext beschrieben. Alle Bindungslängen sind in pm angegeben.

$\text{TcO}(\text{OH})_2\text{CO}_3^{2-}$						
	DFT	DFT+COSMO	DFT+100H ₂ O	MP2	CASSCF	CASPT2
Tc-O (1)	177	177	177	174	172	172
Tc-O (2)	204	203	203	204	205	205
	205	203	204	204	205	205
Tc-O (3)	208	206	200	200	204	204
	226	220	227	222	224	224
Tc-C (4)	263	257	256	255	259	258
OH (5)	98	97	98	96	95	94
	98	97	99	96	95	95
C-O (6)	125	125	126	124	122	122
	132	132	130	130	128	128
	135	134	134	135	131	131

Tabelle 20: Bindungslängen berechnet für den Komplex $\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$ unter Verwendung von DFT, MP2 und CASSCF wie im Haupttext beschrieben. Alle Bindungslängen sind in pm angegeben.

$\text{Tc}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$					
	DFT	DFT+COSMO	DFT+100H ₂ O	MP2	CASSCF
Tc-O (1)	203	200	192	200	203
	203	200	195	200	203
	204	201	204	201	204
	204	201	208	201	204
Tc-O (2)	209	211	210	204	209
	209	211	212	204	209
Tc-C (3)	254	254	251	248	254
OH (4)	97	97	98	96	97
	97	97	99	96	97
	97	97	99	96	97
	97	97	100	96	97
C-O (5)	125	125	127	122	125
	134	133	131	130	134
	134	133	131	130	134



Alexander Baumann

Amalienstraße 37 • 76133 Karlsruhe

Telefon: +49 176 32679371 • E-Mail: AlexanderBaumann@mail.de