

Löslichkeit von Plutonium und Neptunium in An- und Abwesenheit von Carbonat

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Julian Schepperle

Referent: Prof. Dr. Horst Geckeis
Korreferent: Prof. Dr. Petra Panak
Tag der mündlichen Prüfung: 20.04.2020



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Darüber hinaus versichere ich, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde in der jeweils gültigen Fassung beachtet. Die Abgabe und Archivierung der Primärdaten gemäß dieser Regeln beim Institut ist gesichert.

Datum, Ort

Unterschrift

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Forschungsprojektes „ENTRIA – Entsorgungsoptionen für radioaktive Reststoffe: Interdisziplinäre Analysen und Entwicklung von Bewertungsgrundlagen“ am Institut für nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis durchgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis für die äußerst interessante Themenstellung, für wertvolle fachliche Diskussionen sowie für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung in dieser Zeit.

Frau Prof. Dr. Petra Panak danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. David Fellhauer danke ich für die ständige Diskussionsbereitschaft, die konstruktive Kritik, sowie experimentellen Ideen, die ausschlaggebend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Xavi Gaona und Herrn Dr. Marcus Altmaier danke ich für die fachliche Beratung und Unterstützung dieser Arbeit.

Ich danke Herrn Dr. Jörg Rothe und Frau Dr. Kathy Dardenne die mich bei den Messungen an der INE-Beamline fachlich und tatkräftig unterstützt haben.

Herrn Timo Schramm danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten im Labor.

Dank gilt auch der Analytik-Gruppe des INE, insbesondere Melanie Böttle und Frank Geyer, für die praktische und theoretische Unterstützung.

Weiterhin danke ich Gerd Christill, Thorsten Hoffmann und Ilonca Bachmann für die stets sichere, zuverlässige und zügige Zusammenarbeit im Kontrollbereich.

Allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des INE danke ich für das stets sehr nette und angenehme Arbeitsklima.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie, meinen Freunden und Verwandten, die mich in jeder Lebenslage immer unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Aquatische Chemie von Neptunium und Plutonium	3
1.2.1	Allgemeines	3
1.2.2	Thermodynamik der Löslichkeit und Hydrolyse	3
1.3	Thermodynamische Modellierung	16
1.3.1	Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten anhand thermodynamischer Modelle	16
1.3.2	SIT-Plot	18
2	Experimenteller Teil	19
2.1	Allgemeines	19
2.2	Verwendete Chemikalien	19
2.2.1	Natriumhypochlorit (NaClO)	19
2.2.2	Calciumchloridlösung mit pH_{max}	21
2.2.3	Darstellung der verwendeten Redoxpufferlösungen	21
2.2.4	Darstellung der verwendeten pH-Pufferlösungen	22
2.3	Verwendete Radionuklide und Actinidstammlösungen	23
2.3.1	^{237}Np	23
2.3.2	^{242}Pu	23
2.4	Darstellung und Charakterisierung der verwendeten Festphasen	24
2.4.1	$^{237}\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$	24
2.4.2	$^{242}\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$	25
2.4.3	$^{242}\text{Pu}(\text{VI})\text{-Na}$	27
2.5	Darstellung der Löslichkeitsproben	30
2.5.1	Hydrolyseproben	30
2.5.2	Carbonatproben	30
2.6	Verwendete analytische Methoden	31
2.6.1	Separation fester Partikel aus flüssigen Proben	31
2.6.2	Bestimmung der Konzentration und Speziation von Radionukliden in Lösung	33
2.6.3	Definition und Messung des pH-Wertes	37
2.6.4	Bestimmung des Redoxpotentials	38
2.6.5	Methoden zur Charakterisierung der Festphasen	38
2.7	Durchführung der Löslichkeitsexperimente	43

3	Löslichkeit und Hydrolyse von NpO₂ und PuO₂ in alkalischen NaCl-Lösungen	45
3.1	Charakterisierung der löslichkeitsbestimmenden Festphasen	45
3.2	Diskussion der experimentellen Löslichkeitsdaten	47
3.2.1	NpO ₂ (am,hyd)	47
3.2.2	PuO ₂ (am,hyd)	50
3.3	Thermodynamische Auswertung	53
3.3.1	NpO ₂ (am,hyd)	53
3.3.2	PuO ₂ (am,hyd)	54
3.4	Diskussion der Konstanten und Schlussfolgerung	59
4	Löslichkeit und Komplexierung von NpO₂ und PuO₂ in Anwesenheit von Carbonat	61
4.1	Diskussion der experimentellen Daten	61
4.1.1	NpO ₂ (am,hyd)	61
4.1.2	PuO ₂ (am,hyd)	68
4.2	Thermodynamische Auswertung	71
4.2.1	NpO ₂ (am,hyd)	71
4.2.2	PuO ₂ (am,hyd)	78
4.3	Diskussion der Konstanten und Schlussfolgerung	86
5	Ergebnisse und Diskussion zu Pu(VI)	89
5.1	Charakterisierung von Pu(VI)-Na	89
5.2	Exemplarische Löslichkeitsuntersuchungen von Na ₂ Pu ₂ O ₇ in NaCl-Lösungen	92
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	96
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	99
	Literatur	101

Tabellenverzeichnis

1.1	Übersicht über die Oxidationsstufen der Actiniden in wässriger Lösung. Die stabilste Oxidationsstufe ist mit einem X gekennzeichnet.	4
1.2	Übersicht über vorhandene Literaturwerte der Löslichkeits- und Stabilitätskonstanten der monomeren Hydrolysekomplexe.	12
1.3	Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Löslichkeitskonstanten $K_{s,igr}^{\circ}$ in Anwesenheit von Carbonat für $AnO_2(am,hyd)$	15
1.4	SIT-Koeffizienten bei Standardbedingungen [Gui03]	17
1.5	Geschätzte SIT-Koeffizienten für ternäre Actinidenspezies [NAF05] . .	17
2.1	Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.	20
3.1	Übersicht der erhaltenen Messdaten der Neptuniumhydrolyseproben nach Ultrazentrifugation. Aus diesen Daten wurde die Löslichkeitskonstante bestimmt.	56
3.2	Übersicht der erhaltenen Messdaten der Plutoniumhydrolyseproben nach Ultrazentrifugation. Aus diesen Daten wurde die Löslichkeitskonstante bestimmt.	57
3.3	Vergleich der bestimmten Konstanten für Np(IV) und Pu(IV) mit Werten aus der Literatur.	60
4.1	Übersicht über die gemessenen Differenzen der dekadisch logarithmischen Neptuniumkonzentrationen als Funktion der Carbonatkonzentration für mehrere Ionenstärken.	72
4.2	Übersicht der verwendeten SIT-Wechselwirkungsparameter aus [Gui03]	73
4.3	Wasseraktivitäten in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration aus [Gui03]	73
4.4	Übersicht über die Löslichkeitskonstanten und SIT-Koeffizienten aus der Literatur und die entsprechenden Werte die durch „best fit“ erhalten wurden inklusive der Abweichungssumme von den experimentellen Daten für die Spezies $[Np(OH)_q(CO_3)_r]^{4-q-2r}$	76
4.5	Konditionelle Löslichkeitskonstanten für den 123-Komplex von Np(IV) bei unterschiedlichen Ionenstärken.	78
4.6	Übersicht über die gemessenen Differenzen der dekadisch logarithmischen Plutoniumkonzentrationen zwischen unterschiedlichen Carbonatkonzentrationen für mehrere Ionenstärken.	80

4.7	Übersicht über die Löslichkeitskonstanten und SIT-Koeffizienten aus der Literatur und die entsprechenden Werte die durch „best fit“ erhalten wurden inklusive der Abweichungssumme von den experimentellen Daten für die Spezies $[\text{Pu}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r}$	82
4.8	Konditionelle Löslichkeitskonstanten für den 123-Komplex von Pu(IV) bei unterschiedlichen Ionenstärken.	83

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Struktur von Uranyl(VI) und Neptunyl(V) und ihre effektiven Ladungen.	4
1.2	Pourbaixdiagramm von Neptunium. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Np}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck <i>et al.</i> und Guillaumont <i>et al.</i> [NK01; Gui03]. Schwarze durchgezogene Linien beschreiben den Übergang von einer stabilen Festphase zur anderen, schwarze gestrichelte Linien den Übergang von einer dominanten Spezies in Lösung zur anderen. Schraffierte Bereiche sind Bereiche in denen die stabile Oxidationsstufe in Lösung eine andere als in der stabilen Festphase ist. Der gelb hinterlegte Bereich beschreibt das Stabilitätsfeld von Wasser.	6
1.3	Pourbaixdiagramm von Plutonium. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Np}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck <i>et al.</i> und Guillaumont <i>et al.</i> [NK01; Gui03]. Schwarze durchgezogene Linien beschreiben den Übergang von einer stabilen Festphase zur anderen, schwarze gestrichelte Linien den Übergang von einer dominanten Spezies in Lösung zur anderen. Schraffierte Bereiche sind Bereiche in denen die stabile Oxidationsstufe in Lösung eine andere als in der stabilen Festphase ist. Der gelb hinterlegte Bereich beschreibt das Stabilitätsfeld von Wasser.	7
1.4	Die beiden Graphen zeigen die Speziesverteilung bei unterschiedlichen pH-Werten und Salzkonzentrationen für vierwertiges Neptunium bzw. Plutonium in Abwesenheit von komplexierenden Liganden außer OH^- . Die Graphen wurden mit Daten der NEA-TDB und Neck <i>et al.</i> [Gui03; NK01] berechnet.	10
2.1	Versuchsaufbau der Darstellung von Natriumhypochlorit.	21
2.2	Die in dieser Arbeit verwendeten Good-Puffer [Goo66]: MES (links) und PIPES (rechts).	22
2.3	Bilder unterschiedlicher Neptunium-Oxidationsstufen aufgenommen während der elektrochemischen Darstellung von Np^{4+} ($[\text{Np}] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$)	24
2.4	Standardpotentiale von Neptunium in wässriger Lösung ($I = 0$; 25°C) aus [Lem01].	25

2.5	UV-Vis-NIR-Spektrum einer Unterverdünnung der fertigen Np^{4+} Stammlösung in $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ (ca. $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Np}^{4+}$).	26
2.6	Das UV-Vis-NIR-Spektrum der Elektrolyse zu Pu(VI) ist in schwarz dargestellt. Als Referenz ist in rot das Spektrum einer bekannten Pu(VI) Lösung gezeigt. Es sind ausschließlich Peaks von Pu(VI) zu sehen, vgl. Cohen [Coh61].	26
2.7	Standardpotentiale von Plutonium in wässriger Lösung ($I = 0$; 25°C) aus [Lem01].	27
2.8	UV-Vis-NIR-Spektrum von einer Plutoniumlösung aus der mittels Hydrochinon Pu(IV) ausgefällt wurde. Die Absorption entsteht in diesem Fall nicht durch gelöste Plutoniumspezies, sondern hauptsächlich durch einen Donor-Akzeptor-Komplex des verbliebenen Hydrochinons mit dem entstandenen Benzochinon.	28
2.9	UV-Vis-Spektrum nach beendeter Elektrolyse im Vergleich mit einer früher gemessenen reinen Pu(VI)-Lösung als Referenz. Nur Peaks von Pu(VI) sind erkennbar. vgl. Cohen [Coh61].	29
2.10	Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden.	32
2.11	<i>in situ</i> XRD-Spektrum des leeren Gefäß.	41
2.12	<i>in situ</i> XRD-Spektrum von PuO_2	41
2.13	<i>in situ</i> XRD-Spektrum der Y_2O_3 -Referenzfolie.	42
3.1	Pulverdiffraktogramme von frisch gefälltem $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$. Oben ist das durch <i>in situ</i> XRD erhaltene Spektrum zu sehen. In der Mitte das Spektrum aufgenommen mit einer Cu-K_α -Röntgenquelle. Im Vergleich ist die $\text{NpO}_2(\text{cr})$ Referenz aus der ICSD Datenbank von Zachariasen [Zac49] in rot gezeigt. Das untere Spektrum zeigt das Diffraktogramm des leeren Gefäßes.	46
3.2	<i>in situ</i> XRD-Spektren der initialen PuO_2 -Festphase für die Löslichkeitsbatchexperimente.	46
3.3	<i>in situ</i> XRD-Spektren der PuO_2 -Festphase nach vollständiger Äquilibrierung mit $5,6 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaCl}$ -Lösung bei $\text{pH}_m 7$ und $\text{pH}_m 13$. Spektrum des leeren Gefäßes zur Zuordnung der Fremdpeaks in den Plutoniumspektren.	47
3.4	Gemessene Löslichkeitsdaten der Hydrolyse von $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ in unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Das gezeigte SIT-Modell beruht auf Daten der NEA-TDB [Gui03].	49
3.5	Vergleich der experimentellen Np-Konzentrationen in $0,10 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaCl}$ abhängig von der Methode zur Festphasenseparation. Die Np-Konzentrationen wurden mit SF-ICPMS bestimmt.	50

3.6	Pourbaix-Diagramm von Neptunium mit gemessenen Redoxpotentialen der Neptuniumproben. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Np}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck <i>et al.</i> und Guillaumont <i>et al.</i> [NK01; Gui03].	51
3.7	Löslichkeit und Hydrolyse von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Das gezeigte SIT-Modell beruht auf Daten der NEA-TDB [Gui03].	52
3.8	Pourbaix-Diagramm von Plutonium mit gemessenen Redoxpotentialen der Plutoniumproben. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Pu}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck <i>et al.</i> und Guillaumont <i>et al.</i> [NK01; Gui03].	53
3.9	SIT-Modell für die vierte Hydrolysespezies von Neptunium(IV) basierend auf den gezeigten experimentellen Löslichkeitsdaten, welche nach Ultrazentrifugation erhalten wurden.	55
3.10	SIT-Modell für die vierte Hydrolysespezies von Plutonium(IV) basierend auf den gezeigten experimentellen Löslichkeitsdaten, welche nach Ultrazentrifugation erhalten wurden.	58
4.1	Vergleich der Ergebnisse der LSC und der ICPMS-Messung. Aufgrund ungenügender Alpha-Beta-Diskriminierung überschätzt das LSC die Ergebnisse.	62
4.2	Pourbaix-Diagramm für Neptunium mit experimentell ermittelten Redoxpotentialen E_H der Neptuniumproben in Anwesenheit von Carbonat. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Np}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck <i>et al.</i> und Guillaumont <i>et al.</i> [NK01; Gui03]. Alle gemessenen Redoxpotentiale befinden sich eindeutig im Stabilitätsfeld von Np(IV).	63
4.3	Experimentelle Daten zur Löslichkeit von $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$. Die durchgezogenen Linien entsprechen einem SIT-Modell mit Konstanten aus der NEA-TDB [Gui03] für die Ionenstärken $0,51 \text{ mol kg}^{-1}$, $2,1 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ in Anwesenheit von $0,04 \text{ mol kg}^{-1}$ und $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ Gesamtcarbonat. Offene Symbole stehen für experimentelle Daten bei $0,04 \text{ mol kg}^{-1} [\text{C}]_{\text{tot}}$, ausgefüllte für die Daten, die mit $0,10 \text{ mol kg}^{-1} [\text{C}]_{\text{tot}}$ erhalten wurden. Im Vergleich dazu sind Literaturdaten von Kitamura <i>et al.</i> [KK02] eingefügt.	65
4.4	Exemplarisch ist hier die Speziation von Carbonat im wässrigen System gezeigt. Des Weiteren ist die Protonen- und die Hydroxidkonzentration zu sehen.	66
4.5	Vis/NIR-Spektrum der überstehenden Lösung einer ausgewählten Np(IV)-Löslichkeitsprobe in Anwesenheit von Carbonat. Nach Aufnahme eines Spektrums wurde das Vis/NIR-Aliquot auf $\text{pH} \approx 1$ angesäuert und anschließend erneut gemessen.	67

4.6	Pourbaix-Diagramm für Plutonium mit experimentell ermittelten Redoxpotentialen E_H der Plutoniumproben in Anwesenheit von Carbonat. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Pu}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck <i>et al.</i> und Guillaumont <i>et al.</i> [NK01; Gui03]. Alle gemessenen Redoxpotentiale befinden sich eindeutig im Stabilitätsfeld von Pu(IV).	68
4.7	Experimentelle Daten der Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ inklusive eines thermodynamischen SIT-Modells der Ionenstärken $0,51 \text{ mol kg}^{-1}$, $2,1 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ in Anwesenheit von $0,04 \text{ mol kg}^{-1}$ und $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ Gesamtcarbonat gerechnet mit Konstanten aus der NEA-TDB [Gui03].	70
4.8	Übersicht über die möglichen mononuklearen Komplexe in Anwesenheit von Hydroxid und Carbonat. Dabei wird eine maximale Koordinationszahl von 10 angenommen. Es konnte gezeigt werden, dass die experimentellen Daten am besten durch einen Komplex mit 3 oder 4 Carbonatliganden beschrieben werden. Die entsprechenden Komplexe sind schwarz eingerahmt.	74
4.9	SIT-Plot zur Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und des SIT-Parameters der Spezies 123 für Np(IV).	77
4.10	Die Grafik zeigt die experimentellen Löslichkeitsdaten für tetravalentes Neptunium in carbonathaltiger Lösung und das daraus entwickelte SIT-Modell für den dominanten Komplex 123. Als Basis dient die im vorherigen Kapitel abgeleitete Löslichkeitskonstante für den neutralen binären Hydroxokomplex 140.	79
4.11	Übersicht über die möglichen mononuklearen Komplexe in Anwesenheit von Hydroxid und Carbonat. Dabei wird eine maximale Koordinationszahl von 10 angenommen. Es konnte gezeigt werden, dass die experimentellen Daten am besten durch einen Komplex mit 2 oder 3 Carbonatliganden beschrieben werden. Die entsprechenden Komplexe sind schwarz eingerahmt.	81
4.12	SIT-Plot zur Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und des SIT-Parameters der Spezies 123 für Pu(IV).	84
4.13	Die Grafik zeigt die experimentellen Löslichkeitsdaten für tetravalentes Plutonium in carbonathaltiger Lösung und das daraus entwickelte SIT-Modell für den dominierenden Komplex 123. Als Basis dient die im vorherigen Kapitel abgeleitete Löslichkeitskonstante für den neutralen binären Hydroxokomplex 140.	85
4.14	Trends unterschiedlicher Löslichkeits- bzw. Komplexbildungskonstanten der vierwertigen Actiniden Th, U, Np und Pu in Abhängigkeit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie, welche proportional zum Quotienten aus der effektiven Ladung z_{An} und dem Actinid-Sauerstoffabstand $d_{\text{An-O}}$ ist.	87

5.1	SEM-Aufnahme von $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$. Rosenartige Struktur aus hexagonalen Plättchen.	90
5.2	<i>in situ</i> XRD-Spektrum der Festphase Pu(VI)-Na.	90
5.3	Vergleich von $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ (Pulver-XRD und <i>in situ</i> XRD) mit $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ [GFA13]. Als Referenz sind $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ [KKW65] und $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ gezeigt.	91
5.4	Gemessene Löslichkeitsdaten der Hydrolyse von $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ in 0,10 mol kg^{-1} und 5,6 mol kg^{-1} H_2O NaCl-Lösungen in Abhängigkeit vom pH_m -Wert. Zum Vergleich ist ein SIT-Modell für $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ von Gaona <i>et al.</i> [GFA13] gezeigt.	92
5.5	UV-Vis-Spektrum einer Pu(VI)-Löslichkeitsprobe in einer 0,10 mol kg^{-1} NaCl-Lösung ursprünglich mit pH_m 13. Die Probe wurde dann mit HCl (4 mol L^{-1}) auf pH_m 1 verschoben.	93
5.6	UV-Vis-Spektrum einer Pu(VI)-Löslichkeitsprobe in einer 5,6 mol kg^{-1} NaCl-Lösung ursprünglich mit pH_m 13. Die Probe wurde dann mit HCl (4 mol L^{-1}) auf pH_m 1 verschoben. Nach 60 Minuten wurde erneut HCl zugegeben.	94
5.7	UV-Vis-Spektrum einer Pu(VI)-Löslichkeitsprobe in einer 0,10 mol kg^{-1} NaCl-Lösung ursprünglich mit pH_m 10. Die Probe wurde dann mit HCl (4 mol kg^{-1}) auf pH_m 1 verschoben.	95

1 Einleitung

1.1 Motivation

Eine verlässliche, langfristige Sicherheitsbewertung ist essentiell für die Auswahl eines End- bzw. Zwischenlagers für radioaktive Reststoffe. Unter optimalen Bedingungen verhindern entsprechende Endlagerbehälter den Kontakt der radioaktiven Reststoffe mit der Umgebung. Im ungünstigsten Fall eines Wassereinbruchs in das Endlager kann es am Behälter jedoch zu Korrosion und zu einer anschließenden Freisetzung der in den Reststoffen enthaltenen Radionuklide in die direkte Umgebung des Behälters kommen. Um das Risiko einer potentiellen Migration der Radionuklide in das Fernfeld des Lagers und schließlich in die Biosphäre einschätzen zu können, ist ein solides Verständnis und eine thermodynamische Beschreibung der grundlegenden geochemischen Prozesse von Radionukliden in wässrigen Lösungen zwingend erforderlich. Dies sind z. B. Redoxverhalten, Löslichkeit, Komplexierung, Sorption, Kolloidbildung etc. Für die Einschätzung der Langzeitsicherheit eines Endlagers sind vor allem die Radionuklide mit mittleren Halbwertszeiten im Bereich von hunderttausend bis mehreren Millionen Jahren relevant. Die Halbwertszeit dieser Nuklide ist einerseits so lang, dass sie auch noch nach hunderttausenden Jahren in nennenswerten Mengen im Endlager vorhanden sind und andererseits so kurz, dass ihre Radioaktivität zu messbaren Auswirkungen auf Mensch und Umwelt führen kann. In abgebrannten Kernbrennstoffen sind dies neben einigen langlebigen Spalt- und Aktivierungsprodukten (z. B. ^{129}I , ^{36}Cl , ^{99}Tc etc.) hauptsächlich die alphanuklidtoxischen Nuklide der Elemente Uran, Neptunium und Plutonium. Diese liegen im Kernbrennstoff in oxidischen Festphasen gebunden vor. Die Löslichkeit von Uranoxiden wurde häufig in wissenschaftlichen Studien untersucht und die Ergebnisse sind in sich konsistent. Auch zu den Oxiden von Neptunium und Plutonium gibt es bereits einige Studien, dennoch bleiben offene Fragen:

1. Löslichkeitsdaten für $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ fehlen für $3 < \text{pH}_m < 6$; dies verhindert eine umfassende Beschreibung der Löslichkeit in diesem pH_m -Bereich;
2. umfassende Löslichkeitsstudien mit $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$, die einen großen Bereich an Hintergrundelektrolytkonzentrationen abdecken, sind bisher nicht verfügbar;

3. fast alle verfügbaren Löslichkeitsdaten für $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ sind mit großen Unsicherheiten bestimmt oder stellen nur obere Grenzwerte dar (Nachweisgrenze der Bestimmungsmethode);
4. die Ergebnisse aktueller Studien zur Hydrolyse von Np(IV) unterscheiden sich (in gewissem Umfang) deutlich von den aktuell von der NEA ausgewählten Daten.
5. es existieren kaum Studien zur Löslichkeit von Pu(VI) -Festphasen

In natürlichen Grundwässern sind außer schwach komplexierenden Liganden wie Chlorid auch stärker komplexierende Liganden wie Carbonat, Phosphat, Sulfat und Silikat vorhanden. Diese zeigen großen Einfluss auf die Speziation in Lösung und auf die Löslichkeit von Actiniden. Dabei kann die Löslichkeit sowohl verringert (Bildung schwer löslicher Festphasen) als auch erhöht werden (Bildung gut löslicher Komplexe). Im Falle des häufig vorkommenden Liganden Carbonat, welcher nur im neutralen bis alkalischen pH_m -Bereich stabil ist, ist eine Erhöhung der Löslichkeit von Actiniden zu erwarten. Es existieren einige Studien zu vierwertigem Neptunium und Plutonium. Jedoch weichen die ermittelten Konstanten teilweise stark voneinander ab bzw. sind mit einem großen Fehler behaftet. Diese Studie soll zur Verbesserung der Genauigkeit der Konstanten beitragen. Entsprechende Daten sollten im Rahmen des ENTRIA Projekts erarbeitet werden. Die Forschungsplattform ENTRIA wurde gegründet, da aufgrund der Komplexität der Endlagersuche und des hohen gesellschaftlichen Interesses daran, dies nicht mehr allein durch technisch-naturwissenschaftliche Methoden durchgeführt werden kann. ENTRIA, finanziert durch das deutsche Bundesministerium für Bildung und Forschung, vereint Wissenschaftler nicht nur aus dem naturwissenschaftlich-technischen Bereich, sondern auch Philosophen, Ökonomen, Juristen, Sozial- und Politikwissenschaftler in einem Projekt. Im Rahmen dieses Projektes werden drei unterschiedliche Endlagerszenarien betrachtet:

- Endlagerung in tiefen geologischen Formationen ohne Vorkehrungen zur Rückholbarkeit (wartungsfreie Tiefenlagerung)
- Einlagerung in tiefe geologische Formationen mit Vorkehrungen zur Überwachung und Rückholbarkeit
- Oberflächenlagerung

Diese Szenarien wurden ausgewählt, da sie unter geeigneten Voraussetzungen, jetzt oder in absehbarer Zukunft, realisierbar sind. Andere ebenfalls diskutierte Wege (z. B. Weltraumverbringung, Transmutation) werden in diesem Projekt nicht betrachtet. Das Projekt ist in mehrere disziplinäre und interdisziplinäre Unterprojekte eingeteilt. Bewusst wurden junge Wissenschaftler eingebunden, um den Wissenserhalt im Bereich der Lagerung von und der Arbeit mit radioaktiven Reststoffen zu erhalten. Ziel des Projektes ist es wissenschaftliche Grundlagen in Bezug auf Entsorgungsoptionen

zur Verfügung zu stellen, um diese zu bewerten und zu vergleichen. Die Empfehlung eines bestimmten Standortes ist nicht die Aufgabe dieser Plattform. Das KIT-INE soll im Rahmen dieses Projektes Radionuklidquellterme abschätzen. Im Fall eines Zutritts von Wasser in das Lager und anschließender Korrosion der Behälter beschreiben diese die maximale Radionuklidkonzentration, die sich gemäß der Löslichkeitsgrenze im Nahbereich der Behälter einstellt. Anhand der Radionuklidquellterme kann das Risiko einer potentiellen Migration der Radionuklide in das Fernfeld des Lagers und schließlich in die Biosphäre eingeschätzt werden.

1.2 Aquatische Chemie von Neptunium und Plutonium

1.2.1 Allgemeines

Im Gegensatz zu den frühen Lanthaniden, die meist nur in der Oxidationsstufe III und vereinzelt in II bis IV vorliegen können, zeigen die frühen Actiniden eine bemerkenswerte Vielfalt an Oxidationsstufen, die teilweise auch parallel in wässrigen Lösungen vorliegen können. Durch relativistische Effekte kontrahieren die kernnahen s- und p-Orbitale deutlich stärker als 6d- und 5f-Orbitale. Aufgrund der erhöhten Abschirmung der Kernladung durch die relativistischen kernnahen Elektronen werden 6d- und 5f-Orbitale delokalisiert. Die Beteiligung der entsprechenden Elektronen an chemischen Bindungen und Redoxreaktionen ist groß und hohe Oxidationsstufen werden begünstigt. Eine Übersicht der möglichen und stabilsten Oxidationsstufen aller Actiniden ist in Tabelle 1.1 gezeigt. In der Reihe von Actinium bis Uran ist in wässrigen Lösungen unter Standardbedingungen jeweils die höchstmögliche Oxidationsstufe gleichzeitig die stabilste. Für Neptunium ist dies die Stufe V und für Plutonium die Stufe IV. Von Americium bis Lawrencium ist unter diesen Bedingungen die stabilste Oxidationsstufe III, mit der Ausnahme des Nobeliums, welches bevorzugt in der Oxidationsstufe II vorliegt. Die Oxidationsstufen größer IV zeigen bei den Actiniden ein besonderes Verhalten. Die hohe positive Ladungsdichte wird durch kovalent gebundene Sauerstoffatome, welche als Elektronendonoren fungieren, teilweise ausgeglichen. Es bilden sich die sogenannten Actinylionen, die als Transdioxokationen vorliegen. Dies führt dazu, dass die effektive Ladung der Ionen mit den Oxidationsstufen von III bis VI nicht linear ansteigt, sondern in der Reihe von An(V) über An(III) und An(VI) bis zu An(IV) ansteigt. Bis auf Pa(V) sind die Actinylionen, wie in Abbildung 1.1 gezeigt, linear aufgebaut.

1.2.2 Thermodynamik der Löslichkeit und Hydrolyse

Redoxverhalten von Np und Pu

Neptunium kann in wässrigen Lösungen die Oxidationsstufen III, IV, V und VI annehmen. In wässrigen Lösungen können die Oxidationsstufen III, IV und V auch paral-

Tabelle 1.1: Übersicht über die Oxidationsstufen der Actiniden in wässriger Lösung. Die stabilste Oxidationsstufe ist mit einem X gekennzeichnet.

+VII					o	o									
+VI				X	o	o	o								
+V			X	o	X	o	o								
+IV		X	o	o	o	X	o	o							
+III	X	o	o	o	o	o	X	X	X	X	X	X	X	o	X
+II												o	o	X	
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

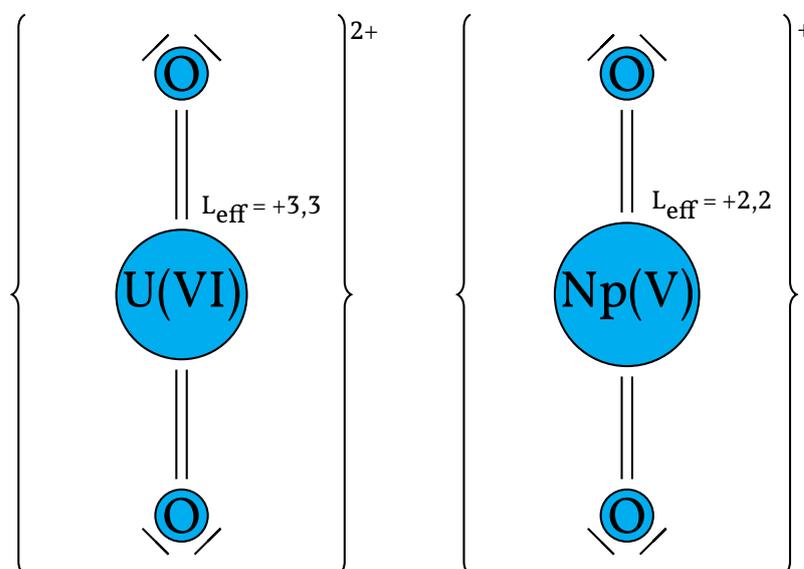


Abbildung 1.1: Schematische Struktur von Uranyl(VI) und Neptunyl(V) und ihre effektiven Ladungen.

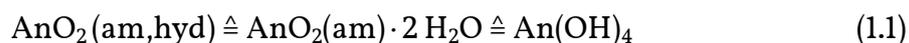
nel vorliegen. Die Oxidationsstufe V ist unter oxidierenden Bedingungen über einen weiten pH-Bereich stabil. Die Abhängigkeit der Oxidationsstufe von pH-Wert und Redoxpotential lässt sich am besten in einem sogenannten Pourbaixdiagramm (Abbildung 1.2) veranschaulichen. Dabei wird der pH-Wert auf der Abszisse und das Redoxpotential auf der Ordinate aufgetragen. Die schwarzen durchgezogenen Linien stellen den Übergang der dominanten Oxidationsstufe in der Festphase, die schwarzen gestrichelten Linien den Übergang zur dominanten Oxidationsstufe in Lösung dar. Dabei entspricht die Linie genau einem Verhältnis von 1:1 der beiden Spezies. Die schraffierten Bereiche beschreiben einen Bereich indem in Lösung eine andere Oxidationsstufe als in der Festphase dominiert. Der gelb hinterlegte Bereich zeigt den stabilen Bereich des Wassers. Nur unter sehr stark reduzierenden Bedingungen und bei pH-Werten kleiner 4 kann Neptunium in wässrigen Lösungen in der Oxidationsstufe III vorliegen. Bei höheren pH-Werten bzw. schwach reduzierenden Bedingungen ist die Oxidationsstufe IV stabil. Unter oxidierenden Bedingungen liegt Neptunium außer bei hohen pH-Werten ausschließlich in der Oxidationsstufe V vor. Bei pH-Werten größer 10 liegt Neptunium in der Oxidationsstufe VI vor. Np-Spezies in verschiedenen Oxidationsstufen sind in wässrigen Lösungen alle unterschiedlich gefärbt. In Abbildung 2.3 sind die unterschiedlichen Farben von Neptunium III, IV und V in wässrigen Lösungen gezeigt.

Plutonium kann gleichzeitig in vier Oxidationsstufen (III, IV, V, VI) vorliegen. Das entsprechende Pourbaixdiagramm (Abbildung 1.3) zeigt die Abhängigkeit der Redoxform vom pH-Wert und dem Redoxpotential. Man erkennt, dass der stabile Bereich der Oxidationsstufe III im Vergleich zu Neptunium deutlich größer ist. Schon bei pH-Werten kleiner 5 und schwach reduzierenden Bedingungen ist Pu(III) stabil.

In stark oxidierenden Lösungen (z. B. in Anwesenheit von Hypochlorit) kann Plutonium auch heptavalent vorliegen. Es ist nicht abschließend geklärt, ob Plutonium in wässrigen Lösungen auch in seiner theoretisch höchstmöglichen Oxidationsstufe Pu(VIII) vorliegen kann [Tan07]. Aufgrund dieser Vielfalt an möglichen Oxidationsstufen stellt die Arbeit mit Neptunium und Plutonium in wässrigen Lösungen eine besondere Herausforderung dar.

Löslichkeit, Hydrolyse und Carbonatkomplexierung von An(IV)

Die Löslichkeit vierwertiger Actinide An(IV) (An = Th, U, Np, Pu) wird in wässrigen Systemen durch röntgenamorphe bzw. mikrokristalline Oxyhydroxid-Phasen kontrolliert. Diese können entweder als wasserhaltiges Oxid ($\text{AnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{am}) = \text{AnO}_2(\text{am,hyd})$) oder als amorphes Hydroxid ($\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$) beschrieben werden [Asp55; Zac49]. In dieser Arbeit werden diese Festphasen als synonym betrachtet. Es gilt:



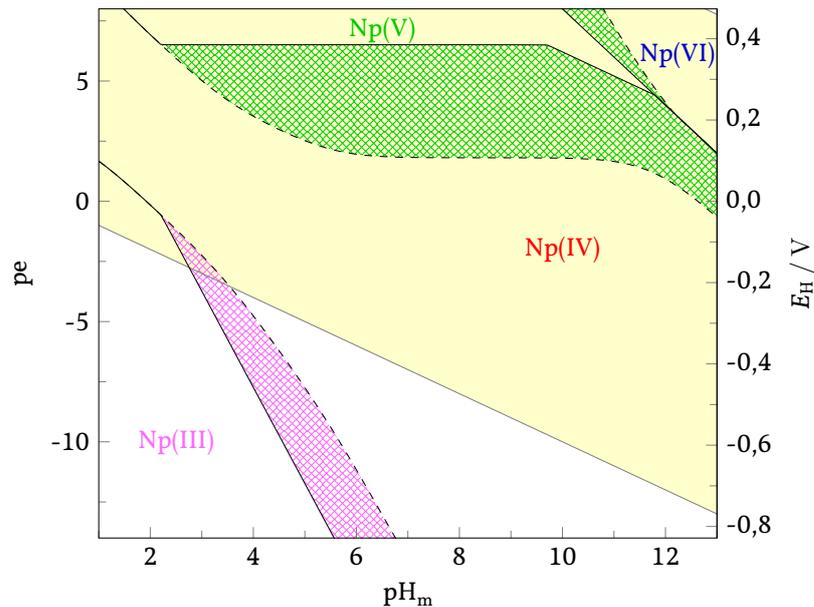
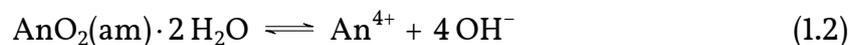


Abbildung 1.2: Pourbaixdiagramm von Neptunium. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Np}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck *et al.* und Guillaumont *et al.* [NK01; Gui03]. Schwarze durchgezogene Linien beschreiben den Übergang von einer stabilen Festphase zur anderen, schwarze gestrichelte Linien den Übergang von einer dominanten Spezies in Lösung zur anderen. Schraffierte Bereiche sind Bereiche in denen die stabile Oxidationsstufe in Lösung eine andere als in der stabilen Festphase ist. Der gelb hinterlegte Bereich beschreibt das Stabilitätsfeld von Wasser.

Im stark sauren pH-Bereich ist die Löslichkeit hoch ($\text{pH}_m = 0$, $[\text{Np(IV)}(\text{aq})] \approx 1 \text{ mol L}^{-1}$), da hier An^{4+} als hochgeladenes unhydrolysiertes Kation vorliegt und durch die Hydrathülle in Lösung stabilisiert wird. In Anwesenheit von Anionen z. B. Chlorid werden die geladenen Kationen noch stärker stabilisiert und ihre Löslichkeit aufgrund von Ionenstärkeeffekten oder durch Komplexbildung weiter erhöht.

Die Löslichkeit einer Actinidoxidfestphase in reinem Wasser kann durch die folgenden Reaktionen beschrieben werden:



mit der konditionellen Löslichkeitskonstanten $\log K'_{s,10}$

$$\log K'_{s,10} = \log [\text{An}^{4+}] + 4 \log [\text{OH}^-] \quad (1.3)$$

Hierbei werden die Konzentrationen der aquatischen Spezies durch eckige Klammern dargestellt.

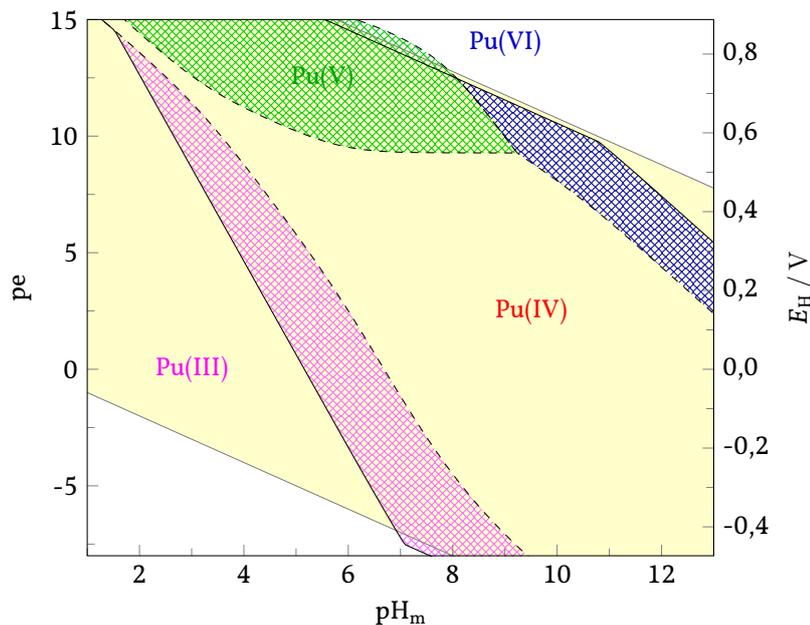
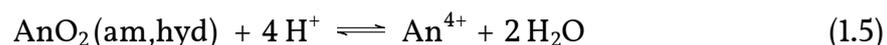


Abbildung 1.3: Pourbaixdiagramm von Plutonium. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Np}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck et al. und Guillaumont et al. [NK01; Gui03]. Schwarze durchgezogene Linien beschreiben den Übergang von einer stabilen Festphase zur anderen, schwarze gestrichelte Linien den Übergang von einer dominanten Spezies in Lösung zur anderen. Schraffierte Bereiche sind Bereiche in denen die stabile Oxidationsstufe in Lösung eine andere als in der stabilen Festphase ist. Der gelb hinterlegte Bereich beschreibt das Stabilitätsfeld von Wasser.

Und die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten für $I = 0$ (I : Ionenstärke)

$$\begin{aligned} \log K_{s,10}^{\circ} &= \log \{ \text{An}^{4+} \} + 4 \log \{ \text{OH}^{-} \} - 2 \log a_w \\ &= \log K'_{s,10} + \log \gamma_{\text{An}^{4+}} + 4 \log \gamma_{\text{OH}^{-}} - 2 \log a_w \end{aligned} \quad (1.4)$$

Hierbei werden die Aktivitäten der aquatischen Spezies durch geschweifte Klammern dargestellt und die Aktivität des Wassers als a_w bezeichnet. Die Aktivitäten können als Produkt aus der Konzentration und dem entsprechenden Aktivitätskoeffizienten betrachtet werden. Formuliert man die Reaktionsgleichung mit Protonen anstatt Hydroxidionen werden die Gleichgewichtskonstanten mit einem * gekennzeichnet. Für die Gleichung



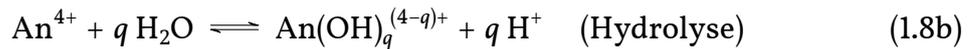
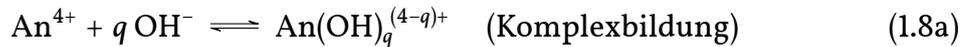
benutzt man folgende Gleichgewichtskonstanten

$$\log {}^*K'_{s,10} = \log [\text{An}^{4+}] - 4 \log [\text{H}^{+}] \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned}\log {}^*K_{s,10}^{\circ} &= \log \{\text{An}^{4+}\} - 4 \log \{\text{H}^+\} + 2 \log a_w \\ &= \log {}^*K'_{s,10} + \log \gamma_{\text{An}^{4+}} - 4 \log \gamma_{\text{H}^+} + 2 \log a_w\end{aligned}\quad (1.7)$$

Für die vierwertigen Actiniden wird jedoch schon bei sehr geringen pH-Werten eine Hydrolysereaktion mit Wasser beobachtet. Abbildung 1.4 veranschaulicht dies. Die Abbildung zeigt die Speziesverteilung der Hydrolyse von Plutonium(IV) und Neptunium(IV) bei niedrigen und hohen Ionenstärken in Abhängigkeit vom pH-Wert. Für niedrige Ionenstärken sind schon bei pH = 0 nahezu zu gleichen Teilen fast nur die erste und zweite Hydrolysespezies ($\text{An}(\text{OH})_3^+$; $\text{An}(\text{OH})_2^{2+}$) in Lösung vorhanden, die unhydrolysierte Spezies spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Bei pH \approx 2 dominiert alleine die zweite Hydrolysespezies und bei pH = 4,5 die dritte Hydrolysespezies ($\text{An}(\text{OH})_3^+$). Für hohe Ionenstärken verschiebt sich die Dominanz der einzelnen Spezies zu höheren pH-Werten. Dies lässt sich einerseits durch den bei höheren Ionenstärken geringeren Wasseranteil in der Lösung erklären und andererseits durch die stärkere Stabilisierung geladener Spezies in Lösungen höherer Ionenstärke. Deshalb sind bei einer Ionenstärke von 5,0 mol L⁻¹ die weniger hydrolysierten Neptuniumspezies dominanter als bei niedrigen Ionenstärken.

Im neutralen bis alkalischen pH-Bereich (7-13) dominiert allein die vierte Hydrolysespezies. Diese ist ladungsneutral und somit die nach mechanischer Abtrennung fester Phasen bestimmte Löslichkeit sehr gering ($[\text{An}(\text{IV})(\text{aq})] \approx 10^{-10}$ bis 10^{-9} mol L⁻¹). Im Gleichgewicht mit der Festphase sorgt dies für eine konstante, vom pH-Wert und der Ionenstärke unabhängige An(IV)-Konzentration in Lösung. Die Gleichgewichtsreaktion kann entweder als Komplexbildung mit Hydroxid (Gleichung (1.8a)) oder als Hydrolysereaktion (Gleichung (1.8b)) beschrieben werden:



Daraus ergeben sich die konditionellen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung ($\log \beta'_{iq}$) bzw. für die Hydrolyse ($\log {}^*\beta'_{iq}$)

$$\log \beta'_{iq} = \log [\text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+}] - \log [\text{An}^{4+}] - q \log [\text{OH}^-] \quad (1.9a)$$

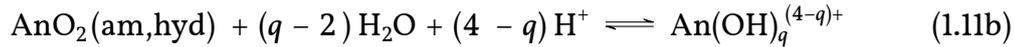
$$\log {}^*\beta'_{iq} = \log [\text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+}] + q \log [\text{H}^+] - \log [\text{An}^{4+}] \quad (1.9b)$$

und der thermodynamischen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung ($\log \beta_{iq}^{\circ}$) bzw. für die Hydrolyse ($\log {}^*\beta_{iq}^{\circ}$) für $I = 0$

$$\begin{aligned}\log \beta_{iq}^{\circ} &= \log \{\text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+}\} - \log \{\text{An}^{4+}\} - q \log \{\text{OH}^-\} \\ &= \log \beta'_{iq} + \log \gamma_{\text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+}} - \log \gamma_{\text{An}^{4+}} - q \log \gamma_{\text{OH}^-}\end{aligned}\quad (1.10a)$$

$$\begin{aligned}\log {}^*\beta_{1q}^{\circ} &= \log \{ \text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+} \} + q \log \{ \text{H}^+ \} - \log \{ \text{An}^{4+} \} - q \log a_w \\ &= \log {}^*\beta'_{1q} + \log \gamma_{\text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+}} + q \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{An}^{4+}} - q \log a_w\end{aligned}\quad (1.10b)$$

Häufig ist es sinnvoll, die Reaktion direkt aus der Festphase zum gewünschten Komplex zu formulieren



Die Konstanten dieser Reaktion sind die Summe der Löslichkeitskonstanten ($\log K_{s,10}^{\circ}$ bzw. $\log {}^*K_{s,10}^{\circ}$) und der Stabilitätskonstanten der Komplexbildung ($\log \beta_{1q}^{\circ}$) bzw. der Hydrolyse ($\log {}^*\beta_{1q}^{\circ}$). Daraus folgt

$$\log K'_{s,1q} = \log [\text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+}] + (4 - q) \log [\text{OH}^-] \quad (1.12a)$$

$$\log {}^*K'_{s,1q} = \log [\text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+}] - (4 - q) \log [\text{H}^+] \quad (1.12b)$$

und für $I = 0$

$$\begin{aligned}\log K_{s,1q}^{\circ} &= \log \{ \text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+} \} + (4 - q) \log \{ \text{OH}^- \} - 2 \log a_w \\ &= \log K'_{s,1q} + \log \gamma_{\text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+}} + (4 - q) \log \gamma_{\text{OH}^-} - 2 \log a_w\end{aligned}\quad (1.13a)$$

$$\begin{aligned}\log {}^*K_{s,1q}^{\circ} &= \log \{ \text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+} \} - (4 - q) \log \{ \text{H}^+ \} - (q - 2) \log a_w \\ &= \log {}^*K'_{s,1q} + \log \gamma_{\text{An}(\text{OH})_q^{(4-q)+}} - (4 - q) \log \gamma_{\text{H}^+} - (q - 2) \log a_w\end{aligned}\quad (1.13b)$$

Für unendliche Verdünnung ($I = 0$) gilt $\log a_w = 0$ und somit gilt für die Umrechnung von $\log K_{s,1q}^{\circ}$ in $\log {}^*K_{s,1q}^{\circ}$ folgende Gleichung

$$\log K_{s,1q}^{\circ} = \log {}^*K_{s,1q}^{\circ} + (4 - q) \log K_w \quad (1.14)$$

mit K_w als Ionenprodukt des Wassers ($\log K_w = -14$).

Sind weitere Liganden vorhanden wie z. B. Carbonat können ternäre Komplexe, das heißt gemischte Komplexe sowohl mit OH^- als auch mit CO_3^{2-} entstehen, welche als $[\text{An}_p(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r}$ formuliert werden können. Häufig werden sie in der Form pqr abgekürzt. Dabei gibt „ p “ die Anzahl der Actinidzentren im Komplex und „ q “ bzw. „ r “ die Anzahl der Hydroxid- bzw. Carbonatliganden an. Diese verkürzte Schreibweise wird auch in dieser Arbeit verwendet. Das bedeutet, dass z. B. der Komplex $[\text{An}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ als 123 abgekürzt wird. Sind im Komplex keine Carbonatliganden wird die dritte Stelle oft nicht angegeben, das heißt der Komplex $[\text{An}(\text{OH})_4]$ kann entweder als 140 oder als 14 formuliert werden.

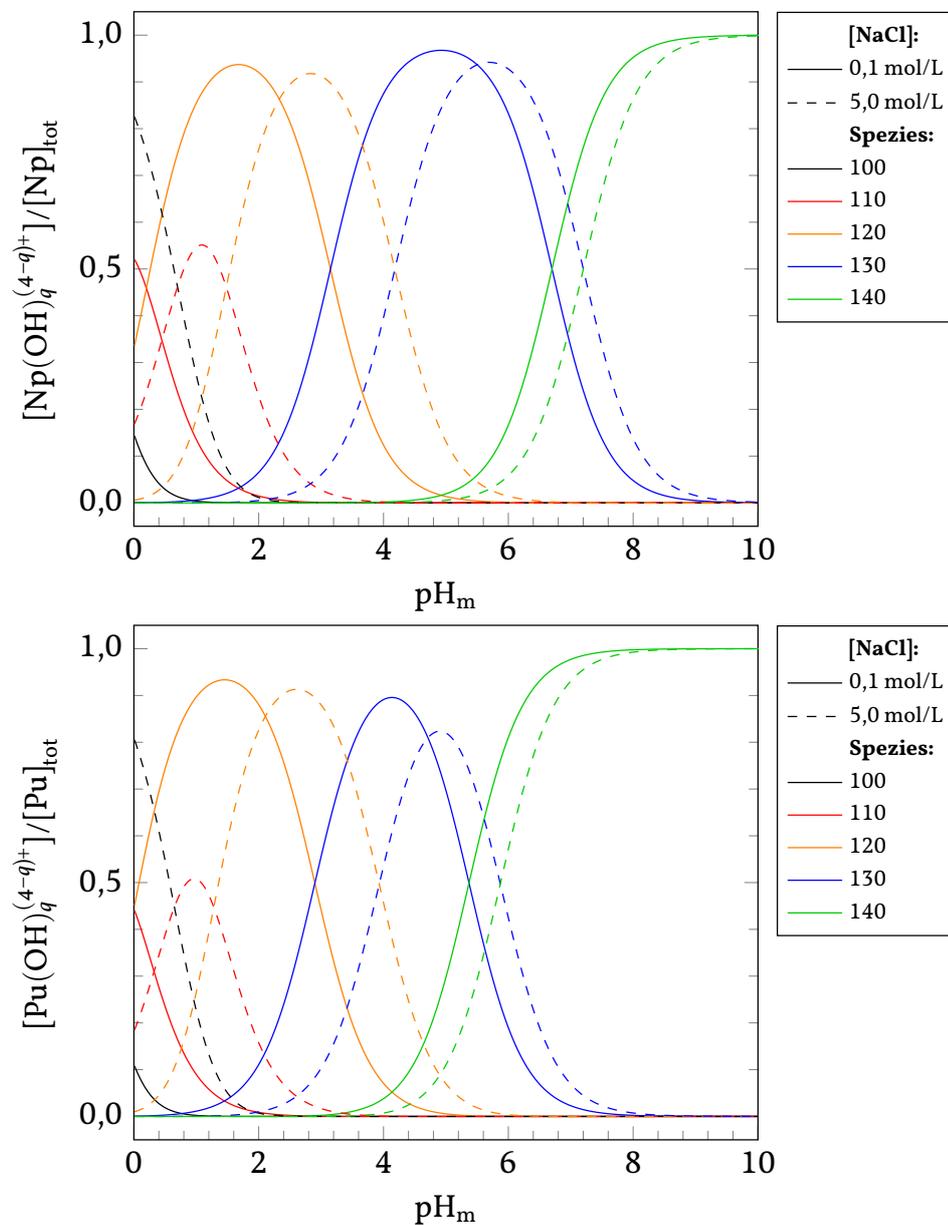
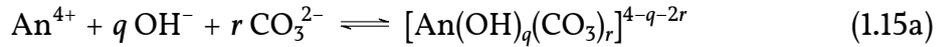


Abbildung 1.4: Die beiden Graphen zeigen die Speziesverteilung bei unterschiedlichen pH-Werten und Salzkonzentrationen für vierwertiges Neptunium bzw. Plutonium in Abwesenheit von komplexierenden Liganden außer OH^- . Die Graphen wurden mit Daten der NEA-TDB und Neck et al. [Gui03; NK01] berechnet.

Die Bildung ternärer Hydroxocarbonatkomplexe wird durch folgendes Gleichgewicht beschrieben:



mit der kumulativen konditionellen Komplexbildungs- ($\log \beta'_{iqr}$) bzw. Hydrolysekonstanten ($\log {}^*\beta'_{iqr}$)

$$\log \beta'_{iqr} = \log [iqr] - \log [\text{An}^{4+}] - q \log [\text{OH}^-] - r \log [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1.16a)$$

$$\log {}^*\beta'_{iqr} = \log [iqr] + q \log [\text{H}^+] - \log [\text{An}^{4+}] - r \log [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1.16b)$$

und der thermodynamischen Komplexbildungs- ($\log \beta^\circ_{iqr}$) bzw. Hydrolysekonstanten ($\log {}^*\beta^\circ_{iqr}$) für $I = 0$

$$\begin{aligned} \log \beta^\circ_{iqr} &= \log \{iqr\} - \log \{\text{An}^{4+}\} - q \log \{\text{OH}^-\} - r \log \{\text{CO}_3^{2-}\} \\ &= \log \beta'_{iqr} + \log \gamma_{iqr} - \log \gamma_{\text{An}^{4+}} - q \log \gamma_{\text{OH}^-} - r \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \end{aligned} \quad (1.17a)$$

$$\begin{aligned} \log {}^*\beta^\circ_{iqr} &= \log \{iqr\} + q \log \{\text{H}^+\} - \log \{\text{An}^{4+}\} - r \log \{\text{CO}_3^{2-}\} - q \log a_w \\ &= \log {}^*\beta'_{iqr} + \log \gamma_{iqr} + q \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{An}^{4+}} - r \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - q \log a_w \end{aligned} \quad (1.17b)$$

Löslichkeit und Hydrolyse von An(IV) in der Literatur

Die Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$ im Kontakt mit $\text{AnO}_2(\text{am,hyd})$ in verdünnten Lösungen sind in der Literatur als $\log [\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})] = (-8,5 \pm 0,8) \text{ mol L}^{-1}$ für Th, $(-8,5 \pm 1,0) \text{ mol L}^{-1}$ für U, $(-9,0 \pm 1,0) \text{ mol L}^{-1}$ für Np und $(-10,4 \pm 0,5) \text{ mol L}^{-1}$ für Pu angegeben [NK01; Gui03; Ran09]. Tabelle 1.2 zeigt eine Übersicht über alle weiterhin diskutierten Literaturwerte für die Löslichkeits- und die Stabilitätskonstanten der monomeren vierwertigen Hydrolysekomplexe der frühen Actiniden.

In dieser Arbeit wurde die vierte Hydrolysekonstante für Np(IV) und Pu(IV) bestimmt. Tabelle 1.2 zeigt, dass die Literaturdaten für Th(IV) für die vierte Hydrolysekonstante ($\log \beta^\circ_{i4}$) mit Ausnahme der frühen Studie von Grenthe [Gre91] in sich konsistent sind. Sie befinden sich im Bereich zwischen $38,5 \pm 1,0$ [NK01] und $39,0 \pm 0,5$ [Ekb00] und weichen nur leicht voneinander ab. Die jüngste Studie von Rand *et al.* [Ran09] ermittelte den Wert $38,6 \pm 0,7$ welcher ebenfalls in diesem Bereich liegt. Für U(IV) gibt es Studien von Neck *et al.* [NK01]. Diese bestimmen die vierte Hydrolysekonstante zu $46,0 \pm 1,4$, welche auch so in der NEA-TDB [Gui03] akzeptiert wurde. Die jüngste Studie aus dem Jahr 2003 von Fujiwara *et al.* [Fuj03b] zeigt nur eine geringfügige Abweichung von dieser Konstanten und bestimmte sie zu $45,44 \pm 0,40$. Sowohl Thorium als auch Uran lassen sich in ihrer vierwertigen Oxidationsstufe gut

Tabelle 1.2: Übersicht über vorhandene Literaturwerte der Löslichkeits- und Stabilitätskonstanten der monomeren Hydrolysekomplexe.

	Quelle	$\log K_{s,10}^\circ$	$\log \beta_{11}^\circ$	$\log \beta_{12}^\circ$	$\log \beta_{13}^\circ$	$\log \beta_{14}^\circ$
Th(IV)	[BMR65]		11,0 ± 0,2	22,2 ± 0,2		
	[BES83]		11,7 ± 0,1			
	[NZ84]		11,8 ± 0,2			
	[Gre91]		10,9 ± 0,3		32,7 ± 0,4	42,4 ± 0,4
	[Ekb00]		11,9 ± 0,2	21,4 ± 0,2	30,6	39,0 ± 0,5
	[NK01]		11,8 ± 0,2	22,0 ± 0,6	31,0 ± 1,0	38,5 ± 1,0
	[Ran09]	-46,7 ± 0,9	11,5 ± 0,5	21,8 ± 0,5		38,6 ± 0,7
U(IV)	[NK01]		13,6 ± 0,2	26,9 ± 1,0	37,3 ± 1,0	46,0 ± 1,4
	[Gui03]	-54,5 ± 1,0				46,0 ± 1,4
	[Fuj03b]		13,71 ± 0,31	26,12 ± 0,21	36,85 ± 0,36	45,44 ± 0,40
Np(IV)	[DG77]		14,55 ± 0,20	28,35 ± 0,30		
	[NK01]		14,5 ± 0,2	28,3 ± 0,3	39,2 ± 1,0	47,7 ± 1,1
	[Gui03]	-56,7 ± 0,5	14,55 ± 0,20	28,35 ± 0,30		47,70 ± 1,10
	[YFD04]		12,77 ± 0,06			
	[Mor05]		14,45	26,02	36,95	45,00
	[FK08]		13,91 ± 0,23	27,13 ± 0,15	37,70 ± 0,30	46,16 ± 0,30
Pu(IV)	[MG72]		14,6 ± 0,2	28,6 ± 0,3	39,7 ± 0,4	47,5 ± 0,5
	[NK01]		14,6 ± 0,2	28,6 ± 0,3	39,7 ± 0,4	48,1 ± 0,9
	[Gui03]	-58,33 ± 0,52	14,60 ± 0,20	28,60 ± 0,30	39,70 ± 0,40	47,50 ± 0,50
	[Mor05]		14,51	26,13	37,10	45,19
	[Yun07]		14,00 ± 0,02	26,8 ± 0,6	38,9 ± 0,9	

stabilisieren und handhaben. Dies erklärt die in sich konsistenten Ergebnisse für diese beiden Elemente.

Für Neptunium ist in wässrigen Lösungen und unter oxidierenden Bedingungen über einen weiten pH-Bereich die stabilste Oxidationsstufe +V. Für diese Oxidationsstufe gibt es recht viele Untersuchungen zur Löslichkeit und Bildung der Hydrolysekomplexe. Für die Oxidationsstufe +IV gibt es deutlich weniger Studien. Eine Konstante für die vierte Hydrolysespezies wurde von Neck *et al.* [NK01] zu $\log \beta_{14}^\circ = 47,7 \pm 1,1$ bestimmt. Dieser Wert wurde auch in der NEA-TDB [Gui03] übernommen. Moriyama *et al.* [Mor05] führten Abschätzungen für alle Hydrolysekonstanten von Np(IV) durch. Sie schätzten den Wert für die vierte Hydrolysekonstante auf $\log \beta_{14}^\circ = 45,00$. In jüngeren experimentellen Studien bestimmten Fujiwara *et al.* [FK08] die Konstanten auf $\log \beta_{14}^\circ = 46,16 \pm 0,30$. Die hier gezeigten publizierten Werte zeigen eine deutliche Abweichung von 2,7 was für die Unterschiede in der Löslichkeit ungefähr einem Faktor von 500 entspricht.

Die vierte Hydrolysespezies wurde für Pu(IV) von Metivier *et al.* [MG72] zu $\log \beta_{14}^\circ = 47,5 \pm 0,5$ bestimmt. Neck *et al.* [NK01] bestimmten sie zu $\log \beta_{14}^\circ = 48,1 \pm 0,9$. In der NEA-TDB [Gui03] wurde die Hydrolysekonstante von Metivier *et al.* ausgewählt. Mori-

yama *et al.* [Mor05] schätzten durch rechnerische Methoden einen Wert von $\log \beta_{14}^{\circ} = 45,19$. Die publizierten Werte zeigen eine deutliche Abweichung von 2,91. Für die Löslichkeit bedeutet dies einen Unterschied um den Faktor 800. Sowohl Np(IV) als auch Pu(IV) müssen in Lösung durch Reduktionsmittel stabilisiert werden und unter Luftausschluss in Handschuhkästen gehandhabt werden. Pu(IV) zeigt zusätzlich noch eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Kolloiden wie Knopp *et al.* [KNK99] zeigen. Diese zusätzlichen Unsicherheitsfaktoren im Umgang mit diesen Elementen können die starken Abweichungen der Literaturdaten von Np(IV) und Pu(IV) im Gegensatz zu Th(IV) und U(IV) erklären und zeigen den Bedarf an neuen Untersuchungen auf.

Carbonatkomplexierung von Np(IV) und Pu(IV) in der Literatur

Die Löslichkeit und Carbonatkomplexierung von vierwertigem Neptunium wurde in der Literatur bisher nur wenig untersucht.

In der NEA-TDB [Gui03] werden die beiden Spezies 104 und 105 mit den Stabilitätskonstanten $\log K_{s,104}^{\circ} = -17,79 \pm 0,22$ und $\log K_{s,105}^{\circ} = -18,86 \pm 0,52$ vorgeschlagen. Für die Spezies 105 folgt die NEA-TDB der Argumentation von Rai *et al.* [Rai99a]. Ihre Löslichkeitsexperimente führten Rai *et al.* [Rai99a] sowohl aus der Übersättigung (Zugabe einer Np(IV)-Lösung) als auch aus der Untersättigung mit einem gewaschenen $\text{NpO}_2(\text{am})$ -Niederschlag mit Lösungen von K_2CO_3 und KHCO_3 durch. Dabei bestimmten sie den 105 Komplex durch XAS Spektroskopie bei sehr hohen Carbonatkonzentrationen ($[\text{C}]_{\text{tot}} > 0,9 \text{ mol kg}^{-1}$). Für niedrige Carbonatkonzentrationen schlagen sie aufgrund guter Übereinstimmung mit ihren Löslichkeitsdaten den 122 Komplex vor. Die NEA-TDB [Gui03] folgt dieser Argumentation nicht. Stattdessen schlagen sie den 104 Komplex vor.

Eriksen *et al.* [Eri93] führten Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung mit NpO_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) bei unterschiedlichen Carbonatkonzentrationen von $0,001$ bis $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ im pH-Bereich 8,1 bis 12,14 durch. Dabei gehen sie davon aus, dass sich alle Carbonatkomplexe im alkalischen durch Reaktion aus der vierten Hydrolysespezies mit Carbonat oder Hydrogencarbonat bilden. Sie postulieren die Spezies 141 und 131 und bestimmten $\log K_{s,141}^{\circ} = -8,3 \pm 0,3$.

Kitamura *et al.* haben drei relevante Veröffentlichungen zur Carbonatkomplexierung von vierwertigem Neptunium. Die Löslichkeitsproben setzten sie hauptsächlich aus der Übersättigung in inerter Argonatmosphäre an und bestimmten die Np(IV)-Konzentration nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels TTA durch α -Spektrometrie. Im Jahr 2001 [KK01] schlugen sie die dominanten Spezies 122 und 142, mit den Löslichkeitskonstanten $\log K_{s,122}^{\circ} = 11,15 \pm 0,35$ und $\log K_{s,142}^{\circ} = -6,82 \pm 1,03$, vor. Im Jahr 2002 [KK02] erweiterten sie ihren Datensatz um die Ionenstärke 2 mol L^{-1} und bestimmten die Werte mit reduzierter Schwankungsbreite neu zu $\log K_{s,122}^{\circ} = -10,12 \pm 0,18$ und $\log K_{s,142}^{\circ} = -7,15 \pm 0,41$. Im Jahr 2004 [KK04] schlugen sie im stark alkalischen Milieu anstatt des 142 Komplexes den 141 Komplex vor und bestimmten die Löslichkeitskonstanten zu $\log K_{s,122}^{\circ} = -10,34 \pm 0,20$ und $\log K_{s,141}^{\circ} = -6,2 \pm 0,2$.

Neck *et al.* [NAF05] schlagen gleich mehrere relevante Spezies vor. Sie berücksichtigen die Komplexe 140, 104 und 105 mit den Konstanten aus der NEA-TDB [Gui03]. Als dominante Spezies geben sie die Komplexe 114, 122, 132 und 141 an; mit den entsprechenden Löslichkeitskonstanten $\log K_{s,114}^{\circ} = -14,3 \pm 0,4$; $\log K_{s,122}^{\circ} = -11,7 \pm 0,5$; $\log K_{s,132}^{\circ} = -8,5 \pm 0,7$ und $\log K_{s,141}^{\circ} = -7,0 \pm 0,7$. Für die Spezies 123, 131, 142 geben sie nur Maximalwerte an.

Für die Carbonatkomplexierung von tetravalentem Plutonium existieren noch weniger Studien als für Neptunium.

In der NEA-TDB [Gui03] sind genau wie für Neptunium nur die Komplexe 104 und 105 berücksichtigt mit den Löslichkeitskonstanten $\log K_{s,104}^{\circ} = -21,3 \pm 1,0$ und $\log K_{s,105}^{\circ} = -22,7 \pm 1,0$.

Yamaguchi *et al.* [YSO94] beschreiben als dominante Spezies die Komplexe 122 und 142 mit den Löslichkeitskonstanten $\log K_{s,122}^{\circ} = -10,2 \pm 0,5$ und $\log K_{s,142}^{\circ} = -5,85 \pm 0,30$.

Rai *et al.* [Rai99b] bestimmten als dominante Spezies die Komplexe 105 und 122 mit den Löslichkeitskonstanten $\log K_{s,105}^{\circ} = -22,7$ und $\log K_{s,122}^{\circ} = -12,1$.

Neck *et al.* [NAF05] schlagen auch für Plutonium gleich mehrere relevante Spezies vor. Sie berücksichtigen die Komplexe 140, 104 und 105 mit den Konstanten aus der NEA-TDB [Gui03]. Als dominante Spezies geben sie die Komplexe 122, 132 und 141 an; mit den entsprechenden Löslichkeitskonstanten $\log K_{s,122}^{\circ} = -12,1 \pm 0,5$; $\log K_{s,132}^{\circ} = -7,6 \pm 0,2$ und $\log K_{s,141}^{\circ} = 7,3 \pm 0,2$. Für die Spezies 114, 123, 131, 142 geben sie nur Maximalwerte an.

Eine Übersicht über alle hier zitierten Werte ist in Tabelle 1.3 gezeigt.

Löslichkeit und Hydrolyse von An(VI)

In wässrigen Lösungen können die Actinide Uran, Neptunium, Plutonium und Americium hexavalent vorkommen. Dabei nimmt die Stabilität der Oxidationsstufe auch in dieser Reihenfolge ab. Für Uran ist diese Oxidationsstufe die stabilste Form, für Americium die instabilste. Vergleicht man die Löslichkeit der Actiniden in ihrer hexavalenten Oxidationsstufe mit der von tetravalenten Spezies, zeigen sechswertige Actiniden generell eine höhere Löslichkeit.

Die meisten Studien gibt es zum U(VI), welches nicht nur unter aeroben Bedingungen die stabilste Oxidationsstufe darstellt, sondern allgemein auch sehr gut handhabbar ist. Eine gute Übersicht zur Literatur ist in der NEA-TDB [Gre92; Gui03] gegeben. Altmaier *et al.* haben eine neue umfangreiche Studie zur Löslichkeit und Hydrolyse von U(VI) in NaCl-Lösungen publiziert [Alt17].

Die bisherigen Studien zu Np(VI) sind ebenfalls in der NEA-TDB [Gui03] und durch Altmaier *et al.* [AGF13] zusammengefasst. Gaona *et al.* [GFA13] veröffentlichten eine umfangreiche Studie zur Löslichkeit, Hydrolyse und zum Redoxverhalten von Np(VI) in konzentrierten alkalischen NaCl-Lösungen.

Tabelle 1.3: Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Löslichkeitskonstanten $K_{s,1qr}^{\circ}$ in Anwesenheit von Carbonat für $\text{AnO}_2(\text{am,hyd})$.

$\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$	[Gui03]	[Eri93]	[Rai99a]	[KK02] [KK04]	[NAF05]
140	$-9,0 \pm 1,0$	$-8,3 \pm 0,3$	$< -8,3$		$-9,0 \pm 1,0$
104	$-17,79 \pm 0,22$				$-20,08 \pm 1,10$
105	$-18,86 \pm 0,52$		$-21,15$		$-21,15 \pm 1,00$
114					$-14,3 \pm 0,4$
122			$-11,75$	$-10,1 \pm 0,2$ $-10,3 \pm 0,2$	$-11,7 \pm 0,5$
123					$< -10,9$
131					$< -8,8$
132					$-8,5 \pm 0,7$
141		$-5,3 \pm 0,3$		$-6,2 \pm 0,2$	$-7,0 \pm 0,7$
142				$-7,15 \pm 0,04$	$< -7,8$
$\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$	[Gui03]	[YSO94]	[Rai99b]		[NAF05]
140	$-10,8 \pm 0,7$	$-10,1 \pm 0,3$	$-10,4 \pm 0,5$		$-10,4 \pm 0,5$
104	$-21,3 \pm 1,0$				$-21,3 \pm 1,0$
105	$-22,7 \pm 1,0$		$-22,7$		$-22,7 \pm 1,0$
114					$< -14,6$
122		$-10,2 \pm 0,5$	$-12,1$		$-12,1 \pm 0,5$
123					$< -11,0$
131					$< -9,8$
132					$-7,6 \pm 0,2$
141					$-7,3 \pm 0,2$
142		$-5,85 \pm 0,30$			$< -7,6$

Zur Löslichkeit von Pu(VI) akzeptierte die NEA-TDB [Gui03] den Wert für die Löslichkeitskonstante $\log K_{10}^{\circ} = -22,500 \pm 1,000$. Fujiwara *et al.* [Fuj03a] ermittelten einen Wert von $\log K_{10}^{\circ} = -22,88 \pm 0,39$. Zur Hydrolyse von Pu(VI) gibt es einige Studien, diese sind ebenfalls in der NEA-TDB [Gui03] und durch Altmaier *et al.* [AGF13] zusammengefasst. Sie fassen zusammen, dass es immer noch signifikante Unsicherheiten bezüglich der Hydrolyse von Pu(VI) gibt. In der NEA-TDB wurden nur zwei monomere (11 und 12) und eine dimere Spezies (22) berücksichtigt. In der neueren Literatur werden jedoch auch die Spezies 13, 24 und 35 beschrieben. Die größten Unsicherheiten gibt es im alkalischen bis stark alkalischen pH-Bereich. Altmaier *et al.* erkennen hier Bedarf für weitere experimentelle Studien.

1.3 Thermodynamische Modellierung

1.3.1 Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten anhand thermodynamischer Modelle

In den vorangehenden Kapiteln wurden Gleichungen mit ihren thermodynamischen Konstanten (bei Ionenstärke $I = 0$) aufgestellt, welche mittels der Aktivitätskoeffizienten γ_i die Löslichkeit von Actiniden in realen Systemen ($I > 0$) beschreiben bzw. modellieren können. Die notwendigen Aktivitätskoeffizienten γ_i müssen dabei für jedes Elektrolytssystem separat berechnet werden. Einfache Ansätze zur Berechnung von γ_i eines Ions i sind das Debye-Hückel-Grenzgesetz (nur gültig für $I < 0,001 \text{ mol kg}^{-1}$) und dessen Weiterentwicklung, dem erweiterten Debye-Hückel-Gesetz (gültig für $I < 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$):

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad \text{bzw.} \quad \log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (1.18)$$

Dabei steht z_i für die Ladung des Ions i , und A und B stellen temperaturabhängige Ausdrücke dar. Für Standardbedingungen ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) gilt $A = 0,509 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ und $B = 0,3284 \cdot 10^{10} \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$ [Ran09]. Der Parameter a kann näherungsweise als die Größe des hydratisierten Ions i interpretiert werden. Er ist für zahlreiche Ionen mit Werten zwischen 3 bis 11 Å tabelliert [GC65; Whil3]. I ist die Ionenstärke der Lösung, sie wird entweder in mol L^{-1} (I_c) oder $\text{mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ (I_m) angegeben:

$$I_m = 0,5 \sum_j m_j z_j^2 \quad (1.19)$$

Die Summe wird für alle Ionen j in der Lösung gebildet. Für den Fall sehr niedriger Ionenstärke vereinfacht sich das erweiterte Debye-Hückel-Gesetz zum Debye-Hückel-Grenzgesetz, welches jedoch nur elektrostatische Wechselwirkungen mit langer Reichweite widerspiegelt. Der Nenner im erweiterten Gesetz berücksichtigt in gewissem Maße auch kurzreichweitige Wechselwirkungen, allerdings immer nur für die Modellvorstellung, dass starre Kugeln mit gleichem Radius vorliegen. Ionen mit gleicher Ladung besitzen dabei einen identischen mittleren Aktivitätskoeffizienten.

Für konzentriertere Elektrolytssysteme verlieren die Debye-Hückel-Gesetze ihre Gültigkeit. Hier müssen weitere Anpassungen vorgenommen werden. In dieser Arbeit wird die specific ion interaction theory (SIT) [Cia80] verwendet, welche wiederum eine Erweiterung des Debye-Hückel-Gesetzes ist. Das Gesetz wird um einen zusätzlichen Term erweitert, welcher kurzreichweitige Wechselwirkungen berücksichtigt. Dieser wurde zuerst von Guggenheim [Gug35] auf der Grundlage von Brönsteds Prinzip der spezifischen Wechselwirkung von Ionen [Brö22] aufgestellt und von Scatchard [Sca76] weiter verfeinert. Die Gleichung zur Berechnung des jeweiligen Aktivitätskoeffizienten γ_i eines Ions i mit der Ladung z_i besteht dann aus dem erweiterten Debye-Hückel-

Tabelle 1.4: SIT-Koeffizienten bei Standardbedingungen [Gui03]

$\varepsilon(j,k)$	Na ⁺	H ⁺
OH ⁻	0,04	
Cl ⁻	0,03	0,12
CO ₃ ²⁻	-0,08	
HCO ₃ ⁻	0,00	

Tabelle 1.5: Geschätzte SIT-Koeffizienten für ternäre Actinidenspezies [NAF05]

Ladung	$\varepsilon(1qr,Cl^-)$	$\varepsilon(1qr,Na^+)$
2	0,1	
1	0,05	
0	0,00	0,00
-1		-0,05
-2		-0,10
-3		-0,15
-4		-0,20
-5		-0,25
-6		-0,30

Gesetz und einem zusätzlichen Summenterm der von der Molalität m_k (in mol kg⁻¹ Wasser) der anderen in der Elektrolytlösung vorhandenen Ionen abhängt:

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \cdot D + \sum_k \varepsilon(i,k) \cdot m_k \quad (1.20)$$

Der Debye-Hückel-Faktor D kann bei einer Temperatur von $T = 298,15$ K dargestellt werden als:

$$D = -\frac{0,509\sqrt{I_m}}{1 + 1,5\sqrt{I_m}} \quad (1.21)$$

Der Summenterm beschreibt die durch spezifische binäre Wechselwirkungen zwischen einem Ion i und einem ungleichnamig geladenen Ion k verursachten Abweichungen vom idealen Verhalten. Der temperaturabhängige Koeffizient $\varepsilon(i,k)$ beschreibt die spezifischen kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Ionen i und k . Dabei gilt $\varepsilon(i,k) = \varepsilon(k,i)$ und die spezifischen Wechselwirkungen zwischen gleichnamig geladenen Ionen werden vernachlässigt. Im Allgemeinen werden die Wechselwirkungen mit ungeladenen Spezies ebenfalls gleich Null gesetzt [Hum09], es gibt jedoch in der Literatur einige Beispiele an Spezies für die diese Vereinfachung nicht gilt [Cia90; Nec09].

1.3.2 SIT-Plot

Durch einen SIT-Plot kann die thermodynamische Gleichgewichtskonstante einer Reaktion anhand konditioneller Gleichgewichtskonstanten bei unterschiedlichen Ionenstärken bestimmt werden, die Methode ist allgemein in Band 4 der NEA-TDB Reihe ab Seite 802 beschrieben [Lem01]. Bei dieser Methode wird die Gleichung für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante so umgeformt, dass man eine Geradengleichung erhält.

$$\log K^\circ - \Delta\varepsilon \cdot I_m = Y \quad (1.22)$$

Dabei entspricht die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ$ dem Y-Achsenabschnitt, die Summe der SIT-Koeffizienten $\Delta\varepsilon$ der Steigung der Geraden und die Ionenstärke I_m dem X-Wert. Trägt man dann die Ionenstärke I_m gegen den von der konditionellen Gleichgewichtskonstanten abhängigen Y-Wert auf, kann die thermodynamische Gleichgewichtskonstante als Y-Achsenabschnitt abgelesen werden.

2 Experimenteller Teil

2.1 Allgemeines

Alle durchgeführten Experimente wurden im Kontrollbereich des KIT-INE bei Raumtemperatur ($\vartheta = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$) in Argonhandschuhboxen unter Ausschluss von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid (< 10 ppm) durchgeführt. Um Einflüsse durch gelöstes Silicat (Komplexierung, Kolloidbildung) auszuschließen, wurden in alkalischen Medien Glasgefäße vermieden und alle Proben in Kunststoffgefäßen (Polyethen, Polypropen) aufbewahrt. Die sauren Stammlösungen von Np und Pu wurden ausschließlich in Glasgefäßen gelagert.

2.2 Verwendete Chemikalien

Alle Ansätze wurden mit ultrapurem Wasser aus einer MilliQ® Academic Apparatur (Leitungswiderstand $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, Millipore) angesetzt. Um den im Wasser gelösten Sauerstoff und das Kohlenstoffdioxid zu entfernen, wurde vor dem Einschleusen in die Argonhandschuhbox für mindestens 1 bis 3 Stunden Argon durchgeleitet.

Die Standardlösungen (HCl und NaOH) wurden aus Titrisol®-Lösungen (Merck) hergestellt.

Die zur Kalibrierung der pH-Elektroden verwendeten pH-Standardpuffer wurden aus Standardpuffer-Titrisol® (Merck) hergestellt.

Eine Übersicht der weiteren verwendeten Chemikalien ist in Tabelle 2.1 zu sehen.

2.2.1 Natriumhypochlorit (NaClO)

Natriumhypochlorit wurde für die Pu(VI)-Experimente nach folgender Methode frisch hergestellt. Durch die Zugabe von konzentrierter Salzsäure zu Kaliumpermanganat wurde Chlorgas erzeugt.

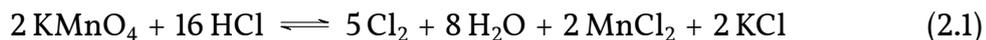


Tabelle 2.1: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Name	Summenformel	Molmasse g mol ⁻¹	Hersteller
4-Benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (PMBP)	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	278,31	Fluka (purum)
Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphat (HDEHP)	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	322,43	Fluka (purum)
Dinatrium-1,4-Piperazindiethansulfonsäure (PIPES)	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₆ S ₂ Na ₂	346,33	Sigma (≥65 %)
Hydrochinon (1,4-Dihydroxybenzol)	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	Merck (p.A.)
Kaliumdichromat	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,18	Merck (p.A.)
Kaliumpermanganat	KMnO ₄	158,04	Merck (p.A.)
2-Morpholinoethansulfonsäure (MES)	C ₆ H ₁₃ NO ₄ S	195,24	Sigma
Milli-Q®-Wasser (18,2 MΩ cm)	H ₂ O	18,02	Millipore
Natriumchlorid	NaCl	58,44	Merck (p.A.)
Natriumdithionit	Na ₂ S ₂ O ₄	174,11	Merck (>87 %)
Natronlauge-Standard (1 mol L ⁻¹)	NaOH(aq)	40,00	Merck (Titrisol®)
Salpetersäure (65 %)	HNO ₃ (aq)	63,01	Merck (suprapur)
Salzsäure (30 %)	HCl(aq)	36,46	Merck (suprapur)
Salzsäure-Standard (1 mol L ⁻¹)	HCl(aq)	36,46	Merck (Titrisol®)
Toluol	C ₇ H ₈	92,14	Merck (p.A.)
Xylol (Isomerengemisch)	C ₈ H ₁₀	106,17	Merck (p.A.)

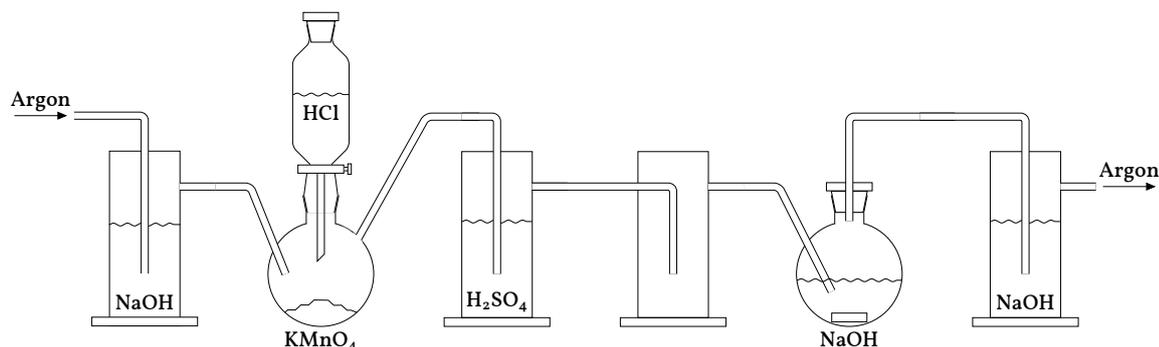


Abbildung 2.1: Versuchsaufbau der Darstellung von Natriumhypochlorit.

Das Chlorgas wurde durch eine verdünnte Schwefelsäure geleitet, um eventuell mitgerissenes Hydrogenchlorid auszuwaschen und danach in 2 mol L^{-1} Natronlauge unter Rühren eingeleitet, wobei Natriumhypochlorit entsteht.



Die komplette Reaktion wurde im Argonstrom durchgeführt. Das Argon wurde zuerst durch 2 mol L^{-1} Natronlauge geleitet, um Kohlenstoffdioxid abzufangen. Es wurden $1,5 \text{ g KMnO}_4$ mit 6 mL 30%-iger HCl umgesetzt und in 25 mL 2 mol L^{-1} NaOH eingeleitet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2.1 zu sehen.

Die Natriumhypochloritkonzentration wurde mittels Titration zu $0,526 \text{ mol L}^{-1}$ bestimmt. Zu einem Teil der Hypochlorit Lösung wurde Kaliumiodid im Überschuss zugegeben und das entstandene Iod mit einer $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Lösung rüchtitriert. Der Titer der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Lösung wurde zuvor mit KIO_3 bestimmt [Jan12].

2.2.2 Calciumchloridlösung mit pH_{max}

Eine Lösung von CaCl_2 wird in Argonatmosphäre mit einem Überschuss an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versetzt und für mehrere Tage äquilibriumiert. Man erhält eine CaCl_2 -Lösung im Gleichgewicht mit einem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Festkörper. Der pH-Wert beträgt dann ca. 12,45, der als maximaler pH-Wert (pH_{max}) bezeichnet wird. Eine weitere Erhöhung des pH-Werts würde zu einer Ausfällung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ führen. Das überschüssige $\text{Ca}(\text{OH})_2$ setzt sich am Boden des Gefäßes ab und der Überstand wird abgezogen.

2.2.3 Darstellung der verwendeten Redoxpufferlösungen

Das als Redoxpuffer für die Experimente mit Np(IV) eingesetzte $\text{Sn}(\text{OH})_2$ wurde aus einer Lösung von SnCl_2 mit Natronlauge unter einer Argonatmosphäre ausgefällt. Sn(II) ist in wässrigen Lösungen ein starkes Reduktionsmittel ($\text{pe} + \text{pH}_m \approx 1,5$).

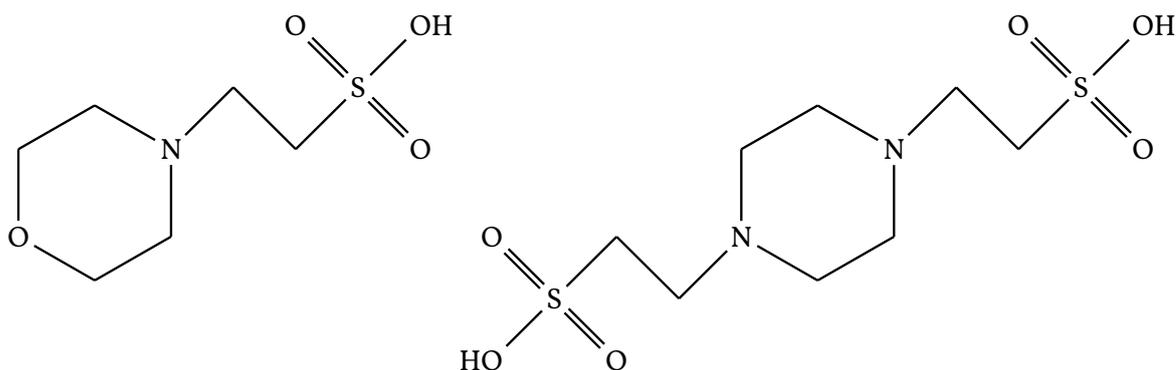


Abbildung 2.2: Die in dieser Arbeit verwendeten Good-Puffer [Goo66]: MES (links) und PIPES (rechts).

Als Redoxpuffer für die Experimente mit Pu(IV) wurde Hydrochinon ($p_e + p\text{H}_m \approx 9,5$) verwendet. Zugabe von Sn(II) zu Pu-Lösungen würde zumindest teilweise zu einer Reduktion zu Pu(III) führen.

2.2.4 Darstellung der verwendeten pH-Pufferlösungen

Zur Stabilisierung von pH-Werten nahe dem neutralen Bereich werden redoxinierte pH-Puffer benötigt. Good *et al.* [Goo66] entwickelten einige Puffer die eine hohe Löslichkeit, eine geringe UV-Absorption, eine geringe Toxizität und eine hohe chemische und biologische Stabilität aufweisen. Diese werden häufig in der Biochemie verwendet und werden allgemein als Good-Puffer bezeichnet.

In dieser Arbeit wurden die beiden in Abbildung 2.2 gezeigten pH-Puffer 2-Morpholinoethansulfonsäure (MES) und Dinatrium-1,4-Piperazindiethansulfonsäure (PIPES) verwendet.

Zur Herstellung einer bei pH 5 puffernden Lösung wurden 4,88 g MES Monohydrat eingewogen, in 3,125 mL 4 mol L^{-1} NaOH gelöst und mit MilliQ-Wasser auf 25 mL aufgefüllt. Dabei erhält man eine 1 mol L^{-1} Lösung von MES.

Zur Herstellung einer bei pH 7 puffernden Lösung wurden 7,55 g PIPES eingewogen, in 9,38 mL 4 mol L^{-1} NaOH gelöst und mit MilliQ-Wasser auf 50 mL aufgefüllt. Dabei erhält man eine $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Lösung von PIPES.

2.3 Verwendete Radionuklide und Actinidstammlösungen

2.3.1 ^{237}Np

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde eine isotopenreine ^{237}Np -Charge des KIT-INE verwendet. ^{237}Np ist ein α -Strahler und zerfällt mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 2,144 \cdot 10^6$ a zu ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27,0$ d), welches seinerseits durch β^- -Zerfall zu ^{233}U ($T_{1/2} = 1,592 \cdot 10^5$ a) zerfällt. Aufgrund der deutlich kürzeren Halbwertszeit von ^{233}Pa im Vergleich zu seiner Mutter ^{237}Np stellt sich innerhalb weniger Monate ein säkulares Gleichgewicht ein. Dies bedeutet, dass die α -Aktivität des ^{237}Np gleich groß wie die β^- -Aktivität des ^{233}Pa ist. Beide Zerfälle setzen zudem γ -Quanten frei. Folglich können für eine radiochemische quantitative Bestimmung des ^{237}Np mehrere Methoden verwendet werden: die α -Spektrometrie, die Flüssigszintillation (LSC) und die γ -Spektrometrie. In den meisten Fällen wurden jedoch LSC und die ICP-Massenspektrometrie zur Konzentrationsbestimmung verwendet. Aufgrund der niedrigen Radionuklidkonzentration und der großen Halbwertszeit können Radiolyseeffekte in diesem System vernachlässigt werden.

2.3.2 ^{242}Pu

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden mit einer ^{242}Pu -Charge des Joint Research Centre in Karlsruhe durchgeführt. Diese Charge besteht aus einem Isotopengemisch von ^{242}Pu ($w = 99,4$ %), ^{239}Pu ($w = 0,58$ %), ^{238}Pu ($w = 0,005$ %) und ^{241}Pu ($w = 0,005$ %). Radiolyseeffekte können aufgrund des hohen Massenanteils an ^{242}Pu vernachlässigt werden.

Drei der vier Plutoniumisotope sind reine α -Strahler (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{242}Pu) und zerfallen unabhängig voneinander mit den Halbwertszeiten von $T_{1/2} = 87,74$ a, $T_{1/2} = 2,411 \cdot 10^4$ a bzw. $T_{1/2} = 3,750 \cdot 10^5$ a zu ihren Töchtern ^{234}U ($T_{1/2} = 2,455 \cdot 10^5$ a), ^{235}U ($T_{1/2} = 7,038 \cdot 10^8$ a) bzw. ^{238}U ($T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ a). Die α -Aktivität des Plutoniums liegt zu ca. 76 % bei ^{242}Pu , zu 17 % bei ^{238}Pu und zu 7 % bei ^{239}Pu . Der einzige β^- -Strahler, ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14,35$ a; bis zu 5 % α -Zerfall; keine γ -Linien), zerfällt zum α -Strahler ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,2$ a). Da die Tochter ^{241}Am eine wesentlich längere Halbwertszeit als ihre Mutter ^{241}Pu hat, stellt sich kein radiochemisches Gleichgewicht ein.

Um die Pu-Konzentration in Lösung durch radiochemische Methoden zu ermitteln bieten sich die α -Spektrometrie und die Flüssigszintillationsmessung an. γ -Spektrometrie ist aufgrund der fehlenden γ -Linien nicht geeignet. In den meisten Fällen kamen jedoch auch hier LSC und die ICP-Massenspektrometrie zum Einsatz.

Für die Experimente wurden Plutoniumoxyhydroxidfestphasen in Perchlorsäure aufgelöst und anschließend elektrolysiert. Die Lösungen wurden nach der Elektrolyse mittels UV-Vis-NIR-Spektroskopie und LSC charakterisiert.

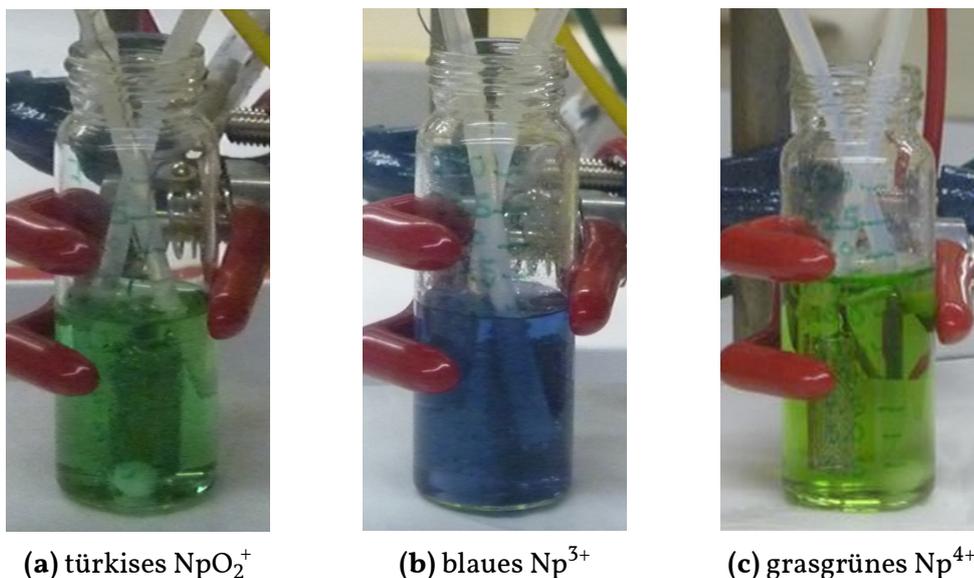


Abbildung 2.3: Bilder unterschiedlicher Neptunium-Oxidationsstufen aufgenommen während der elektrochemischen Darstellung von Np^{4+} ($[\text{Np}] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$)

2.4 Darstellung und Charakterisierung der verwendeten Festphasen

2.4.1 $^{237}\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$

Für die Experimente wurde eine durch Ionenaustauschchromatographie gereinigte, isotopenreine $0,32 \text{ mol L}^{-1} \text{ }^{237}\text{Np(V)}$ -Stammlösung in $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ verwendet. Aus dieser Stammlösung wurden mit $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ $106 \text{ mg NpO}_2\text{OH(am)}$ ausgefällt. Der Niederschlag wurde zweimal mit $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$ gewaschen und in $8,25 \text{ mL } 1,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ aufgelöst.

Dies führte zu ungefähr 10 mL einer $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ NpO}_2^+$ Arbeitslösung in $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$. Die NpO_2^+ -Lösung wurde quantitativ durch elektrochemische Reduktion (Pt-Netz-Elektrode, $-0,6 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl , 5 h) zu Np^{3+} reduziert und anschließend vorsichtig zu Np^{4+} ($0,1$ bis $0,3 \text{ V}$, $1,5 \text{ h}$) oxidiert. Die Redoxprozesse wurden qualitativ durch die charakteristische Farbänderung der Arbeitslösung (NpO_2^+ : türkis, Np^{3+} : blau, Np^{4+} : gras-grün in Perchloratmedium) beobachtet, siehe Abbildung 2.3. Eine Übersicht über die Standardpotentiale der Neptuniumoxidationsstufen ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

Die erhaltene Np^{4+} Lösung wurde mit Flüssigszintillation und UV-Vis-Spektroskopie analysiert (siehe Abbildung 2.5) und hat folgende Merkmale: $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ oxidationsstufenreines Np^{4+} (durch Flüssig-Flüssig-Extraktion und UV-Vis-Spektroskopie

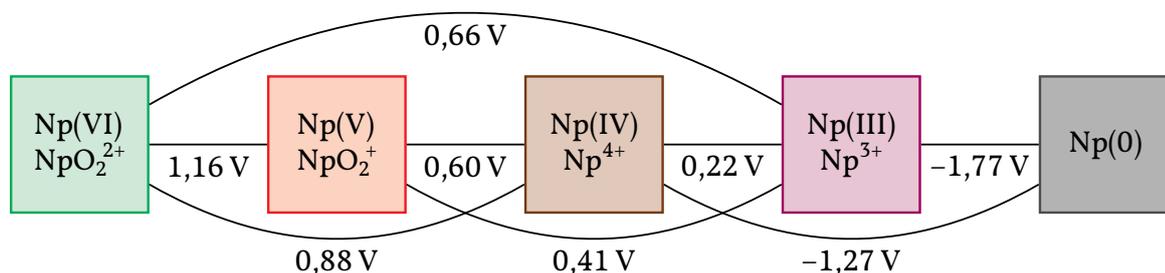


Abbildung 2.4: Standardpotentiale von Neptunium in wässriger Lösung ($I = 0$; $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) aus [Lem01].

bestätigt, Spektrum siehe Abbildung 2.5, Referenz durch Hagan *et al.* [HC66]) in 25 mL $1,0\text{ mol L}^{-1}\text{ HClO}_4$ (das Volumen hat während der Elektrolyse durch Reinigungsschritte der Elektroden zugenommen).

Durch stufenweise Zugabe von 24 mL $1,0\text{ mol L}^{-1}\text{ NaOH}$ und 5 mL H_2O wurde ein gelbbrauner, gelartiger $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ Niederschlag erhalten (finaler pH_{exp} in der Stammlösung = 11). 0,5 mg des Niederschlags wurden zur Entfernung von Salzresten dreimal mit Wasser und einmal mit Ethanol gewaschen und anschließend mit Pulverdiffraktometrie analysiert. Parallel dazu wurde die Festphase mittels *in situ* XRD (siehe Abschnitt 2.6.5) untersucht.

Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Abschnitt 3.1 gezeigt.

2.4.2 ²⁴²PuO₂ (am,hyd)

Es wurden 13 mL einer durch Ionenaustauschchromatographie gereinigten, gut definierten $49\text{ mmol L}^{-1}\text{ }^{242}\text{Pu}^{4+}$ Stammlösung (153 mg Pu) in $5,3\text{ mol L}^{-1}\text{ HClO}_4$ zu einer Lösung aus 8,25 mL $4\text{ mol L}^{-1}\text{ NaOH}$ und 8,75 mL H_2O gegeben und quantitativ mittels einer Pt-Netzelektrode (+1,8 V gegen Ag/AgCl, 30 h) zu Pu(VI) oxidiert. Die vollständige Oxidation wurde durch UV-Vis-NIR-Spektroskopie bestätigt, das Spektrum ist in Abbildung 2.6 zu sehen und ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [Coh61]. Eine Übersicht der Plutoniumoxidationsstufen und der entsprechenden Redoxpotentiale ist in Abbildung 2.7 gezeigt.

Ein Aliquot der Lösung mit 80 mg Pu(VI) (die restlichen 50 mg Pu(VI) wurden für andere Zwecke verwendet) wurde zu einer pH-gepufferten ($25\text{ mmol L}^{-1}\text{ MES}$, anfangs $\text{pH}_m = 6$) $1,5\text{ mmol L}^{-1}$ Hydrochinonlösung gegeben, was zu einer schnellen Bildung von Pu(V) und einer anschließenden langsamen „reduktiven Fällung“ von gelblichem $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ führte. Dabei färbte sich die Lösung intensiv braun. Die gefärbte Lösung wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Abbildung 2.8 zeigt das entsprechende Spektrum. Die sichtbaren Peaks dieses Spektrums können, genauso wie die starke Färbung der Lösung, durch die Bildung eines photoaktiven Donor-Akzeptor-Komplexes aus dem verbliebenen Hydrochinon und dem entstandenen Benzochinon erklärt wer-

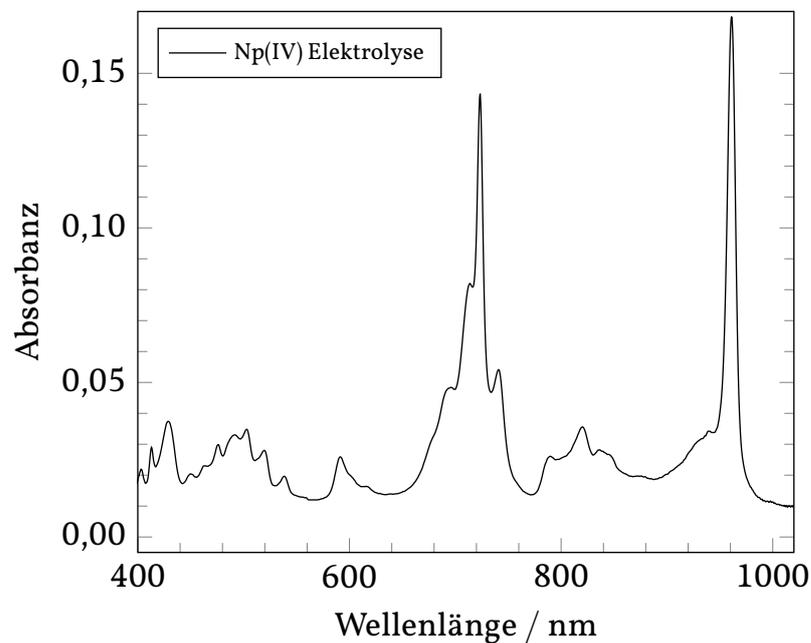


Abbildung 2.5: UV-Vis-NIR-Spektrum einer Unterverdünnung der fertigen Np^{4+} Stammlösung in $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ (ca. $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Np}^{4+}$).

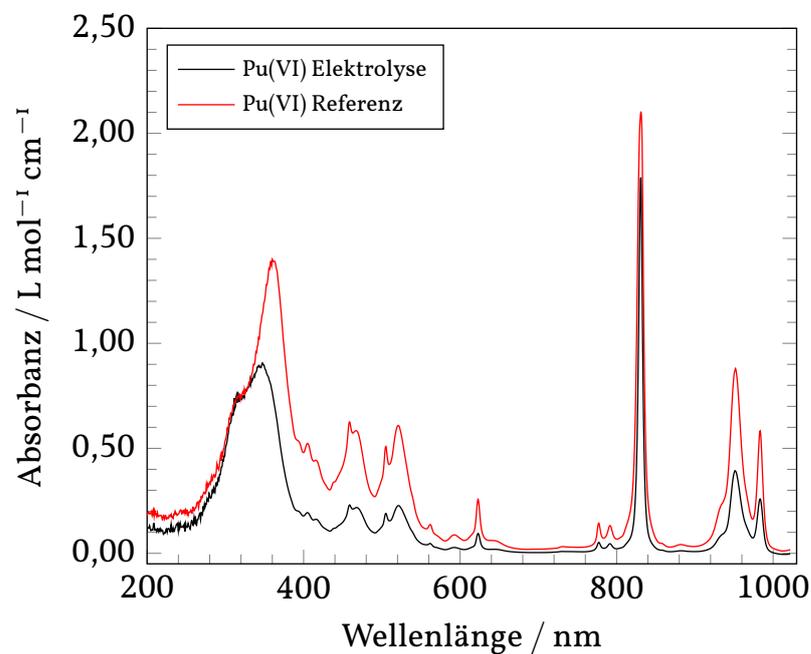


Abbildung 2.6: Das UV-Vis-NIR-Spektrum der Elektrolyse zu Pu(VI) ist in schwarz dargestellt. Als Referenz ist in rot das Spektrum einer bekannten Pu(VI) Lösung gezeigt. Es sind ausschließlich Peaks von Pu(VI) zu sehen, vgl. Cohen [Coh61].

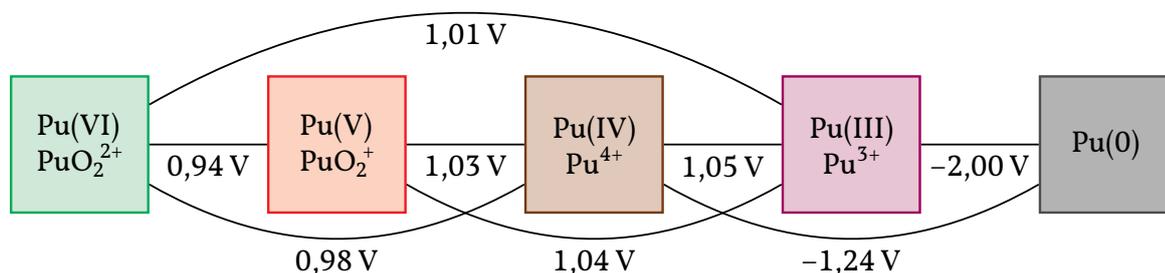


Abbildung 2.7: Standardpotentiale von Plutonium in wässriger Lösung ($I = 0$; $25\text{ }^\circ\text{C}$) aus [Lem01].

den. Es sind keine Peaks von Pu(VI), Pu(V) oder Pu(IV) zu sehen, vergl. Cohen [Coh61], deswegen wird eine vollständige Fällung des Plutoniums angenommen.

Es ist davon auszugehen, dass diese relativ langsame Ausfällung von festem Pu(IV), welche über einen Zeitraum von mehreren Tagen stattfindet, zu einer eher mikrokristallinen Struktur des PuO₂(s) führt. Im Gegensatz dazu sind Pu(IV) Niederschläge, die innerhalb weniger Sekunden/Minuten durch Ausfällung einer Pu(IV)-Lösung mit NaOH erhalten werden (hochgradige Übersättigung), stärker amorph. Im Falle amorpher Niederschläge führen Alterungseffekte zu einer Änderung des Löslichkeitsverhaltens in den ersten Wochen/Monaten, dies kann mit einer stärker kristallinen Phase vermieden werden.

Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Abschnitt 3.1 gezeigt.

2.4.3 ²⁴²Pu(VI)–Na

Es wurden 6,75 mL einer 0,049 mol L⁻¹ Pu(IV)-Lösung in 4,9 mol L⁻¹ HClO₄ mit 4 mol L⁻¹ NaOH-Lösung auf einen pH_m-Wert von 9,2 eingestellt. Das ausgefallene PuO₂ (am,hyd) wurde dreimal mit MilliQ-Wasser gewaschen und anschließend in einer Mischung aus 500 μL 1 mol L⁻¹ HCl und 2500 μL 1 mol L⁻¹ HClO₄ aufgelöst. Die Pu(IV)-Lösung wurde in eine 50 mL Glasflasche überführt und das Ursprungsgefäß mit 4 mL 1 mol L⁻¹ HClO₄ gespült. Die Waschlösung wurde ebenfalls in die Glasflasche überführt. Die Pu(IV)-Lösung wurde elektrochemisch bei $E = 2,1\text{ V}$ ($I = 38$ bis 40 mA) quantitativ zu Pu(VI) oxidiert. Es war ein Farbübergang von moosgrün über grasgrün, gelb und cognac zu rosé innerhalb von 3 Stunden zu beobachten. Ein aufgenommenes UV-Vis-Spektrum zeigte noch deutlichen Anteil an Pu(IV)-Kolloiden. Es wurden 2 mL MilliQ-Wasser zugegeben und die Elektrolyse fortgesetzt. Nach weiteren 8 Stunden war im UV-Vis-Spektrum, wie in Abbildung 2.9 gezeigt, nur noch Pu(VI) zu erkennen (vgl. Cohen [Coh61]).

Die Lösung wurde in zwei Teile aufgeteilt, entsprechend 20 mg (wurde für andere Experimente verwendet) und 60 mg Plutonium. Die 60 mg enthaltende Lösung (22 mL) wurde mit 2,7 mL 4 mol L⁻¹ NaOH auf pH_m 2,75 gebracht und dann langsam 24 mL

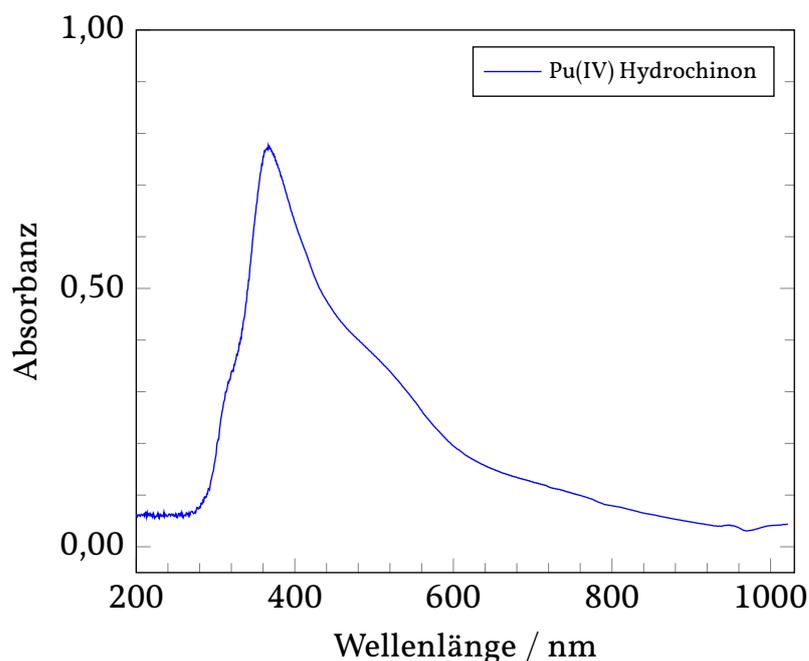


Abbildung 2.8: UV-Vis-NIR-Spektrum von einer Plutoniumlösung aus der mittels Hydrochinon Pu(IV) ausgefällt wurde. Die Absorption entsteht in diesem Fall nicht durch gelöste Plutoniumspezies, sondern hauptsächlich durch einen Donor-Akzeptor-Komplex des verbliebenen Hydrochinons mit dem entstandenen Benzochinon.

3 mol L⁻¹ NaOH zugefügt. Während der Zugabe ist zuerst eine Trübung der Lösung und eine Fällung eines festen Niederschlages zu erkennen. Gegen Ende der Zugabe wurden 0,25 mmol NaClO zugegeben. Dies entspricht einer finalen Konzentration von 1,5 mol L⁻¹ NaOH und 5 mmol L⁻¹ NaClO mit einem Volumen von 48,7 mL über einem festen Niederschlag.

Die Lösung wurde in einen Autoklaven mit Tefloneinsätzen überführt und in einem Ofen bei 65 °C für 4 Wochen erwärmt. Nach dem Öffnen des Autoklaven wurde die Festphase und die überstehende Lösung in ein Zentrifugengefäß überführt. Es wurde ein kristalliner Feststoff erhalten, der sich schnell am Boden absetzte. Er wird im Weiteren als Pu(VI)-Na bezeichnet. Für die Charakterisierung wurde ein Teil von Pu(VI)-Na zweimal mit 0,001 mol L⁻¹ NaOH-Lösung und einmal mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde je ein Teil der Probe mit frischem Ethanol auf einen SEM-Probenträger und einen Silicium-XRD-Probenträger überführt und unter Argon getrocknet. Die Probe wurde mit SEM-EDS untersucht und ein Röntgendiffraktogramm mit Cu-K_α-Strahlung aufgenommen.

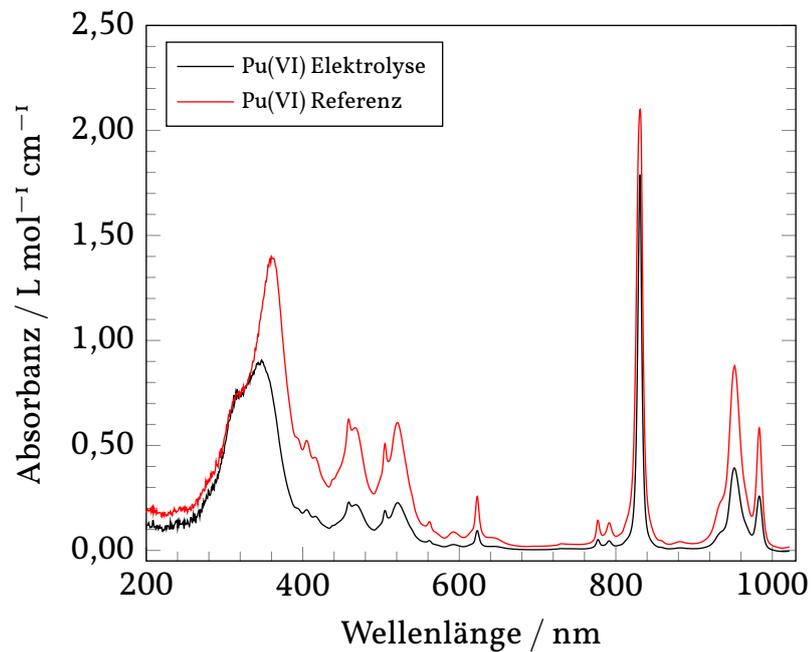


Abbildung 2.9: UV-Vis-Spektrum nach beendeter Elektrolyse im Vergleich mit einer früher gemessenen reinen Pu(VI)-Lösung als Referenz. Nur Peaks von Pu(VI) sind erkennbar. vgl. Cohen [Coh61].

Zur weiteren Untersuchung der Festphasenstöchiometrie wurde ein Teil der gewaschenen und getrockneten Festphase in $500 \mu\text{L}$ 2-%-iger HNO_3 aufgelöst und die Gehalte an Natrium, Calcium (mittels ICP-OES) und Plutonium (mittels LSC) ermittelt.

2.5 Darstellung der Löslichkeitsproben

2.5.1 Hydrolyseproben

Für die Probenvorbereitung der Hydrolyseproben von tetravalentem Neptunium und Plutonium wurden je zwei Lösungen mit $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, $1,9 \text{ mol L}^{-1}$, $3,9 \text{ mol L}^{-1}$ und $4,9 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl mit entweder $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl oder $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH hergestellt. Durch Vermischen der entsprechenden sauren und alkalischen Lösungen wurden Probelösungen mit den pH-Werten 5, 7, 9, 11 und 13 bei unterschiedlichen Ionenstärken ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $2,00 \text{ mol L}^{-1}$, $4,00 \text{ mol L}^{-1}$ und $5,00 \text{ mol L}^{-1} = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$, $0,51 \text{ mol kg}^{-1}$, $4,09 \text{ mol kg}^{-1}$, $4,37 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,61 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl) hergestellt. Das Flüssigkeitsvolumen aller Proben betrug 30 mL. Der pH-Wert der Proben im Bereich um pH 7 wurde mit $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ redoxinerten pH-Puffern, beschrieben durch Good *et al.* [Goo66], stabilisiert. Für den pH-Wert 5 wurde MES und für den pH-Wert 7 wurde PIPES verwendet. Um die tetravalente Oxidationsstufe zu stabilisieren wurde für die Proben mit Neptunium $\text{Sn}(\text{OH})_2$ und für die Proben mit Plutonium Hydrochinon als Reduktionsmittel in millimolaren Konzentrationen eingesetzt. Zu jeder Probe wurden 1 bis 3 mg an $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ bzw. $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ zugegeben. Die Darstellung der jeweiligen Festphase ist in Abschnitt 2.4 beschrieben. Die Proben wurden anschließend auf etwaige pH-Wert-Verschiebungen überprüft und gegebenenfalls der pH-Wert mit NaOH bzw. HCl-Lösung korrigiert.

2.5.2 Carbonatproben

Für die Probenvorbereitung der carbonathaltigen Lösungen wurden zwei Serien mit Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an NaCl und Hydrogencarbonat bzw. Carbonat hergestellt. Die erste Serie bestand aus Lösungen die entweder $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ Natriumhydrogencarbonat oder $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ Natriumcarbonat enthielten, je bei Natriumchloridkonzentrationen von $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, $1,9 \text{ mol L}^{-1}$ und $4,9 \text{ mol L}^{-1}$. Die zweite Serie bestand aus Lösungen die entweder $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ Natriumhydrogencarbonat oder $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ Natriumcarbonat enthielten, je bei Natriumchloridkonzentrationen von $0,46 \text{ mol L}^{-1}$, $1,96 \text{ mol L}^{-1}$ und $4,96 \text{ mol L}^{-1}$. Durch unterschiedliche Mischung der Lösungen mit der gleichen Natriumchloridkonzentration wurden je die 4 pH-Werte 9, 10, 11 und 12 eingestellt. Insgesamt wurden so 48 Probelösungen (je 24 für Pu und Np) mit einem Volumen von je 20 mL erhalten.

Nach Beendigung der Hydrolyseexperimente wurde die entsprechende Festphase der alkalischen Hydrolyseproben ($\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ bzw. $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$) vereinigt, einmal mit Wasser gewaschen und auf die carbonathaltigen Lösungen verteilt. Um die tetravalente Oxidationsstufe zu stabilisieren wurde wie schon für die Hydrolyseproben Reduktionsmittel in millimolaren Konzentrationen zugegeben. Für Neptunium war dies festes $\text{Sn}(\text{OH})_2$ und für Plutonium Hydrochinon. Die Oxidationsstufe des

gelösten Actinids wurde mittels Flüssig- Flüssig-Extraktion exemplarisch an einigen Proben bestätigt.

Die Proben wurden anschließend auf etwaige pH-Wert-Verschiebungen überprüft und gegebenenfalls der pH-Wert mit NaOH bzw. HCl-Lösung korrigiert.

In den Probenlösungen wurde in regelmäßigen Abständen im Zeitraum von 0 bis 17 Monaten die Actinidkonzentration nach Ultrafiltration (10 kD) bestimmt und das Redoxpotential und der pH_m -Wert überprüft. Die Bodenkörper ausgewählter Proben wurden mittels XRD und SEM-EDX untersucht.

2.6 **Verwendete analytische Methoden**

Abbildung 2.10 zeigt eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden.

2.6.1 **Separation fester Partikel aus flüssigen Proben**

Zur Analyse der überstehenden flüssigen Phase der Löslichkeitsprobe muss diese zuerst von der Festphase abgetrennt werden. Hierfür wurden drei unterschiedliche Methoden angewandt.

1. Sedimentation

Die Löslichkeitsprobe wurde für mehrere Tage stehen gelassen, sodass sich die Festphase am Boden absetzen kann. Hierbei besteht die Gefahr, dass kolloidale Partikel sich nicht vollständig absetzen, sondern in der überstehenden Lösung kolloidal gelöst bleiben.

2. Ultrafiltration

Für die Ultrafiltration wurden Polyethersulfon-10kD-Filter (Nanosep[®] und Microsep[®] Zentrifugengefäße von Pall Life Sciences) verwendet, dies entspricht einer Porengröße von ca. 2 nm. Zur Beschleunigung der Filtration wurden die Gefäße in einer Standardlaborzentrifuge zentrifugiert. Die große Oberfläche des Ultrafilters birgt die Gefahr, dass bei sehr geringen Konzentrationen Ionen vollständig an der Oberfläche sorbieren können.

3. Ultrazentrifugation

Für die Ultrazentrifugation wurde eine Beckmann XL-90K Ultrazentrifuge verwendet. Der verwendete Rotor war ein Type 90 Ti von Beckmann Coulter. Als Zentrifugengefäße wurden Polyallomer Bell-Top Quick Seal Zentrifugenröhrchen von Beckman Coulter verwendet. Diese wurden vor der Zentrifugation vollständig verschweißt und anschließend bei 90 000 rpm bzw. 694 000 g ultrazentrifugiert. Nach der Zentrifugation wurden die Gefäße mit einer Spritze und

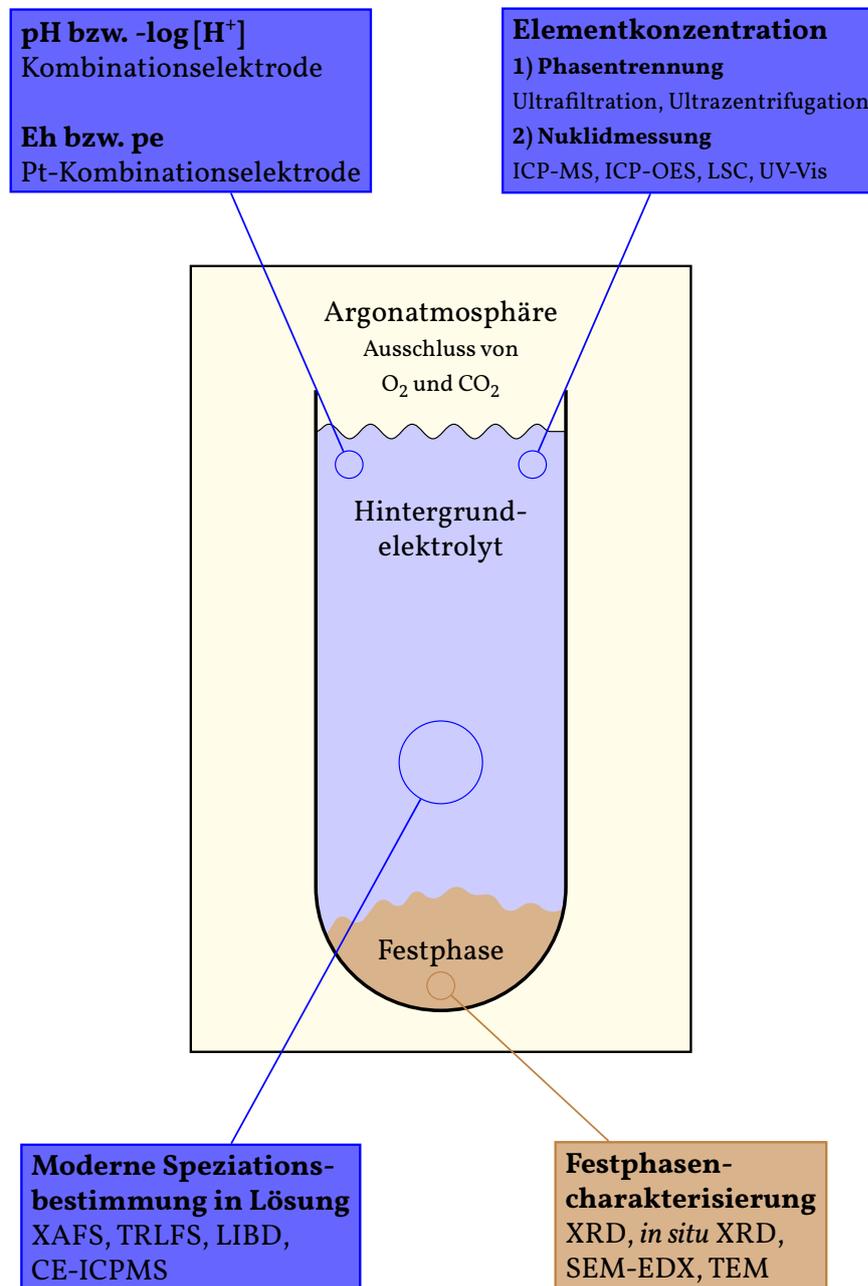


Abbildung 2.10: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden.

Kanüle aufgestochen und ein Teil der Lösung abgezogen. Hierbei besteht die Gefahr, dass sich der sedimentierte Bodenkörper wieder aufschlämmt.

2.6.2 Bestimmung der Konzentration und Speziation von Radionukliden in Lösung

Flüssigszintillationsmessung (liquid scintillation counting, LSC)

Die Flüssigszintillationsmessung wird häufig für Aktivitätsbestimmungen von niederenergetischen β -Strahlern (^3H , ^{14}C , ^{35}S oder ^{63}Ni) benutzt, sie kann jedoch grundsätzlich für alle Prozesse verwendet werden, bei denen direkt oder indirekt Licht emittiert wird. Dies schließt hochenergetische β -Strahler und α -Strahler mit ein. Die Messung erfolgt in einer 4π -Geometrie, wodurch eine hohe Zählausbeute erreicht wird.

Die zu messende Probe, häufig eine Lösung eines einzigen Radionuklids, wird mit einem Szintillationscocktail homogen vermischt. Dieser Cocktail besteht aus einem Lösungsmittel, häufig Toluol oder Dioxan, und photoaktiven organischen Szintillatoren (z. B. Naphthalinderivate). Die ionisierende Strahlung, die durch den Zerfall des Radionuklids entsteht, regt zunächst das Lösungsmittel im Cocktail an; das Lösungsmittel überträgt seine Anregungsenergie auf das Szintillatormolekül, wobei dieses dann entweder weitere Szintillatormoleküle anregt oder schlussendlich Licht emittiert. Dieses emittierte Licht kann dann von Photodetektoren erkannt werden.

Für die Messung der Proben wurde ein kleiner Teil der überstehenden Lösung entnommen und dieser zur Abtrennung von kolloidalen und suspendierten Partikeln ultrafiltriert, ultrazentrifugiert oder sedimentiert.

Probleme können durch Quenching, die irreversible Absorption von Zerfallsenergie oder Photonen, auftreten. Dies führt zu einer verringerten Zählrate und einer Verschiebung der Peaks zu niedrigeren Energien. Das Quenching kann unterschiedliche Ursachen haben, einerseits kann eine zu große Probenmenge in wenig Szintillatorcocktail die Übertragung der Anregungsenergie durch strahlungslose Übergänge verhindern, andererseits können chemische Substanzen, die angeregt werden können, aber die Anregung nicht an die Szintillatormoleküle weitergeben ebenfalls die Photonenausbeute stören (Chemischer Quench). Ebenfalls sorgen trübe oder gefärbte Lösungen, durch Streuung bzw. Absorption der Photonen zu einer verringerten Zählrate (Farbquench).

Durch Standardaddition kann trotz Quencheffekten die Aktivität der Probe bestimmt werden. Dabei wird die Probe zunächst gemessen und nach Zugabe eines definierten Standards erneut gemessen. Der Quench kann aus dem Quotienten der Differenz der Zählraten ($R_2 - R_1$) und der Aktivität des zugegebenen Standards (A_{Ref}) bestimmt werden.

$$Q = \frac{R_2 - R_1}{A_{\text{Ref}}} \quad (2.3)$$

Bei gleichzeitigem Vorhandensein von α - und β -Strahlern in der Probensubstanz können die Peaks teilweise überlappen und allein durch Setzen von Messfenstern nicht

getrennt werden. In diesen Fällen kann man sich die unterschiedlichen Abklingzeiten der Lichtemission zu Nutze machen. Der Hauptteil der durch β -Strahlung induzierten Lichtaussendung klingt exponentiell im Nanosekundenbereich ab. Durch α -Strahlung verursachte Szintillation zeigt ein um ca. 30 bis 40 ns langsames Abklingverhalten. Je höher die Ionisationsdichte des Teilchens, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit einen langsam abklingenden Impuls zu verursachen. Dies bedeutet, dass bei α -Strahlern hauptsächlich der langsam abklingende Impuls auftritt. Somit ist es möglich durch elektronische Impulsformdiskriminierung zwischen α - und β -Strahlern zu unterscheiden. Bei hochenergetischen β -Strahlern, die zudem noch im Überschuss vorliegen, kann diese Methode jedoch versagen.

Für alle Messungen wurde ein Flüssigszintillationszähler vom Typ Quantulus 1220 (LKB Wallac Oy, Turku, Finnland, jetzt Perkin Elmer) verwendet. Ein Aliquot der Proben wurde mit HNO_3 (2 %) angesäuert und mit 10 mL LSC Cocktail (Ultima Gold XR, Perkin Elmer) vermischt. Die Messdauer betrug 30 Minuten.

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)

Bei der ICP-MS wird zunächst eine Aerosolprobe in einem Plasma verdampft, in atomare Bestandteile fragmentiert und ionisiert. Das Plasma wird dabei durch ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld in einem Argon-Gasstrom erzeugt. Die ionisierte Probe wird dann anschließend in einem Massenspektrometer analysiert.

Die ICP-MS wird häufig in der Spurenelementanalytik eingesetzt, da sie vor allem bei niedrigen Konzentrationen gegenüber den üblichen radiochemischen Messmethoden einige Vorteile bietet. Die Messmethode ermöglicht eine Isotopentrennung und ist unabhängig von den Zerfallseigenschaften des Nuklids. Es können somit auch für schwach aktive oder stabile Nuklide Elementkonzentrationen bis in den Bereich von pg L^{-1} bestimmt werden. Die Methode ist ideal für schwere Nuklide. Problematisch ist jedoch die Trennung isobarer Nuklide. Hochkonzentrierte Salzlösungen müssen stark verdünnt werden, um die das Aerosol erzeugende Düse nicht zu verstopfen. Die Analysenzeiten sind im Vergleich zum LSC oder der Gammaskopie deutlich kürzer, was einen höheren Probendurchsatz ermöglicht. Messungen sind auch mit kleinen Probenvolumina $< 1 \text{ mL}$ möglich. Des Weiteren ist es möglich mehrere Elemente parallel auszuwerten.

Für die Messungen wurde ein Element XR ICP-SF-MS von Thermo Scientific verwendet.

UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Das Absorptionsspektrum einer Lösung zeigt den Zusammenhang zwischen dem dekadischen Absorptionsvermögen $A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$ und der Konzentration der absorbie-

renden Substanz in Lösung. Dies wird durch das Lambert-Beersche-Gesetz beschrieben:

$$E = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.4)$$

Hierbei sind I_0 die Intensität des einfallenden Lichts und I die Intensität des ausfallenden Lichts, ε ist der molare dekadische Absorptionskoeffizient in der üblichen Einheit $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes in mol L^{-1} und l die Schichtdicke in cm [WF12].

Die Experimente wurden hauptsächlich bei neutralen und alkalischen pH-Werten durchgeführt. In diesem Bereich sind An(IV) und An(VI) schwer löslich. Deshalb wurde die UV-Vis-NIR-Spektroskopie hauptsächlich für die Analyse der Stammlösungen oder in Anwesenheit von löslichkeitserhöhenden Liganden verwendet. Die Hauptabsorptionsbanden aller Oxidationsstufen und deren molare dekadische Absorptionskoeffizienten in unkomplexierender Perchlorsäure sind für Plutonium durch Arbeiten von Cohen [Coh61] und für Neptunium durch Arbeiten von Hagan *et al.* [HC66] bekannt.

Die Neptuniumlösungen wurden mit einem UV-Vis-NIR-Spektrophotometer der Firma Varian (Modell Cary 5E, Zweistrahlgerät) untersucht. Als inaktive Referenz wurden Vergleichslösungen mit reinem Hintergrundelektrolyten verwendet. Die Spektren wurden im Wellenlängenbereich von $\lambda = 200$ bis 1200 nm mit einer Schrittweite von $0,2 \text{ nm}$ aufgenommen. Für die Messung wurden Quarzglasküvetten (Hellma) mit einer Schichtdicke von $l = 1 \text{ cm}$ und ein Aliquot der Probe von ungefähr 2 bis 4 mL verwendet. Die Küvetten wurden in einer Argonatmosphäre mit den unfiltrierten klaren Überständen befüllt, mittels Schraubdeckel verschlossen und zusätzlich mit Parafilm abgedichtet. Zur Messung wurden die Küvetten ausgeschleust.

Die Plutoniumlösungen wurden mit einem Spektrophotometer von Carl Zeiss Jena (Modular aufgebautes System mit Detektor MCS 501 und Lichtquelle CLH 500) untersucht. Das Gerät erlaubt eine Messung über Glasfaserkabel direkt im Handschuhkasten unter Argonatmosphäre. Die Proben wurden in Kunststoffeinmalküvetten mit einer Schichtdicke von $l = 1 \text{ cm}$ (PMMA, halbmikro, Fa. Brand) und einem Probenvolumen von ca. 2 bis 4 mL gemessen. Der gemessene Wellenlängenbereich betrug $\lambda = 200$ bis 1000 nm . Die Schrittweite dieses Photometers ist systembedingt ca. $0,9 \text{ nm}$.

Flüssig-Flüssig-Extraktion

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion wird die Fähigkeit einiger mehrzähliger Liganden ausgenutzt, selektiv Elemente in bestimmten Oxidationsstufen zu komplexieren. Der gebildete Komplex kann dann leicht aus einer wässrigen Probenlösung in eine organische Phase extrahiert werden. Zwei gängige Liganden zur Trennung der frühen Actiniden sind 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon (PMBP) und Bis(2-ethylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) [MM94; NLG88; Sch89]. PMBP komplexiert selektiv vierwertige, HDEHP vier- und sechswertige Actiniden aus $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. Zusammen mit einem Oxidationsschritt durch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, welches eine schnelle Oxidation von An(III)

zu An(IV) und von An(V) zu An(VI) bewirkt (jedoch nicht An(III/IV) zu An(V/VI) oxidiert), können die beiden Ligandensysteme benutzt werden, um die Verteilung der Oxidationsstufen von Actiniden (Np und Pu) in wässrigen Systemen zu bestimmen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Pu(IV)-Eigenkolloide ($\text{Pu(IV)}_{\text{coll}}$) weder durch PMBP noch durch HDEHP extrahiert werden. Die Extraktion wurde in dieser Arbeit nach folgendem Schema durchgeführt:

- Schritt 1: 500 μL der (ultrafiltrierten) Probe werden zu 500 μL 2 mol L^{-1} HCl gegeben. Die angesäuerte Lösung wird mit 1 mL 0,025 mol L^{-1} PMBP Lösung in Xylol gemischt, für 3 Minuten geschüttelt und 3 Minuten zentrifugiert. Die organische und die wässrige Phase werden getrennt und die Actinidkonzentration in beiden Phasen mittels LSC oder ICP-MS bestimmt. In diesem Schritt wird nur das anfänglich in der Probe vorhandene $\text{An(IV)}_{\text{aq}}$ in die organische Phase extrahiert:
 - Organische Phase: An(IV)
 - Wässrige Phase: An(III), An(V), An(VI), $\text{An(IV)}_{\text{coll}}$
- Schritt 2: analog Schritt 1, jedoch werden 500 μL 0,04 mol L^{-1} $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gelöst in 2 mol L^{-1} HCl anstatt reiner HCl verwendet. In diesem Schritt werden das anfänglich in der Probe vorhandene $\text{An(IV)}_{\text{aq}}$ und das aus $\text{An(III)}_{\text{aq}}$ *in situ* oxidierte $\text{An(IV)}_{\text{aq}}$ in die organische Phase extrahiert:
 - Organische Phase: An(III), An(IV)
 - Wässrige Phase: An(V), An(VI), $\text{An(IV)}_{\text{coll}}$
- Schritt 3: 500 μL der (ultrafiltrierten) Probe werden zu 500 μL 2 mol L^{-1} HCl gegeben und mit 1 mL 0,5 mol L^{-1} HDEHP Lösung in Toluol gemischt. Danach wird für 3 Minuten geschüttelt und für 3 Minuten zentrifugiert. Die organische und die wässrige Phase werden getrennt und die Actinid Konzentration in beiden Phasen mittels LSC oder ICP-MS bestimmt. In diesem Schritt werden nur das anfänglich in der Probe vorhandene $\text{An(IV)}_{\text{aq}}$ und $\text{An(VI)}_{\text{aq}}$ in die organische Phase extrahiert:
 - Organische Phase: An(IV), An(VI)
 - Wässrige Phase: An(III), An(V), $\text{An(IV)}_{\text{coll}}$
- Schritt 4: analog Schritt 3, jedoch werden 500 μL 0,04 mol L^{-1} $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gelöst in 2 mol L^{-1} HCl anstatt reiner HCl verwendet. In diesem Schritt werden das anfänglich in der Probe vorhandene $\text{An(IV)}_{\text{aq}}$ und $\text{An(VI)}_{\text{aq}}$ und auch das aus $\text{An(III)}_{\text{aq}}$ bzw. aus An(V)_{aq} oxidativ erzeugte $\text{An(IV)}_{\text{aq}}$ und $\text{An(VI)}_{\text{aq}}$ in die organische Phase extrahiert:
 - Organische Phase: An(III), An(IV), An(V), An(VI)
 - Wässrige Phase: $\text{An(IV)}_{\text{coll}}$

2.6.3 Definition und Messung des pH-Wertes

Ein grundlegendes Charakteristikum einer wässrigen Lösung ist der pH-Wert. Dieser ist als der negativ dekadische Logarithmus der Protonenaktivität definiert:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (2.5)$$

Wobei die Protonenaktivität a_{H^+} das Produkt des Einzelionenaktivitätskoeffizienten für das Proton γ_{H^+} und der Protonenkonzentration c_{H^+} ist:

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} \quad (2.6)$$

Der Einzelionenaktivitätskoeffizient des Protons γ_{H^+} kann nicht mit thermodynamischen Methoden sicher bestimmt werden. Deshalb ist Gleichung (2.5) nur als begriffliche Definition zu sehen [Buc02].

Für unendlich verdünnte Lösungen geht γ_{H^+} gegen eins. Das bedeutet, dass in diesen Fällen die Protonenaktivität a_{H^+} mit der Protonenkonzentration c_{H^+} gleichgesetzt werden kann. Für verdünnte Lösungen ($< 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) kann der Einzelionenaktivitätskoeffizient durch die erweiterte Debye-Hückel-Theorie gut berechnet werden. Bei höheren Salzkonzentrationen ($> 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) kann der reale Aktivitätskoeffizient des Protons nicht mehr exakt berechnet werden. Die Koeffizienten die mit der SIT oder der Pitzer-Theorie berechnet werden sind nur innerhalb des jeweiligen Modells gültig und dürfen nicht mit den realen Protonenaktivitätskoeffizienten gleichgesetzt werden. Bei Messungen mit einer Glaskombinationselektrode wird das Messergebnis bei hohen Ionenstärken zusätzlich durch das Diffusionspotential der Elektrode verfälscht.

Beide Einflüsse können jedoch in Summe durch einen Korrekturwert A berücksichtigt werden, welcher durch Gleichung (2.7) definiert ist.

$$A = \log \gamma_{\text{H}^+} + \Delta E_j \frac{F}{RT} \ln 10 \quad (2.7)$$

Dabei entspricht der erste Term dem Einfluss des Aktivitätskoeffizienten, der zweite Term dem Einfluss des Diffusionspotentials der Glaselektrode. Die bei hohen Salzkonzentrationen relevante Größe pH_m bzw. pH_c kann durch die Summe des gemessenen pH-Werts ohne Ionenstärkekorrektur (pH_{exp}) und des jeweiligen Korrekturwerts (A_m bzw. A_c) bestimmt werden:

$$\text{pH}_m = \text{pH}_{\text{exp}} + A_m \quad (2.8)$$

$$\text{pH}_c = \text{pH}_{\text{exp}} + A_c \quad (2.9)$$

Altmaier *et al.* [Alt03] haben diesen Korrekturwert A experimentell für unterschiedliche Salze und Ionenstärken bestimmt und haben zur Berechnung für NaCl folgende empirische Formeln entwickelt:

$$A_m = -0,0988 + 0,1715 m_{\text{NaCl}} + 0,0013 (m_{\text{NaCl}})^2 \quad (2.10)$$

$$A_c = -0,0942 + 0,1737 c_{\text{NaCl}} + 0,0072 (c_{\text{NaCl}})^2 \quad (2.11)$$

Die pH_m -Werte in dieser Arbeit wurden mit Hilfe einer Ross Kombinationsglaselektrode von Thermo Scientific (Orion 8103SC Ross) bestimmt. Der Referenzelektrolyt war 3 mol L^{-1} KCl-Lösung. Die Elektrode wurde vor jeder Messreihe mit verschiedenen Titrisol pH-Puffern von Merck kalibriert.

2.6.4 Bestimmung des Redoxpotentials

Vergleichbar mit dem pH_m -Wert, welcher durch die Protonenaktivität definiert ist, kann das Redoxpotential durch die Elektronenaktivität definiert werden und wird dann pe -Wert genannt:

$$\text{pe} = -\log a_{e^-} \quad (2.12)$$

Wobei a_{e^-} die Elektronenaktivität bedeutet. Dabei stehen eher negative pe Werte für eine hohe Elektronenaktivität und reduzierende Bedingungen, eher positive pe -Werte für geringe Elektronenaktivität und oxidierende Bedingungen [SS11].

Häufig wird das Redoxpotential in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode (E_H) angegeben. Dieses ist definiert durch:

$$E_H = -\frac{RT \ln 10}{F} \log a_{e^-} \quad (2.13)$$

Der Zusammenhang des E_H und des pe ist durch die Gleichungen (2.12) und (2.13) gegeben. Bei Zimmertemperatur ($\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) vereinfacht sich Gleichung (2.13) zu:

$$E_H = 0,059 \text{ pe} \quad (2.14)$$

In dieser Arbeit wurde das Redoxpotential mit Hilfe einer kombinierten Platinringelektrode mit Ag/AgCl Referenz von Metrohm bestimmt. Die Funktionstüchtigkeit der Elektrode wurde regelmäßig mit einem kommerziellen E_H -Puffer (220 mV, Schott Instruments) überprüft.

2.6.5 Methoden zur Charakterisierung der Festphasen

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie werden Elektronen aus einem Glühfaden oder einer „field emission gun“ (FEG) emittiert. Die Elektronen werden danach durch ein elektrisches Potential in der Größe von 1 bis 400 kV beschleunigt und durch ein Objektiv fokussiert. Der Elektronenstrahl wird zum Abtasten der Oberfläche von Spulen abgelenkt. Die auf die Oberfläche auftreffenden Elektronen können einen Teil ihrer Energie auf andere Elektronen übertragen. Diese Elektronen, sogenannte Sekundärelektronen, können die Oberfläche verlassen und mit einem Detektor erkannt werden.

Allerdings besitzen diese Elektronen eine recht niedrige Energie von ungefähr 20 eV. Aufgrund dieser niedrigen Energie können nur oberflächennahe Elektronen die Oberfläche verlassen. Deshalb erhält man mit der REM ausschließlich Informationen über die Oberfläche. Ursprünglich wurde für REM-Aufnahmen ein Hochvakuum benötigt. Dabei kommt es vor, dass sich die Oberfläche der Probe stark auflädt. Dies kann man verhindern, indem eine leitfähige Schicht, zum Beispiel Gold oder eine Goldlegierung, auf die Oberfläche der Probe aufgetragen („gesputtert“) wird. Eine Weiterentwicklung dieser Methode vermeidet das Hochvakuum in der Nähe der Probe. Die sogenannte „Environmental Scanning Electron Microscopy“ (ESEM) besitzt in der Probenkammer einen Druckgradienten. In der Nähe der Elektronenkanone ist ein Hochvakuum und in der Nähe der Probe können Drücke bis zu 30 mbar vorhanden sein. Dies hat auch den Vorteil, dass zum Beispiel empfindliche biologische und sogar feuchte Proben gemessen werden können.

Die Messungen wurden mit einem SEM-EDX Gerät Modell QUANTA 650 FEG der Firma FEI durchgeführt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie basiert darauf, dass Elektronen, die auf eine Probenoberfläche geschossen werden, Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herauslösen können. Elektronen aus äußeren Schalen fallen in die entstehenden Lücken und senden dabei Röntgenstrahlen mit charakteristischer Energie aus, wodurch die in der Probe vorhandenen Elemente identifiziert werden können. Diese Methode wird oft direkt mit einem Elektronenmikroskop (SEM-EDX) gekoppelt benutzt. Hierbei wird der Elektronenstrahl des Mikroskops zum Herauslösen der Elektronen benutzt und die charakteristische Röntgenstrahlung mit einem separaten Detektor aufgenommen.

Die Messungen wurden mit einem SEM-EDX Gerät Modell QUANTA 650 FEG der Firma FEI durchgeführt.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Pulverröntgendiffraktometrie wurde mittels eines D8 Advance (Bruker) durchgeführt. Dabei wurde die Probe in einem gasdichten Probenhalter mit Schraubverschluss gemessen (Bruker Dome). Jede Probe wurde, um Salzreste zu entfernen, dreimal mit MilliQ-Wasser und einmal mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde die Probe mit Ethanol aufgeschlämmt, mittels einer Einwegpipette vorsichtig auf den Probenteller (Silicium) gebracht und gewartet bis das Ethanol verdampft war. Der letzte Schritt wurde so oft wiederholt bis ausreichend Feststoff auf dem Probenteller vorhanden war. Danach wurde die Probe zwischen 3 und 8 Stunden gemessen.

Des Weiteren wurden einige Proben mittels *in situ* XRD an der Synchrotronstrahlquelle des Karlsruher Institut für Technologie, Campus Nord, gemessen (Karlsruhe

Research Accelerator, KARA). Der Vorteil dieser Methode ist es, dass die Festphasen nicht getrocknet werden müssen, sondern direkt mit überstehender Lösung gemessen werden können, wodurch Artefakte durch das Waschen der Festphase ausgeschlossen werden können. Die Energie der verwendeten Synchrotronstrahlung beträgt 17,7 keV und man erhält nach dem Debye-Scherrer-Verfahren erzeugte kreisförmige Beugungsmuster, welche auf einer photosensitiven Folie (MultiSensitive Phosphor Screen von PerkinElmer, 125 mm × 252 mm) aufgezeichnet werden. Die Überbelichtung der Folie durch den zentral auftreffenden Strahl wird mit einer Indiummetallscheibe befestigt an einem Kunststoffstab unterbunden. Die belichtete Folie wird dann mit einem Laserscanner (Cyclone Plus Phosphor Imager, PerkinElmer LAS, Rodgau-Jügesheim, Deutschland) bestrahlt, um die f-Zentren in den Speicherkristallen wieder auszuheilen. Das dabei emittierte Fluoreszenzlicht wird registriert, digitalisiert (OptiQuant™ software) und das Beugungsmuster als hochauflösende digitale Grafik (600 dpi) gespeichert. Die digitalisierten Diffraktogramme sind zunächst radialsymmetrisch und müssen erst noch in eine zweidimensionale Form transformiert werden. Dafür wird die Software XRDU [NVJ14] verwendet. Zur Kalibration dient hierbei eine Y₂O₃-Folie (Spektrum siehe Abbildung 2.13). Aufgrund der unterschiedlichen Geometrie der Folie kann der Abstand der Probe zur Detektorfolie nicht exakt angepasst werden. Die genaue Position der Peaks wird in der Auswertungssoftware durch leichte Variation des Abstands der Probe zur Detektorfolie an eine PuO₂- bzw. NpO₂-Referenz von Zachariasen [Asp55; Zac49] angepasst und dann noch manuell auf die Energie der Cu-K_α-Kante umgerechnet und normalisiert. Dabei ist jedoch zu beachten, dass das verwendete Gefäß selbst Röntgenstrahlung beugt und entsprechende zusätzliche Peaks auftreten. Das Spektrum des leeren Vials ist in Abbildung 2.11 zu sehen. Vergleicht man dies mit dem Plutoniumdioxidspektrum, gezeigt in Abbildung 2.12, erkennt man die Peaks die durch das Gefäß entstehen auch in diesem Spektrum.

Trotz der sehr kurzen Messzeit von ca. 3 bis 5 Minuten zeigen die *in situ* aufgenommenen Pulverdiffraktogramme ein verbessertes Signal zu Rausch Verhältnis (höhere Intensität der eintreffenden Röntgenstrahlung) und eine deutlich höhere Auflösung als herkömmliche Diffraktogramme. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei jedem Einfallswinkel über volle 5 Minuten gemessen wird, während bei der herkömmlichen Variante jeder Winkel nur wenige Sekunden gemessen wird. Man erhält mit dieser Methode dreidimensionale (X-Achse, Y-Achse, Intensität) radialsymmetrische Diffraktogramme, welche zu zweidimensionalen (X-Achse, Intensität) Diffraktogrammen integriert werden. Diese Integration sorgt für eine weitere Verbesserung der Auflösung.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Dabei werden Elektronen aus inneren Atomorbitalen durch Röntgenstrahlen so stark angeregt, dass sie das Atom verlassen. Aus der Differenz der An-

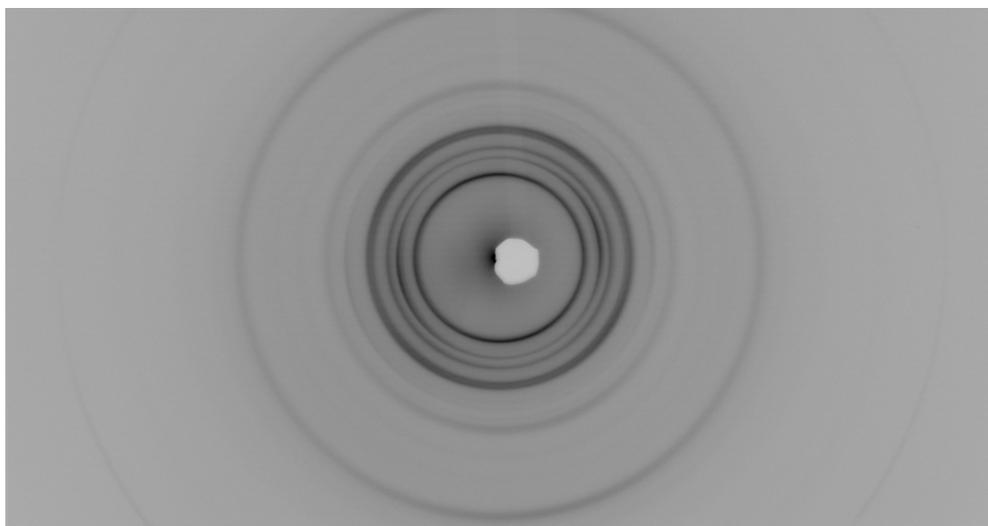


Abbildung 2.11: *in situ* XRD-Spektrum des leeren Gefäß.

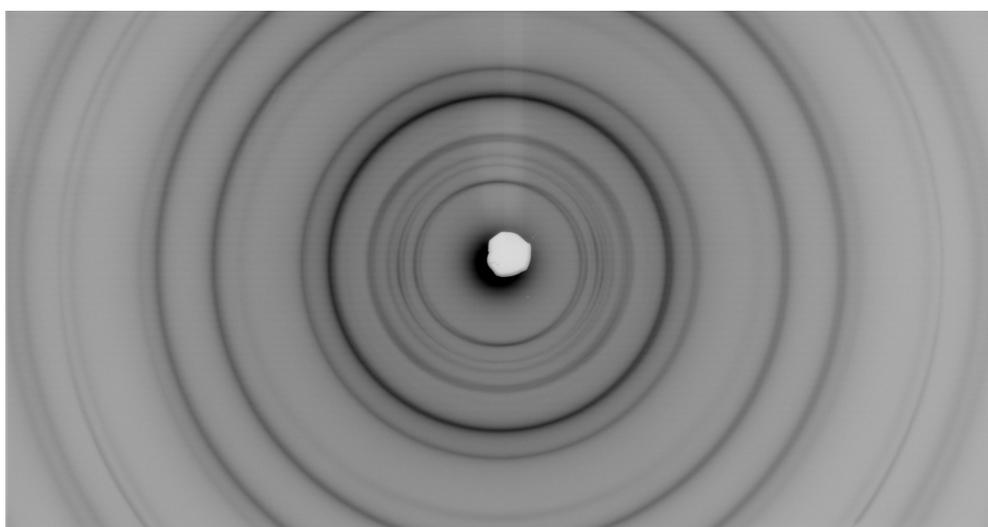


Abbildung 2.12: *in situ* XRD-Spektrum von PuO_2 .

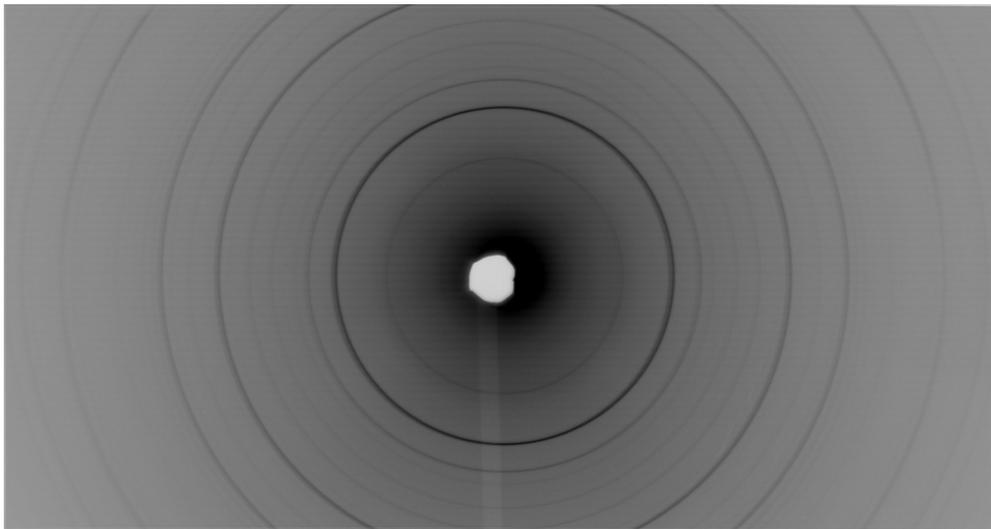


Abbildung 2.13: *in situ* XRD-Spektrum der Y_2O_3 -Referenzfolie.

regungsenergie und der gemessenen kinetischen Energie der Elektronen lässt sich die Bindungsenergie des emittierten Elektrons ermitteln. Diese ist spezifisch für das Atom und auch das Orbital aus dem das herausgelöste Elektron stammt.

Für die Messungen wurde ein VersaProbe Spektrometer der Firma ULVAC-PHI verwendet. Dieses war mit einem halbkugelförmigen Analysator und einem Mehrkanaldetektor ausgestattet.

Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, x-ray absorption spectroscopy)

Das physikalische Grundprinzip, das hinter der XAS steckt, ist der Photoeffekt. Dabei werden Elektronen durch elektromagnetische Strahlung aus ihrer Schale ins Energiekontinuum angehoben. Diese Elektronen hinterlassen somit ein Loch in der Hülle des bestrahlten Atoms. Dieses Loch kann durch Elektronen höherer Schalen wieder besetzt werden. Dabei wird Energie, die genau der Energiedifferenz zwischen den beiden Schalen entspricht, frei. Diese Energie kann entweder in Form von elektromagnetischer Strahlung als Photon mit definierter Energie abgegeben werden oder ein anderes Elektron so anregen, dass es ebenfalls in das Energiekontinuum angehoben wird. Verwendet man elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich können nur Elektronen aus den äußeren Schalen angehoben werden, benutzt man stattdessen harte Röntgenstrahlung werden Elektronen aus den inneren Schalen herausgelöst. Um ein solch breites Spektrum an elektromagnetischer Strahlung zu erzeugen verwendet man im Regelfall eine Synchrotronanlage. Man erhält für ein bestimmtes Atom genau definierte Emissionslinien abhängig davon, welche Elektronen angehoben werden und welche Elektronen in das Loch fallen. Die Benennung der einzelnen Peaks wird nach einem einfachen Prinzip vorgenommen. Wird ein Elektron aus der K-Schale

herausgelöst und ein Elektron aus der L -Schale füllt das entstandene Loch, so wird die zu sehende Fluoreszenzlinie als K_α -Linie bezeichnet. Füllt ein Elektron aus der M -Schale das Loch, so wird sie K_β -Linie genannt. Für die anderen Schalen erfolgt die Benennung analog. Bei der XAS wird nun die Fluoreszenzlinie als Funktion der Anregungsenergie aufgetragen. Ein besonderer Vorteil der XAS ist, dass die untersuchten Proben nicht zwingend kristallin sein müssen. Es ist möglich amorphe Feststoffe und sogar Lösungen zu untersuchen.

2.7 Durchführung der Löslichkeitsexperimente

Die Löslichkeitsexperimente wurden mit den entsprechenden Festphasen aus der Untersättigung durchgeführt. Der pH_m -Wert wurde von 5 bis 13, die NaCl Konzentration von 0,10 bis 5,6 mol kg^{-1} und die Carbonatkonzentration auf 0,04 oder 0,10 mol kg^{-1} eingestellt. Die Proben wurden in regelmäßigen Zeitabständen auf pH_m -Wert, Redoxpotential und Actinidkonzentration untersucht. Nach einigen Messungen stellten sich konstante Actinidkonzentrationen ein und die Lösungen wurden als im Gleichgewicht betrachtet. Am Ende der Löslichkeitsmessungen wurden einzelnen Festkörper ausgewählt und mittels XRD untersucht.

3 Löslichkeit und Hydrolyse von NpO_2 und PuO_2 in alkalischen NaCl-Lösungen

3.1 Charakterisierung der löslichkeitsbestimmenden Festphasen

Die löslichkeitsbestimmenden Festphasen wurden mittels XRD und synchrotrongestützter *in situ* XRD (Abschnitt 2.6.5) charakterisiert.

Die Diffraktogramme für die in den Np(IV)-Löslichkeitsexperimenten verwendete initiale Festphase ($\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$) sind in Abbildung 3.1 zu sehen. In rot sind die wichtigsten Reflexe des $\text{NpO}_2(\text{cr})$ Referenzdiffraktogramms (JCPDS file 23-1269) von Zachariasen [Zac49] gezeigt. Das obere Diffraktogramm wurde durch *in situ* XRD, das mittlere Diffraktogramm wurde mit einem klassischen Laborgerät (Cu- K_α -Röntgenquelle) aufgenommen. Die Reflexe erscheinen als breite Banden, wie für frisch gefälltes $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ erwartet. Man erkennt jedoch, dass mit der *in situ* Messung deutlich intensivere und weniger verrauschte Reflexe im Diffraktogramm erhalten werden als bei der Verwendung des Laborgeräts mit einer Cu- K_α -Röntgenquelle. Das Diffraktogramm mit dem Laborgerät zeigt zudem deutlich breitere Reflexe und einzelne Nebenpeaks sind teilweise nur als Schulter im Hauptpeak zu erkennen. Als Referenz sind hier die Hauptpeaks von Zachariasen [Zac49] für NpO_2 gezeigt. Das *in situ* Diffraktogramm zeigt bei niedrigen Beugungswinkeln einige zusätzliche Reflexe. Diese können dem Polypropylengefäß zugeordnet werden. Das untere Diffraktogramm in Abbildung 3.1 zeigt die Reflexe des leeren Polypropylengefäßes.

Abbildung 3.2 zeigt das entsprechende *in situ* Diffraktogramm für die in den Pu(IV)-Löslichkeitsexperimenten verwendete Festphase. Die Festphase zeigt die für PuO_2 typischen Reflexe. Diese sind nach einer Referenz von Zachariasen [Zac49] rot gekennzeichnet. Zusätzlich finden sich auch hier die charakteristischen Reflexe des verwendeten Kunststoffgefäßes. Das Diffraktogramm des leeren Gefäßes ist zum Vergleich auch in dieser Abbildung zu sehen.

Die PuO_2 -Festphasen aus zwei exemplarisch ausgewählten äquilibrierten Löslichkeitsproben (pH_m 7 und 13) wurden ebenfalls mit *in situ* XRD untersucht. Abbildung 3.3 zeigt die Diffraktogramme dieser Festphasen und das Diffraktogramm des leeren Polypropylenmessgefäßes. Als Referenz sind die von Zachariasen [Zac49] bestimmten

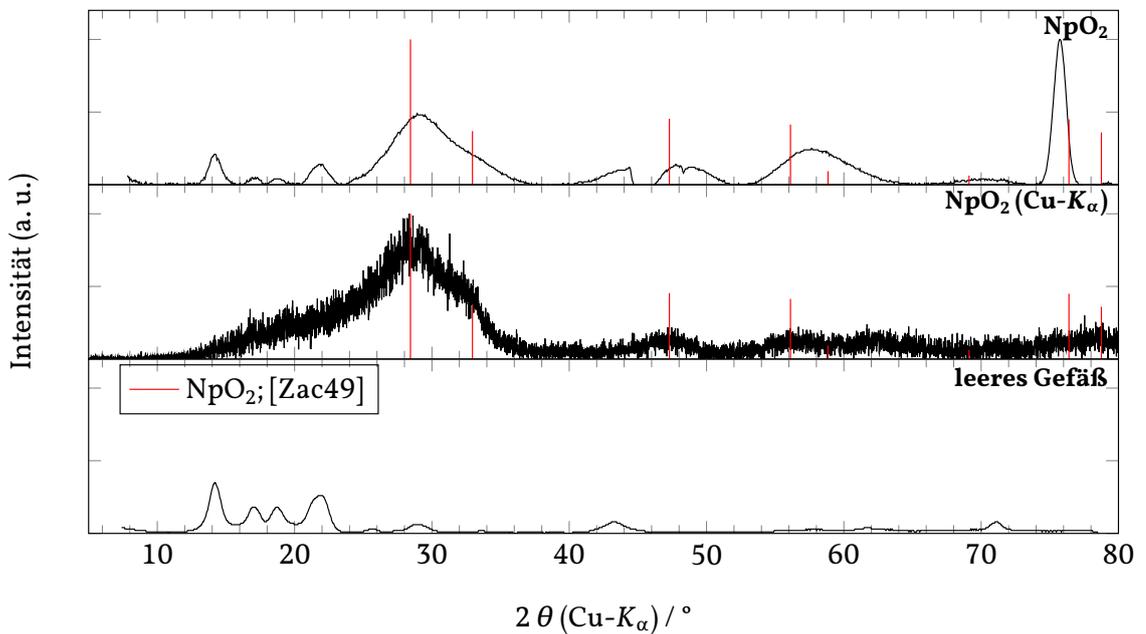


Abbildung 3.1: Pulverdiffraktogramme von frisch gefälltem NpO_2 (am,hyd). Oben ist das durch *in situ* XRD erhaltene Spektrum zu sehen. In der Mitte das Spektrum aufgenommen mit einer $\text{Cu-K}\alpha$ -Röntgenquelle. Im Vergleich ist die NpO_2 (cr) Referenz aus der ICSD Datenbank von Zachariasen [Zac49] in rot gezeigt. Das untere Spektrum zeigt das Diffraktogramm des leeren Gefäßes.

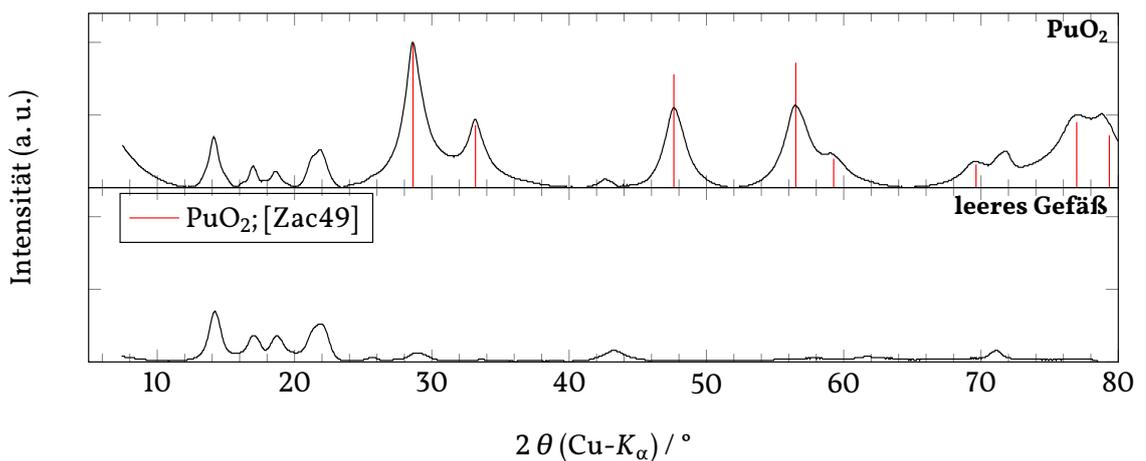


Abbildung 3.2: *in situ* XRD-Spektren der initialen PuO_2 -Festphase für die Löslichkeitsbatchexperimente.

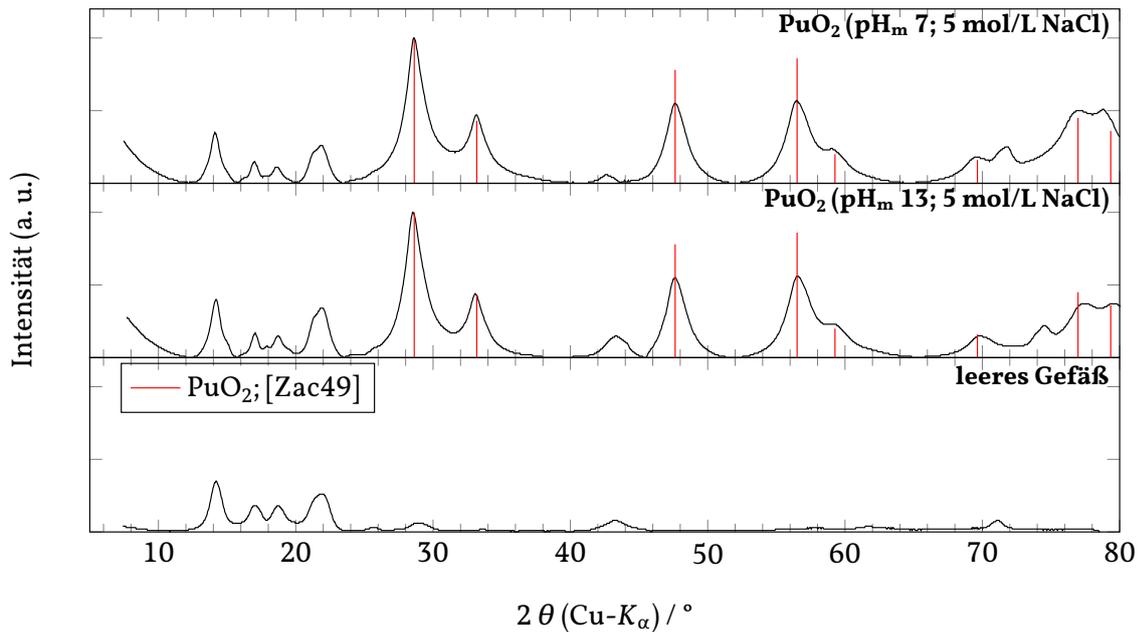


Abbildung 3.3: *in situ* XRD-Spektren der PuO_2 -Festphase nach vollständiger Äquilibrierung mit $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl-Lösung bei pH_m 7 und pH_m 13. Spektrum des leeren Gefäßes zur Zuordnung der Fremdpeaks in den Plutoniumspektren.

Hauptreflexe für PuO_2 in rot dargestellt. Die Positionen der Reflexe des erhaltenen Diffraktogramms stimmen sehr gut mit der Referenz überein. Dies zeigt, dass die löslichkeitsbestimmenden Festphasen auch nach der Äquilibrierung immer noch ausschließlich aus PuO_2 bestehen und keine Phasenumwandlung bei unterschiedlichen pH_m -Werten zu erkennen ist.

Vergleicht man die Reflexe der Festphasen NpO_2 und PuO_2 zeigt sich, dass die Plutoniumfestphase deutlich schärfere Reflexe vorweist. Dies weist auf eine höhere Kristallinität der PuO_2 -Festphase hin, welche durch die sehr langsame reduktive Fällung erreicht wurde.

3.2 Diskussion der experimentellen Löslichkeitsdaten

3.2.1 $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$

Abbildung 3.4 zeigt die gemessenen Neptuniumkonzentrationen in $\text{mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ (molal) in Abhängigkeit vom pH_m -Wert bei unterschiedlichen Natriumchloridkonzentrationen. Zum Vergleich ist ein SIT-Modell mit Konstanten aus der NEA-TDB [Gui03] und von Neck *et al.* [NK01] gezeigt. Die Neptuniumkonzentrationen wurden standardmäßig in der klaren überstehenden Lösung nach Sedimentation oder nach Festphasensepara-

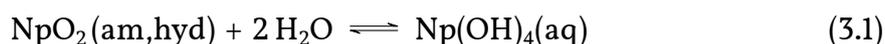
tion durch Ultrazentrifugation (90 000 rpm / 694 000 g) mittels SF-ICP-MS bestimmt und lagen bei oder unterhalb der Nachweisgrenze der LSC (ca. $5 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$). Die Ultrazentrifugation zeigt sich als verlässliche Trennmethode für alle untersuchten Ionenstärken. Die Sedimentation zeigt bei höheren Ionenstärken ($4,3 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$) eine große Schwankung der Messergebnisse. Nach Ultrazentrifugation bzw. Ultrafiltration sinken die Neptuniumkonzentrationen deutlich ab. Dies weist auf Kolloidbildung oder ein Wiederaufschlüssen kleinster Bodenkörperpartikel während der Beprobung hin.

Ultrafiltration wurde für einige Proben durchgeführt. Abbildung 3.5 zeigt die Ergebnisse der unterschiedlichen Phasenseparationen im Vergleich. Deutlich ist erkennbar, dass nach Ultrafiltration die niedrigste Neptuniumkonzentration erhalten wurde, die nahe an der Nachweisgrenze der SF-ICPMS von $\log([\text{Np}] / \text{mol kg}^{-1}) = -12,3$ liegt. Gemäß aktuellem Kenntnisstand [Gui03; FK08] werden Konzentrationen im Bereich von $\log([\text{Np}] / \text{mol kg}^{-1}) = -9 \pm 1$ erwartet. Dies entspricht dem Konzentrationsbereich der unter diesen Bedingungen auch für die analogen Actiniden Th(IV), U(IV) und Pu(IV) zu erwarten ist. Bereits in früheren Studien [ANF04] konnte gezeigt werden, dass nicht nur Kolloide und Partikel am Filter zurückgehalten werden, sondern auch gelöste polyvalente Metallionen am voluminösen Filtermaterial sorbieren können. Die durch Ultrafiltration erhaltenen Daten können daher nicht als Löslichkeitskonzentrationen betrachtet werden. Zur Bestimmung von Löslichkeitskonstanten wurden daher ausschließlich die gemessenen Konzentrationen nach Ultrazentrifugation verwendet.

In allen Proben wurden Redoxpotentiale bestimmt. Abbildung 3.6 zeigt das Pourbaixdiagramm von Neptunium für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Np}] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (berechnet mit Konstanten von Neck *et al.* und Guillaumont *et al.* [NK01; Gui03]) inklusive der gemessenen Redoxpotentiale aller Proben bei allen Ionenstärken. Alle Messwerte zeigen bedingt durch die Zugabe von Sn(II) eindeutig reduzierende Bedingungen an und liegen im Stabilitätsfeld von Np(IV). Ein Einfluss anderer Oxidationsstufen auf die gemessenen Löslichkeitskonzentrationen kann somit ausgeschlossen werden.

Die pH_m -Werte waren über den gesamten gemessenen Zeitraum nahezu konstant und zeigen Standardabweichungen von maximal 0,2 pH-Einheiten.

Betrachtet man die in Abbildung 3.4 gezeigten Löslichkeitsdaten, zeigt sich keine ausgeprägte Abhängigkeit vom pH_m -Wert. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der unter diesen Bedingungen löslichkeitsbestimmenden Gleichgewichtsreaktion zwischen der Festphase $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ und der vierten Hydrolysespezies $\text{Np}(\text{OH})_4$ wie in Gleichung (3.1) gezeigt.



Auch ist keine Abhängigkeit von der Ionenstärke zu erkennen. Aufgrund der ungeladenen dominanten Spezies sind Ionen-Ionen-Wechselwirkungen in der Elektrolytlösung verschwindend gering und haben keinen nennenswerten Einfluss auf die Löslichkeit.

3.2 Diskussion der experimentellen Löslichkeitsdaten

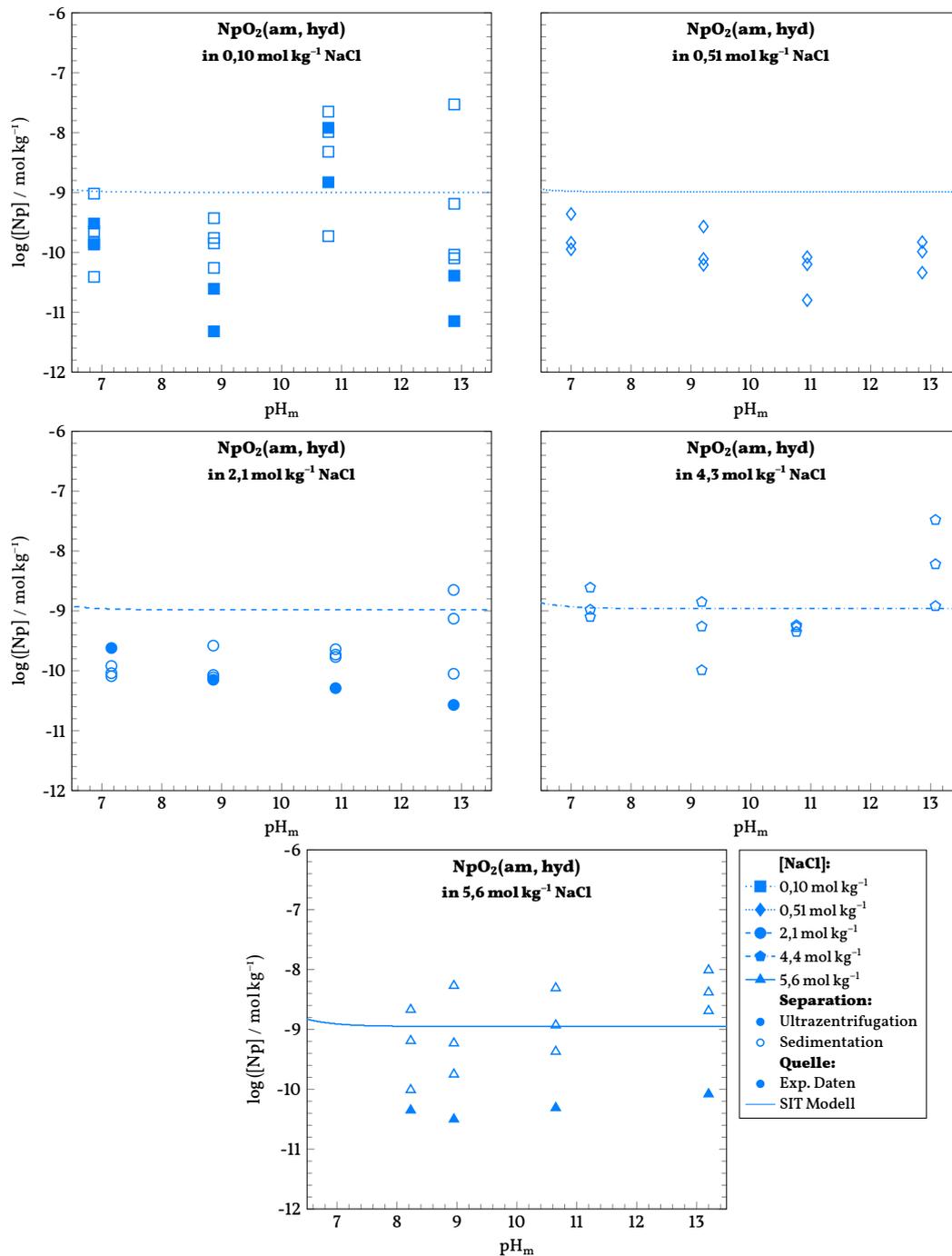


Abbildung 3.4: Gemessene Löslichkeitsdaten der Hydrolyse von $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ in unterschiedlich konzentrierten NaCl -Lösungen in Abhängigkeit vom pH -Wert. Das gezeigte SIT-Modell beruht auf Daten der NEA-TDB [Gui03].

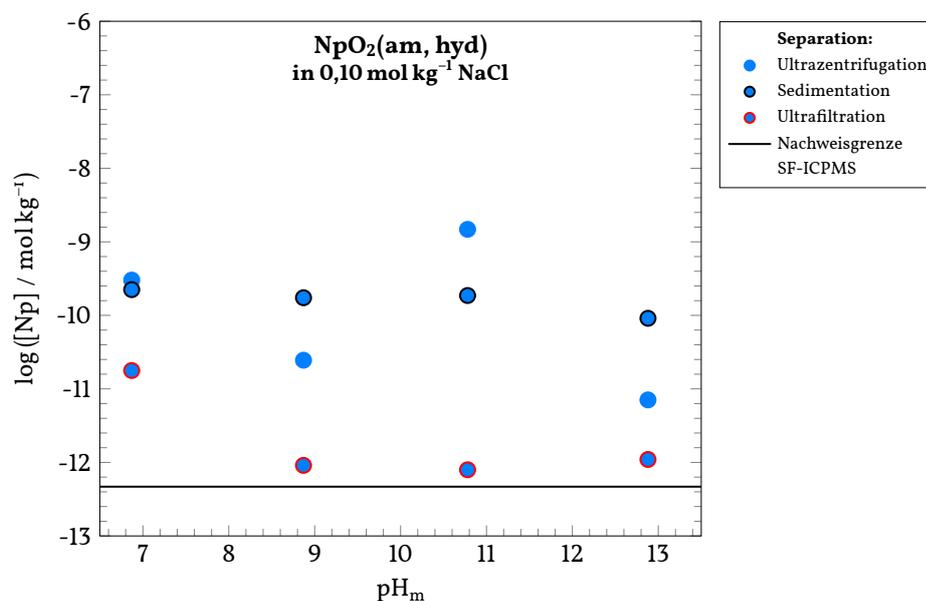


Abbildung 3.5: Vergleich der experimentellen Np -Konzentrationen in $0,10 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaCl}$ abhängig von der Methode zur Festphasenseparation. Die Np -Konzentrationen wurden mit SF-ICPMS bestimmt.

3.2.2 $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$

Abbildung 3.7 zeigt Plutoniumkonzentrationen in $\text{mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit vom pH_m -Wert bei unterschiedlichen Natriumchloridkonzentrationen im Kontakt mit $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$. Das gezeigte SIT-Modell wurde mit Konstanten aus der NEA-TDB [Gui03] und von Neck *et al.* [NK01] berechnet.

Wie in Abschnitt 3.2.1 für Neptunium beschrieben, wurde auch für Plutonium die Ultrazentrifugation als zuverlässigste Phasentrennungsmethode berücksichtigt.

Von allen Proben wurde das Redoxpotential bestimmt. Abbildung 3.8 zeigt das Pourbaix-Diagramm von Plutonium für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Np}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (berechnet mit Konstanten von Neck *et al.* und Guillaumont *et al.* [NK01; Gui03]) mit den gemessenen Redoxpotentialen der Proben. Die Zugabe des Redoxpuffers Hydrochinon resultiert in Messwerten, die erwartungsgemäß höher liegen als nach Zugabe von Sn(II) im Falle der Experimente mit Neptunium. Die gemessenen E_H -Werte liegen im Stabilitätsfeld von Pu(IV) und sind über den gesamten Messzeitraum nahezu konstant. Ein Einfluss anderer Oxidationsstufen kann in diesem pH_m -Bereich somit ausgeschlossen werden.

Auch die pH_m -Werte bleiben über den gesamten gemessenen Zeitraum nahezu konstant. Sie zeigen Standardabweichungen von maximal 0,2 pH-Einheiten.

Abbildung 3.7 zeigt die Löslichkeitsdaten für Plutonium. Wie bei den Experimenten mit Neptunium ist in diesem pH_m -Bereich keine systematische Abhängigkeit vom pH_m

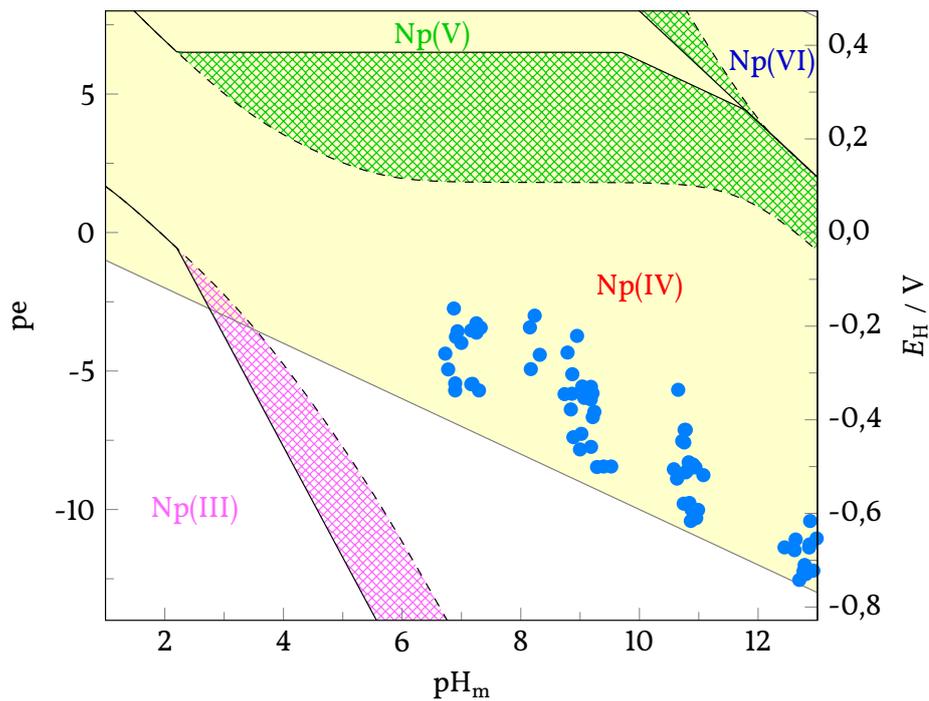


Abbildung 3.6: Pourbaix-Diagramm von Neptunium mit gemessenen Redoxpotentialen der Neptuniumproben. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Np}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck *et al.* und Guillaumont *et al.* [NK01; Gui03].

und der Ionenstärke zu erkennen. Dies erklärt sich durch die in Lösung dominante vierte Hydrolysespezies $\text{Pu}(\text{OH})_4$. Das Gleichgewicht mit der Festphase ist unabhängig vom pH_m -Wert und die ungeladene Spezies zeigt kaum Wechselwirkungen mit dem Elektrolyten.

3 Löslichkeit und Hydrolyse von PuO_2 und PuO_2 in alkalischen NaCl-Lösungen

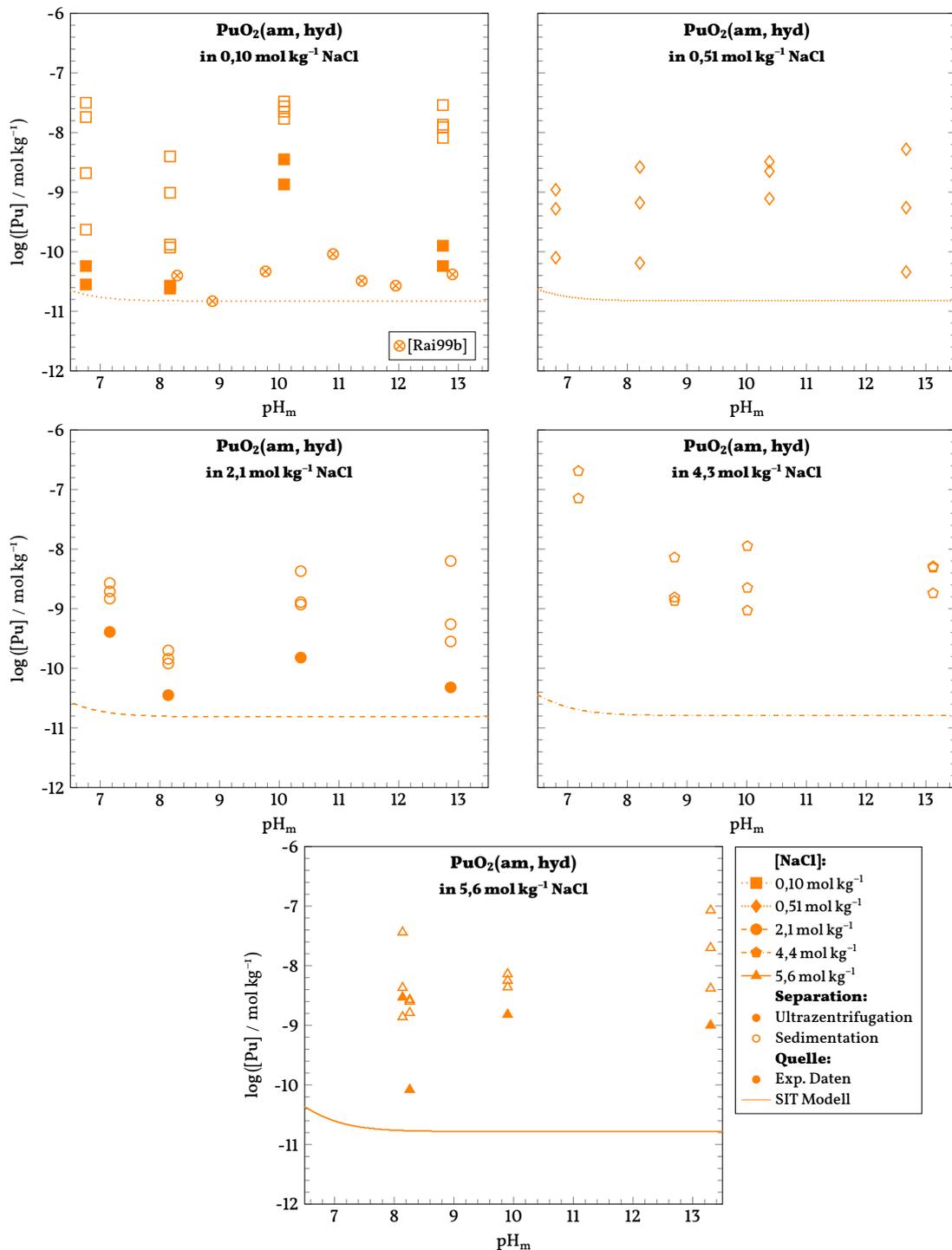


Abbildung 3.7: Löslichkeit und Hydrolyse von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Das gezeigte SIT-Modell beruht auf Daten der NEA-TDB [Gui03].

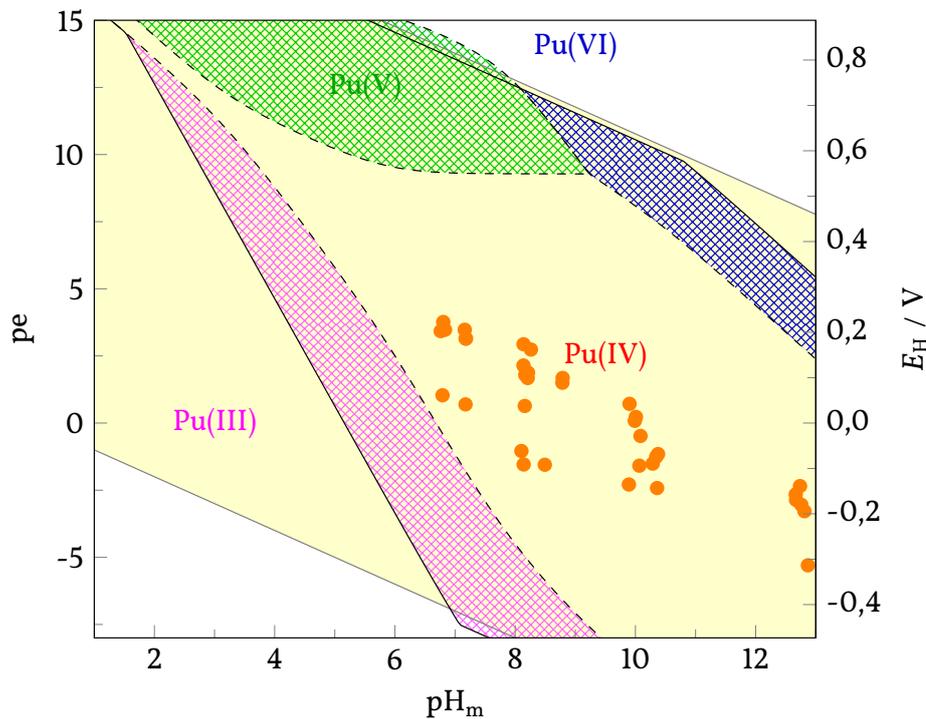


Abbildung 3.8: Pourbaix-Diagramm von Plutonium mit gemessenen Redoxpotentialen der Plutoniumproben. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Pu}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck *et al.* und Guillaumont *et al.* [NK01; Gui03].

3.3 Thermodynamische Auswertung

3.3.1 $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$

Ziel dieser Studie ist es die Löslichkeit von $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ in neutralen bis alkalischen wässrigen Lösungen zu beschreiben. In diesem Bereich ist in Abwesenheit von zusätzlichen komplexierenden Liganden wie z. B. CO_3^{2-} nach NEA-TDB und Neck *et al.* [Gui03; NK01] die vierte Hydrolysespezies 14 dominant. Die konditionelle Gleichgewichtskonstante für die vierte Hydrolysespezies ist nach Gleichungen (1.13a) und (1.13b) unabhängig von der Protonenkonzentration und es gilt in diesem Fall:

$$\log K'_{s,14} = \log [14] \quad (3.2)$$

Für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante gilt dann:

$$\log K^{\circ}_{s,14} = \log \{14\} - 2 \log a_w = \log [14] + \log \gamma_{14} - 2 \log a_w \quad (3.3)$$

Der Aktivitätskoeffizient γ_{14} wird gemäß SIT-Modell durch die in Abschnitt 1.3.1 gezeigte Gleichung (1.20) beschrieben. Für ungeladene Spezies wie den 14-Komplex ist der Aktivitätskoeffizient gleich 0. Das bedeutet, dass die thermodynamische Konstante nur von der Konzentration des 14-Komplexes in Lösung und der Aktivität des Wassers abhängt. Die Aktivität des Wassers weicht nur bei sehr hohen Ionenstärken nennenswert von 1 ab, z. B. $a_w = 0,77$ für $5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, auf der logarithmischen Skala entspricht dies $-0,11$. $\log K_{s,14}^\circ$ ist daher nur unwesentlich von der Ionenstärke abhängig.

$$\log K_{s,14}^\circ \approx \log [14] \quad (3.4)$$

Deshalb kann die thermodynamische Gleichgewichtskonstante direkt aus den Mittelwerten der Löslichkeitsdaten bestimmt werden.

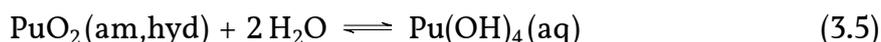
Die Studie hat gezeigt, dass die Bestimmung der Löslichkeit der vierwertigen Actiniden im naheneutralen und alkalischen Bereich aufgrund der sehr geringen Löslichkeit schwierig ist. Im vorigen Kapitel wurden die Probleme der Phasentrennung beschrieben und die Ultrazentrifugation als verlässliche Trennmethode identifiziert. Deshalb wurden ausschließlich diese Ergebnisse zur Bestimmung der Konstanten $\log K_{s,14}^\circ$ ausgewählt.

Für die Bestimmung wurden die experimentellen Daten der drei Ionenstärken $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$, $2,1 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ im pH_m -Bereich 6,8 bis 13,2 verwendet. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 3.1 gezeigt. Eine Probe, die eine außergewöhnlich hohe Np -Konzentration aufwies ($I = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$, $\text{pH}_m = 10,78$) wurde bei der Auswertung als Ausreißer betrachtet und nicht berücksichtigt. Aus den Daten wurde der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung bestimmt. Der Mittelwert entspricht direkt der Löslichkeitskonstanten, welche zu $\log K_{s,14}^\circ = -10,2 \pm 0,7$ ($\log {}^*K_{s,14}^\circ = -10,2 \pm 0,7$) bestimmt wurde. Unter Verwendung des Wertes aus der NEA-TDB [Gui03] für $\log K_{s,10}^\circ = -56,7 \pm 0,5$ ($\log {}^*K_{s,10}^\circ = -0,7 \pm 0,5$) erhält man aus den in dieser Arbeit ermittelten Daten für die Stabilitätskonstante den Wert $\log \beta_{14}^\circ = 46,5 \pm 1,2$ ($\log {}^*\beta_{14}^\circ = -9,5 \pm 1,2$). Die entsprechenden Werte aus der NEA-TDB [Gui03] $\log \beta_{14}^\circ = 47,7 \pm 1,2$ ($\log {}^*\beta_{14}^\circ = -8,3 \pm 1,1$) sind über eine Größenordnung größer.

Abbildung 3.9 zeigt das entsprechende SIT-Modell und die Löslichkeitsdaten nach Ultrazentrifugation auf denen es basiert.

3.3.2 $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$

Die erhaltenen Löslichkeitsdaten liegen im pH_m -Bereich, in dem das Gleichgewicht zwischen $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ und dem 14-Komplex dominiert und gemäß der Gleichung



beschrieben werden kann.

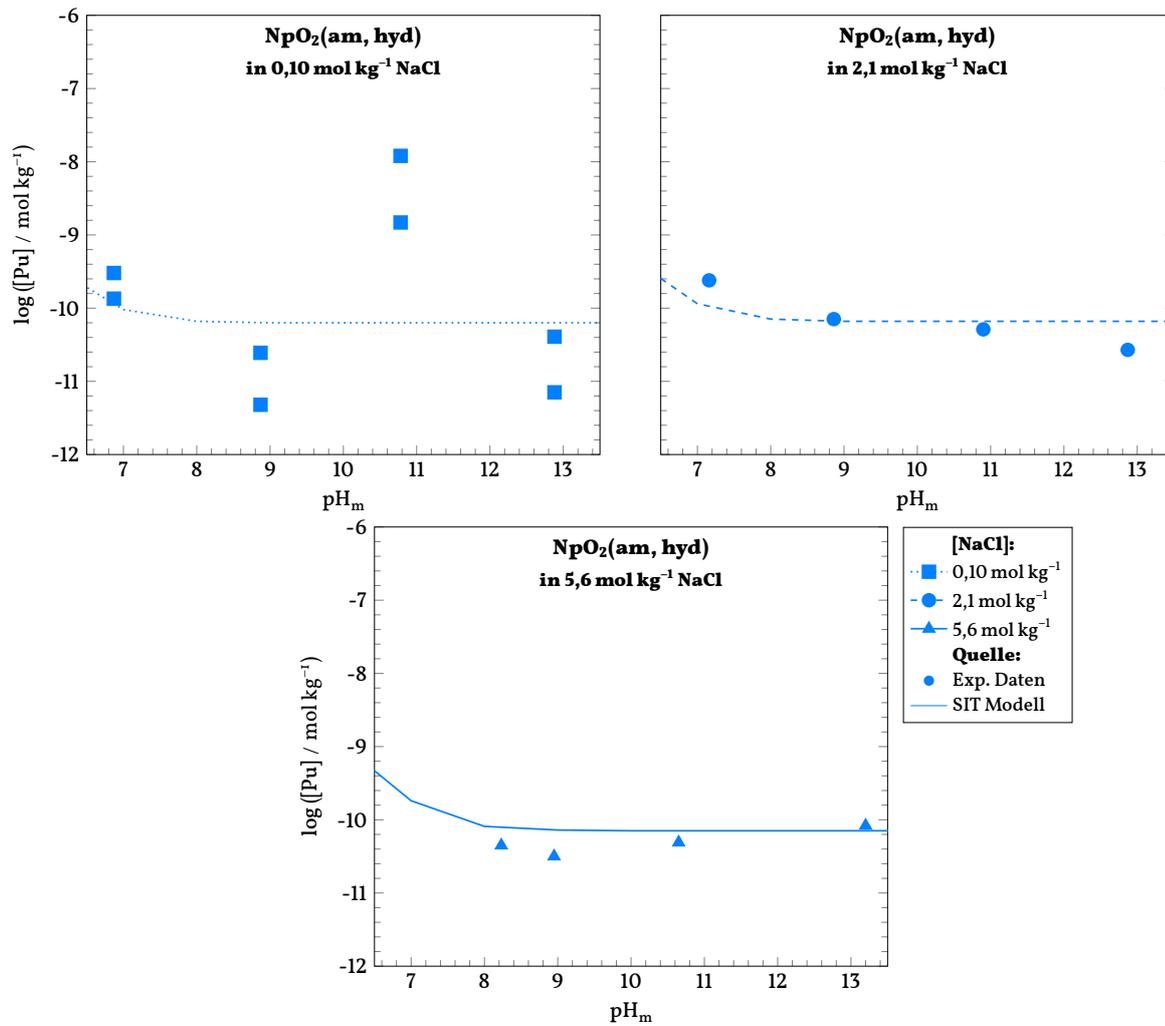


Abbildung 3.9: SIT-Modell für die vierte Hydrolysespezies von Neptunium(IV) basierend auf den gezeigten experimentellen Löslichkeitsdaten, welche nach Ultrazentrifugation erhalten wurden.

Tabelle 3.1: Übersicht der erhaltenen Messdaten der Neptuniumhydrolyseproben nach Ultrazentrifugation. Aus diesen Daten wurde die Löslichkeitskonstante bestimmt.

Ionenstärke mol kg^{-1}	pH_m -Wert	Molalität mol kg^{-1}	$\log(\text{Molalität})$
0,10	6,87	$3,00 \cdot 10^{-10}$	-9,52
		$1,36 \cdot 10^{-10}$	-9,87
	8,87	$2,46 \cdot 10^{-11}$	-10,61
	10,78 [#]	$1,48 \cdot 10^{-9}$	-8,83
		$1,20 \cdot 10^{-8}$	-7,92
	12,88	$4,10 \cdot 10^{-11}$	-10,39
2,1	7,16	$2,38 \cdot 10^{-10}$	-9,62
	8,86	$7,11 \cdot 10^{-11}$	-10,15
	10,90	$5,09 \cdot 10^{-11}$	-10,29
	12,87	$2,70 \cdot 10^{-11}$	-10,57
5,6	8,23	$4,50 \cdot 10^{-11}$	-10,35
	8,95	$3,16 \cdot 10^{-11}$	-10,50
	10,65	$4,93 \cdot 10^{-11}$	-10,31
	13,20	$8,26 \cdot 10^{-11}$	-10,08

[#] Dieser Messwert wurde bei der Bestimmung der Löslichkeitskonstanten nicht berücksichtigt.

Im vorherigen Kapitel wurde für Neptunium gezeigt, dass die thermodynamische Löslichkeitskonstante für den 14-Komplex unabhängig vom pH_m -Wert und nur schwach abhängig von der Ionenstärke ist. Dies gilt auch für Plutonium und somit kann die Löslichkeitskonstante direkt aus den Mittelwerten der Löslichkeitsdaten bestimmt werden.

Die unterschiedlichen Methoden zur Phasenseparation zeigten auch für Plutonium stark voneinander abweichende Ergebnisse in den gemessenen Plutoniumkonzentrationen und damit auch in der Löslichkeitskonstanten. Am verlässlichsten wurden die Werte nach der Ultrazentrifugation betrachtet, deshalb wurden ausschließlich diese zur Bestimmung der Konstanten $\log K_{s,14}^\circ$ verwendet.

Für die Bestimmung wurden die experimentellen Daten der drei Ionenstärken $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$; $2,1 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ im pH_m -Bereich 6,7 bis 13,3 verwendet. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 3.2 gezeigt. Zwei deutlich erhöhte Proben ($I = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$, $\text{pH}_m = 10,08$ und $I = 5,6 \text{ mol kg}^{-1}$, $\text{pH}_m = 8,14$) wurden als Ausreißer identifiziert und bei der Auswertung ignoriert. Aus den Daten wurde der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung bestimmt. Der Mittelwert entspricht direkt dem

Tabelle 3.2: Übersicht der erhaltenen Messdaten der Plutoniumhydrolyseproben nach Ultrazentrifugation. Aus diesen Daten wurde die Löslichkeitskonstante bestimmt.

Ionenstärke mol kg ⁻¹	pH _m -Wert	Molalität mol kg ⁻¹	log (Molalität)
0,10	6,76	5,79 · 10 ⁻¹¹	-10,24
	8,17	2,67 · 10 ⁻¹¹	-10,57
	10,08	3,51 · 10 ⁻⁹	-8,45 [#]
	12,74	1,27 · 10 ⁻¹⁰	-9,90
2,1	7,16	4,04 · 10 ⁻¹⁰	-9,39
	8,14	3,55 · 10 ⁻¹¹	-10,45
	10,36	1,51 · 10 ⁻¹⁰	-9,82
	12,87	4,75 · 10 ⁻¹¹	-10,32
5,6	8,14	2,93 · 10 ⁻⁹	-8,53 [#]
	8,26	8,36 · 10 ⁻¹¹	-10,08
	9,9	1,52 · 10 ⁻⁹	-8,82
	13,30	9,94 · 10 ⁻¹⁰	-9,00

[#] Dieser Messwert wurde bei der Bestimmung der Löslichkeitskonstanten nicht berücksichtigt.

Wert der Löslichkeitskonstanten, welche zu $\log K_{s,14}^{\circ} = -9,9 \pm 1,2$ ($\log {}^*K_{s,14}^{\circ} = -9,9 \pm 1,2$) bestimmt wurde. Unter Verwendung des Wertes aus der NEA-TDB [Gui03] für $\log K_{s,10}^{\circ} = -58,3 \pm 0,5$ ($\log {}^*K_{s,10}^{\circ} = -2,3 \pm 0,5$) erhält man für $\log \beta_{14}^{\circ} = 48,2 \pm 1,7$ ($\log {}^*\beta_{14}^{\circ} = -7,6 \pm 1,7$). Die entsprechenden Werte aus der NEA-TDB [Gui03] $\log \beta_{14}^{\circ} = 47,5 \pm 0,5$ ($\log {}^*\beta_{14}^{\circ} = -8,5 \pm 0,5$) sind eine Größenordnung kleiner.

Abbildung 3.10 zeigt das entsprechende SIT-Modell und die Löslichkeitsdaten nach Ultrazentrifugation auf denen es basiert.

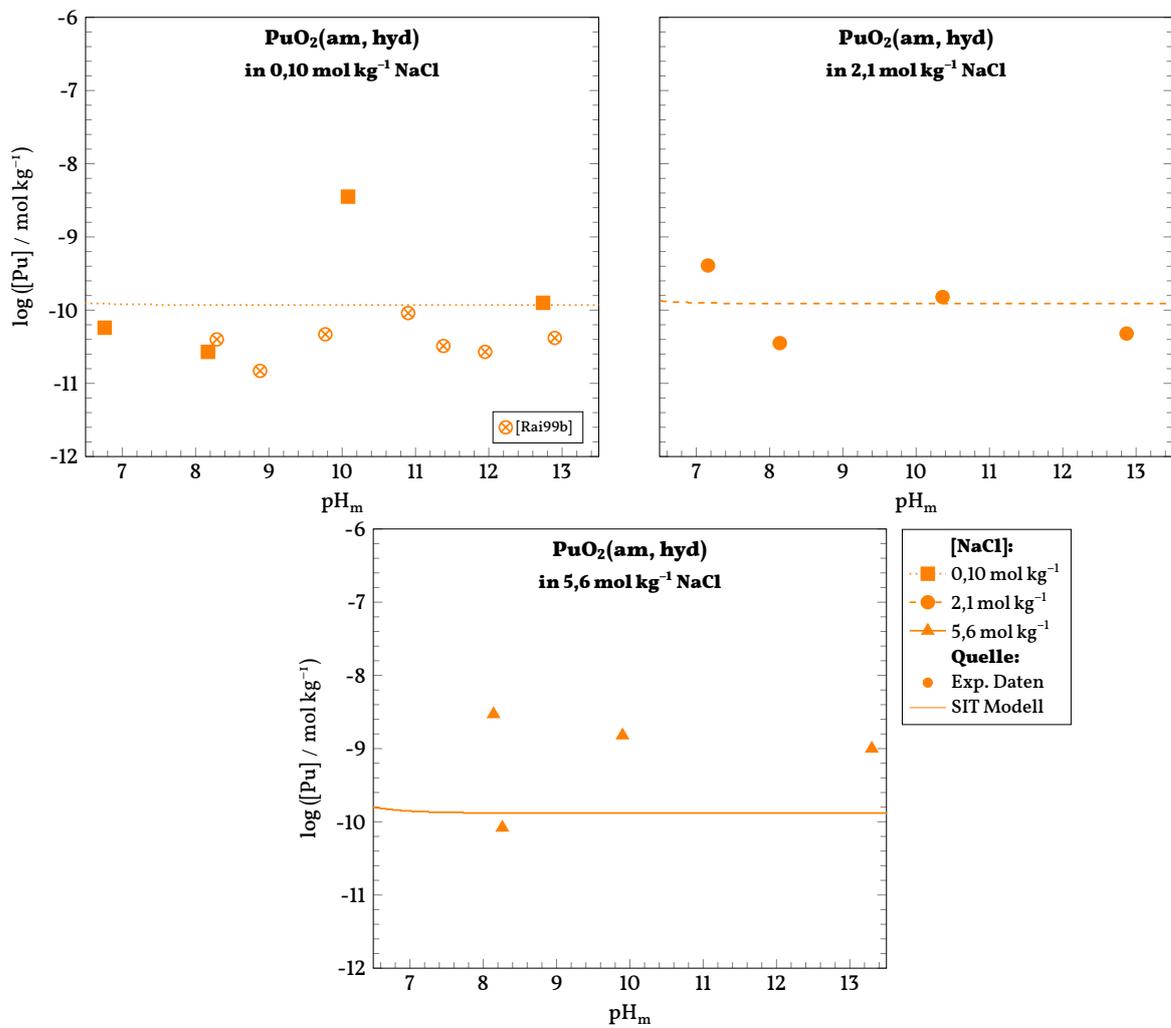
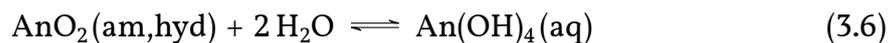


Abbildung 3.10: SIT-Modell für die vierte Hydrolysespezies von Plutonium(IV) basierend auf den gezeigten experimentellen Löslichkeitsdaten, welche nach Ultrazentrifugation erhalten wurden.

3.4 Diskussion der Konstanten und Schlussfolgerung

In dieser Studie wurde erstmals die Löslichkeit von Np(IV) und Pu(IV) systematisch als Funktion der Ionenstärke und des pH-Werts in unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen untersucht. Die Ergebnisse entsprechen, trotz der sehr niedrigen Actinidkonzentrationen und der Schwierigkeit der Phasenseparation, größtenteils den Erwartungen. Die Gesamtkonzentration an Neptunium bzw. Plutonium liegt im Bereich von $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$. Diese Konzentrationen befinden sich unter der Nachweisgrenze der Flüssigszintillation-Messmethode für ^{237}Np und ^{242}Pu . Die Konzentrationen wurden deshalb mittels hochauflösender SF-ICPMS verlässlich bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentrationen im pH_m -Bereich größer 7 im Wesentlichen unabhängig vom pH_m -Wert und der Ionenstärke sind. Dies ist in Übereinstimmung mit einem Gleichgewicht zwischen der löslichkeitskontrollierenden Festphase $\text{AnO}_2(\text{am,hyd})$ und der vierten mononuklearen Hydrolysespezies $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$ (Gleichung (3.6)), wie es gemäß dem aktuellen Hydrolysemodell nach der NEA-TDB bzw. Neck *et al.* [Gui03; NK01] zu erwarten ist.



Es wurde gezeigt, dass Np(IV) und Pu(IV) in diesem pH_m -Bereich ein analoges Löslichkeitsverhalten aufweisen und auch sehr ähnliche absolute Löslichkeitswerte besitzen. Die Löslichkeitskonstante dieses Gleichgewichts wurde für Np(IV) zu $\log K_{s,14}^\circ = (-10,2 \pm 0,7)$ und für Pu(IV) zu $\log K_{s,14}^\circ = (-9,9 \pm 1,0)$ bestimmt. Die in früheren Studien berichteten Löslichkeitsdaten für Np(IV) stellen Höchstwerte dar, da die verwendeten analytischen Methoden nicht präzise genug waren. Häufig wurde nur die Nachweisgrenze gemessen. Die publizierten Löslichkeitskonstanten für dieses Gleichgewicht sind sehr unterschiedlich. Der Einfluss von Kolloidbildung bzw. Kolloidabtrennung, Redoxstabilität und Unterschiede im experimentellen Aufbau spielen eine große Rolle. Viele dieser Einflussfaktoren konnten in dieser Studie von Beginn an ausgeschlossen werden.

Für Np(IV) geben Neck *et al.* [NK01] einen Wert von $\log {}^*\beta_{14}^\circ = -8,3 \pm 1,1$ an, der allerdings auf experimentellen Daten beruht, die praktisch alle an der Nachweisgrenze der Messmethode liegen. Dieser Wert wird auch in der NEA-TDB empfohlen. Fujiwara *et al.* [FK08] bestimmten einen Wert von $\log {}^*\beta_{14}^\circ = -10,5$. Im Gegensatz zu dem Wert aus dieser Studie hängt der Wert von Fujiwara *et al.* nicht von $\log {}^*K_{s,10}^\circ$ aus der NEA-TDB ab, dies kann zu der erhöhten Abweichung führen. Moriyama *et al.* [Mor05] verwendeten ein elektrostatisches Hard Sphere Modell in dem sie ebenfalls Beiträge von nichtelektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigten. Diese Abschätzung führte zu einer Konstanten von $\log {}^*\beta_{14}^\circ = -11,7$. Die Werte weichen um über zwei Größenordnungen voneinander ab. Der in dieser Studie erhaltene Wert passt am besten zu den Ergebnissen von Fujiwara *et al.*

Tabelle 3.3: Vergleich der bestimmten Konstanten für Np(IV) und Pu(IV) mit Werten aus der Literatur.

	Quelle	$\log {}^*K_{s,10}^\circ$	$\log {}^*\beta_{14}^\circ$	$\log {}^*K_{s,14}^\circ$
Np(IV)	[NK01]	$-0,7 \pm 0,5$	$-8,3 \pm 1,1$	
	[Gui03]	$-0,7 \pm 0,5$	$-8,30 \pm 1,10$	$-9,0 \pm 1,0$
	[Mor05]		$-11,00$	
	[FK08]		$-9,84 \pm 0,30$	
	Diese Studie		$-9,5 \pm 1,2$	$-10,2 \pm 0,7$
Pu(IV)	[MG72]		$-8,5 \pm 0,5$	
	[NK01]		$-7,9 \pm 0,9$	
	[Gui03]	$-2,3 \pm 0,5$	$-8,50 \pm 0,50$	$-10,8 \pm 1,0$
	[Mor05]		$-10,81$	
	Diese Studie		$-7,6 \pm 1,5$	$-9,9 \pm 1,0$

Für Pu(IV) geben Metivier *et al.* [MG72] für $\log {}^*\beta_{14}^\circ$ einen Wert von $-10,8 \pm 1,2$ an, welcher auch in der NEA-TDB akzeptiert wurde; Neck *et al.* [NK01] bestimmten den Wert zu $-10,2$. Moriyama *et al.* [Mor05] schätzten den Wert ohne Experimente auf $-13,1$. Auch für Pu(IV) weichen daher die Literaturwerte stark voneinander ab. Der in dieser Studie ermittelte Wert passt am besten zu dem von Neck *et al.*

Die Ergebnisse dieser Studie werden als Basis für die Experimente mit Carbonat verwendet, welche in Kapitel 4 beschrieben werden.

4 Löslichkeit und Komplexierung von $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in Anwesenheit von Carbonat und NaCl

4.1 Diskussion der experimentellen Daten

4.1.1 $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$

Die Neptuniumkonzentration in den Proben wurde zu Beginn der Experimente mittels LSC, später auch mit SF-ICPMS ermittelt. Dabei war eine deutliche Abweichung der beiden Messmethoden zu erkennen. Abbildung 4.1 zeigt, dass die LSC-Messungen deutlich höhere Konzentrationen als die ICPMS-Messungen ergaben. Bei höheren pH-Werten nimmt die Diskrepanz zwischen den Messmethoden zu. Diese Diskrepanz konnte auf eine fehlerhafte Alpha-Beta-Diskriminierung der Flüssigszintillation zurückgeführt werden. Dies sei im Folgenden näher ausgeführt.

Das in allen ^{237}Np -Proben anwesende Tochternuklid ^{233}Pa befindet sich in sehr guter Näherung in einem säkularen radiochemischen Gleichgewicht mit dem Mutternuklid ^{237}Np , da seit der letzten chemischen Abtrennung des Tochternuklids mehr als 10 Halbwertszeiten vergangen waren. Hierbei gilt, dass die Aktivitäten des ^{237}Np und ^{233}Pa in den Proben quasi gleich sind, und dass das in den Proben vorliegende Stoffmengenverhältnis dem Verhältnis der Halbwertszeiten $n(\text{Np}) / n(\text{Pa}) = 2,14 \cdot 10^6 \text{ a} / 27 \text{ d} = \text{ca. } 2,9 \cdot 10^7 / 1$ entspricht, vgl. Lieser [Lie91]. Sofern das Löslichkeitsverhalten unter den experimentellen Bedingungen sowohl für ^{237}Np und ^{233}Pa gleich wäre, müssten sich in jeder Phase, und demnach insbesondere in der wässrigen Phase identische Aktivitäten an Np und Pa feststellen lassen („Homogenität“ der Aktivitäten). Dies ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da sich die wässrige Chemie, und damit die konzentrationsbestimmenden Gleichgewichte (insbesondere Sorptionsgleichgewichte), des Protactiniums deutlich von der des Neptuniums unterscheiden. So zeigt Protactinium in Abwesenheit von komplexierenden Liganden, wie bei den im vorigen Kapitel beschriebenen Hydrolyseproben, ein außerordentlich hohes Sorptionsvermögen. Dies bewirkt, dass das Protactinium unter diesen Bedingungen typischerweise nahezu vollständig an den Oberflächen der Gefäße während der Probenvorbereitung der LSC-Analyse sorbiert, und eine unproblematische Bestimmung von ^{237}Np per LSC ermöglicht (das Verhältnis $A(\text{Np}) / A(\text{Pa})$ im LSC-Gefäß liegt typischerweise $< 80 / 20$). Im Falle der „Carbonat-

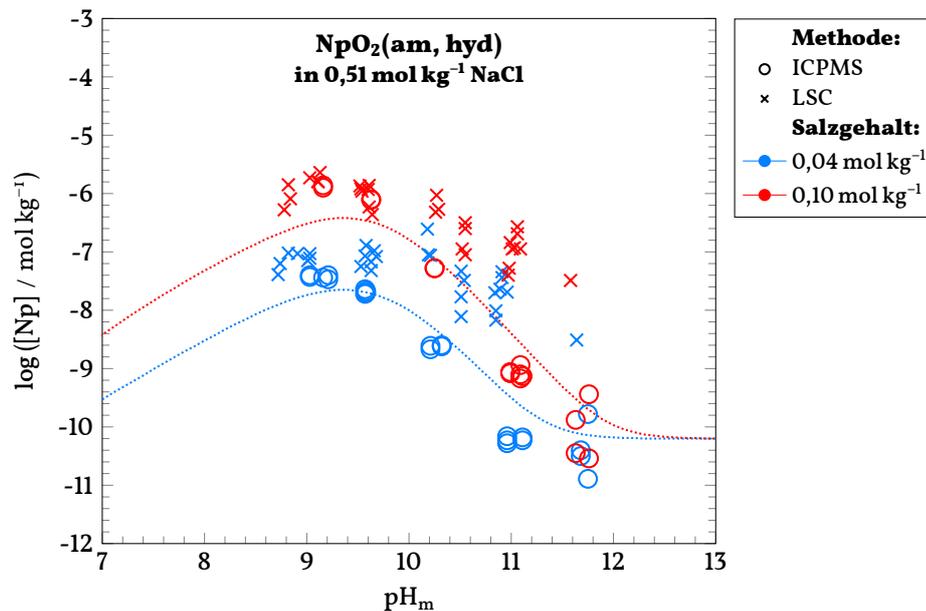


Abbildung 4.1: Vergleich der Ergebnisse der LSC und der ICPMS-Messung. Aufgrund ungenügender Alpha-Beta-Diskriminierung überschätzt das LSC die Ergebnisse.

proben“ jedoch zeigte Protactinium ein deutlich geringeres Sorptionsvermögen und ein verändertes Löslichkeitsverhalten im Vergleich zu den „Hydrolyseproben“. Dies hatte zur Folge, dass insbesondere in den Proben mit $\text{pH}_m > 11$ die Aktivität an ^{233}Pa zum Teil deutlich oberhalb der von ^{237}Np lag (\Rightarrow starke Akkumulation der Tochteraktivität in der wässrigen Phase). Ist das Verhältnis der Betaaktivität nahezu gleich der Alphaaktivität, oder überwiegt die Alphaaktivität, können die Aktivitäten bei der LSC-Messung, durch ein korrektes Setzen des sogenannten *pulse decay discriminator* (PDD), welcher automatische α / β -Diskriminierung (Ziel minimaler *spillover*) erlaubt, verlässlich bestimmt werden. Im Fall der „Carbonatproben“ war der Überschuss an ^{233}Pa -Betaaktivität jedoch so groß, dass keine sinnvolle PDD-Einstellung bestimmt werden konnte, die eine zufriedenstellende Np-Bestimmung erlaubte. Aus diesem Grund werden in der Auswertung der Neptuniumproben in Anwesenheit von Carbonat ausschließlich die Ergebnisse der SF-ICPMS Messungen berücksichtigt.

Abbildung 4.2 zeigt ein Pourbaix-Diagramm für Neptunium mit den experimentell bestimmten Redoxpotentialen. Alle Proben befinden sich eindeutig im Stabilitätsfeld von Np(IV) . Für einige Proben wurde die Oxidationsstufe des gelösten Np durch Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht und als +IV bestätigt.

Abbildung 4.3 zeigt die in dieser Studie experimentell ermittelten Löslichkeitsdaten (pH_m vs. $\log [\text{Np}]$) in Anwesenheit von Carbonat bei den drei untersuchten Ionenstärken ($0,51 \text{ mol kg}^{-1}$, $2,1 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$) und ein SIT-Modell gerechnet mit Konstanten aus der NEA-TDB [Gui03]. Die offenen Symbole repräsentieren die Werte

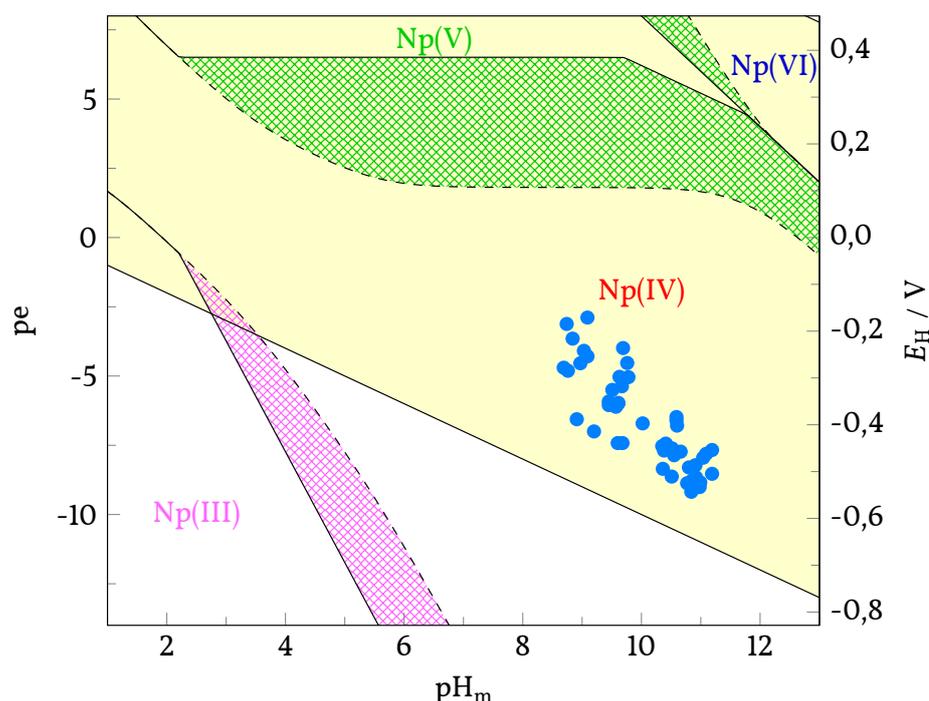


Abbildung 4.2: Pourbaix-Diagramm für Neptunium mit experimentell ermittelten Redoxpotentialen E_H der Neptuniumproben in Anwesenheit von Carbonat. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Np}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck *et al.* und Guillaumont *et al.* [NK01; Gui03]. Alle gemessenen Redoxpotentialien befinden sich eindeutig im Stabilitätsfeld von Np(IV).

bei niedriger Gesamtcarbonatkonzentration ($[\text{C}]_{\text{tot}} = 0,04 \text{ mol kg}^{-1}$), die geschlossenen Symbole stellen die gemessenen Np-Konzentrationen bei hoher Gesamtcarbonatkonzentration ($[\text{C}]_{\text{tot}} = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$) dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anwesenheit von Carbonat im untersuchten pH_m -Bereich (9 bis 12) eine Erhöhung der Löslichkeit verursacht. So liegt die Löslichkeit bei pH_m 9 in carbonatfreier Lösung bei $\log [\text{Np(IV)}] = (-10,2 \pm 0,7)$, in Anwesenheit von Carbonat hingegen zwischen -8 ($0,5 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaCl}$; $0,04 \text{ mol kg}^{-1} [\text{C}]_{\text{tot}}$) und -5 ($5,6 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaCl}$; $0,10 \text{ mol kg}^{-1} [\text{C}]_{\text{tot}}$). Weiterhin lässt sich festhalten, dass bei gleicher Ionenstärke die Np(IV)-Löslichkeit mit steigender Carbonatkonzentration ansteigt. Im Gegensatz zu den experimentellen Daten, die in Abwesenheit von Carbonat erhalten wurden, ist die Löslichkeit in Anwesenheit von Carbonat auch bei $\text{pH}_m > 7$ stark vom pH_m -Wert abhängig und weist im Bereich bei ca. pH_m 9 bis 9,5 ein Maximum auf. Darüber nimmt die Konzentration an gelöstem Neptunium mit zunehmendem pH_m -Wert ab und liegt ab $\text{pH}_m > 11,5$ auf dem Niveau der carbonatfreien Lösungen. Wie in Abschnitt 3.3.1 diskutiert, ist die sehr geringe Np(IV)-Konzentration im Bereich $\log [\text{Np(IV)}] = -10,2 \text{ mol kg}^{-1}$ für carbonatfreie Lösungen mit $\text{pH}_m > 7$ durch ein Gleichgewicht zwischen $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ und

der vierten Hydrolysespezies $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ bestimmt. Gleiches ist für die carbonathaltigen Lösungen mit $\text{pH}_m > 11$ anzunehmen. Die im Vergleich hierzu signifikant erhöhte $\text{Np}(\text{IV})$ -Löslichkeit im Bereich pH_m 9 bis 11 in Gegenwart von Carbonat lässt sich hingegen durch ein Gleichgewicht zwischen $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ und carbonathaltigen $\text{Np}(\text{IV})$ -Spezies der Form $[\text{Np}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r}$ erklären [KK02]. Um den Übergang der dominierenden $\text{Np}(\text{IV})$ -Lösungsspezies von einer carbonathaltigen zu der rein hydroxidischen Spezies mit steigendem pH_m -Wert besser zu verstehen, ist zu berücksichtigen, dass $\text{Np}(\text{IV})$ sowohl mit OH^- als auch mit CO_3^{2-} starke Komplexe bildet, und dass beide Liganden hinsichtlich der Komplexierung von $\text{Np}(\text{IV})$ in direkter Konkurrenz stehen. Dabei entwickeln sich die Konzentrationen der beiden Liganden in einer Lösung mit konstanter Gesamtcarbonatkonzentration sehr unterschiedlich als Funktion des pH_m -Wertes. Dies ist exemplarisch im Speziationsdiagramm in Abbildung 4.4 für $[\text{C}]_{\text{tot}} = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ und zwei NaCl -Konzentrationen ($0,51 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$) gezeigt. Während der relative Anteil an Carbonat CO_3^{2-} bezüglich Gesamtcarbonat $[\text{C}]_{\text{tot}}$ mit steigendem pH_m -Wert kontinuierlich zunimmt, steigt der absolute Wert an freiem $[\text{CO}_3^{2-}]$ für pH_m 9 bis 13 lediglich um ca. eine Größenordnung ($-2 \rightarrow -1$). Die Konzentration an OH^- hingegen steigt in demselben pH_m -Bereich um vier Größenordnungen an. Dies erklärt, weshalb die binäre $\text{Np}(\text{IV})$ -Hydroxospezies $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ bei hohen pH_m -Werten offensichtlich stabiler ist als die bei mittleren pH_m -Werten dominierenden carbonathaltigen $\text{Np}(\text{IV})$ -Spezies.

Wie aus Abbildung 4.3 ebenfalls zu erkennen ist, hängt die $\text{Np}(\text{IV})$ -Löslichkeit ausgeprägt von der Ionenstärke ab. Sie steigt mit dieser an. Dies ist ein klarer Hinweis für das Vorliegen geladener Komplexe.

Weiterhin sind in Abbildung 4.3 experimentelle Löslichkeitsdaten von Kitamura *et al.* [KK02] gezeigt. Diese liegen bei vergleichbaren pH_m -Werten und NaCl -Konzentrationen um mehr als eine Größenordnung oberhalb der in dieser Arbeit gemessenen Werte. Im Bereich $\text{pH}_m > 11$ beträgt die Abweichung ca. drei Größenordnungen. Kitamura *et al.* haben ihre Löslichkeitsproben aus der Übersättigung angesetzt. Hierbei wurde $\text{Np}(\text{V})$ -Perchloratlösung (10^{-5} bis $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) im Überschuss vorgelegt und das $\text{Np}(\text{V})$ mittels $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) *in situ* zu festem $\text{Np}(\text{IV})\text{O}_2(\text{am,hyd})$ reduziert. Dabei nahmen sie an, dass sowohl das Reduktionsmittel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als auch das bei der Reduktion entstehende Sulfit keinen Einfluss auf die Neptuniumspeziation haben. Die Konzentration an $\text{Np}(\text{IV})$ in den Löslichkeitsexperimenten wurde nach 2 bis 4 Wochen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit dem Extraktionsliganden Thenoyltrifluoroacetone (TTA) ermittelt. Für das Redoxpotential (E_H) geben sie an, dass es durchweg für alle Proben immer im reduzierenden Bereich war. Es ist wenig wahrscheinlich, dass die erhöhte Löslichkeit der Kitamura-Daten gegenüber den experimentellen Werten in dieser Arbeit durch eine Komplexierung mit Dithionit bzw. Sulfit zu erklären ist, da beide Systeme im Vergleich zum vorliegenden Carbonat deutlich schwächere Liganden darstellen und auch in früheren Arbeiten zum System $\text{Np}(\text{IV})$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [Fel13] keine Hinweise auf löslichkeitserhöhende Effekte beobachtet wurden. Wahrscheinlicher ist es, dass es sich bei dem *in situ* frischgefälltem NpO_2

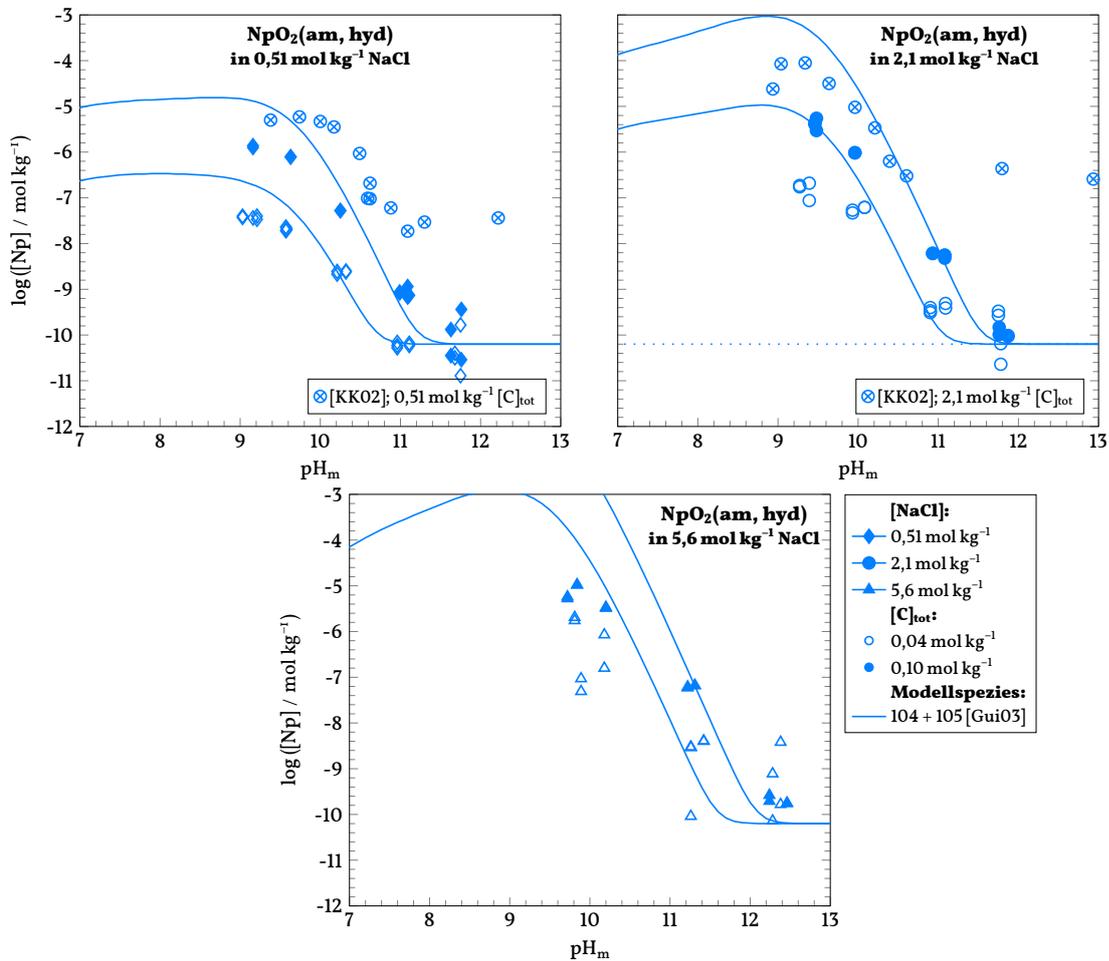


Abbildung 4.3: Experimentelle Daten zur Löslichkeit von $\text{NpO}_2(\text{am, hyd})$. Die durchgezogenen Linien entsprechen einem SIT-Modell mit Konstanten aus der NEA-TDB [Gui03] für die Ionenstärken $0,51 \text{ mol kg}^{-1}$, $2,1 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ in Anwesenheit von $0,04 \text{ mol kg}^{-1}$ und $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ Gesamtcarbonat. Offene Symbole stehen für experimentelle Daten bei $0,04 \text{ mol kg}^{-1} [\text{C}]_{\text{tot}}$, ausgefüllte für die Daten, die mit $0,10 \text{ mol kg}^{-1} [\text{C}]_{\text{tot}}$ erhalten wurden. Im Vergleich dazu sind Literaturdaten von Kitamura *et al.* [KK02] eingefügt.

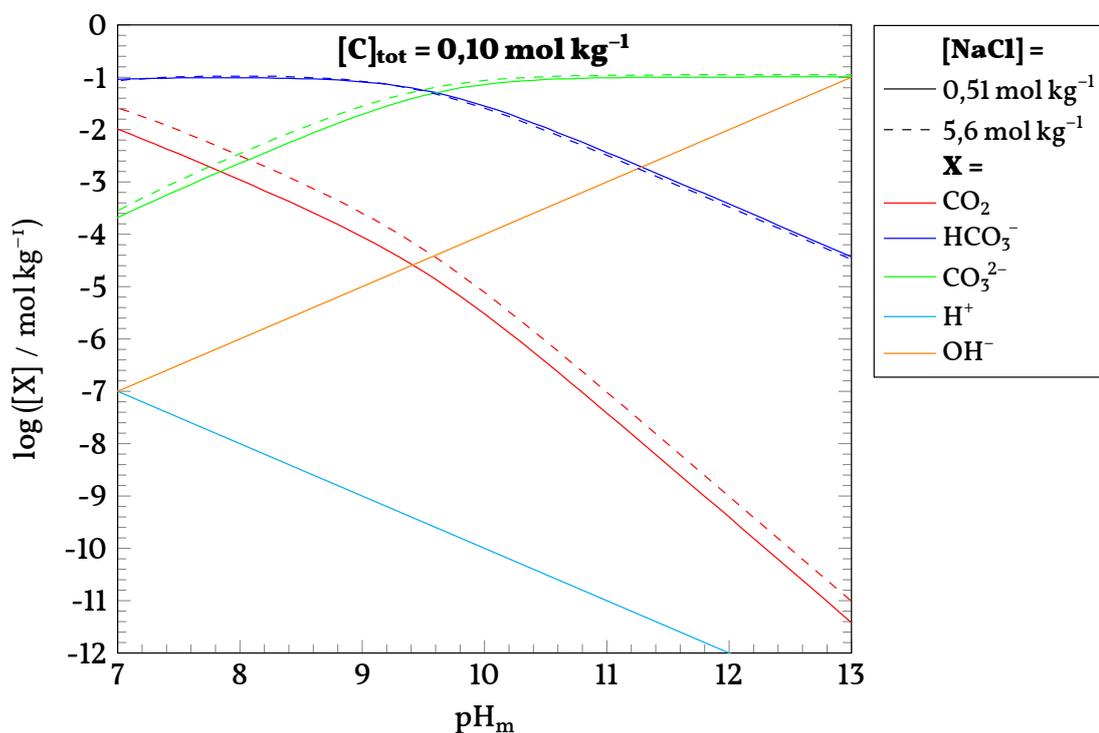


Abbildung 4.4: Exemplarisch ist hier die Speziation von Carbonat im wässrigen System gezeigt. Des Weiteren ist die Protonen- und die Hydroxidkonzentration zu sehen.

(am,hyd) aus Kitamura *et al.* um einen Feststoff mit geringeren Partikelgrößen und damit geringerer thermodynamischer Stabilität bzw. höherer Löslichkeit handelt im Vergleich zu dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten, mehrere Monate gealterten NpO_2 (am,hyd) Bodenkörper, vgl. Diskussion zu *particle size effects* in NEA-TDB [Ran09]. Solche Effekte können Unterschiede in der Löslichkeit von mehreren Größenordnungen bedingen. Auch ist es denkbar, dass die erhöhte Löslichkeit in den Experimenten von Kitamura *et al.* letztlich durch unvollständig reduziertes Np(V) verursacht wurde.

Abbildung 4.5 zeigt das Vis/NIR-Absorptionsspektrum der überstehenden Lösung einer Löslichkeitsprobe bei ca. pH_m 9,8 mit einer Gesamtkarbonatkonzentration von $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ und einer NaCl-Konzentration von $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$. Aufgrund der niedrigen Konzentration von $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ Neptunium ist die Intensität der Absorptionsbanden gering. Dennoch sind im Bereich 980 bis 1020 nm Absorptionen zu erkennen, welche vermutlich durch carbonathaltige Np(IV)-Spezies verursacht sind. Das Vis/NIR-Probenaliquot in der Küvette wurde anschließend mit 4 mol L^{-1} HCl auf pH_m 1 angesäuert und ein weiteres Spektrum aufgenommen. Carbonat und folglich auch Np(IV)-Carbonatkomplexe sind bei diesem pH_m -Wert instabil. Im Spektrum verschwinden diese beiden Banden und zwei relativ schmale Banden bei 960 nm und 723 nm tau-

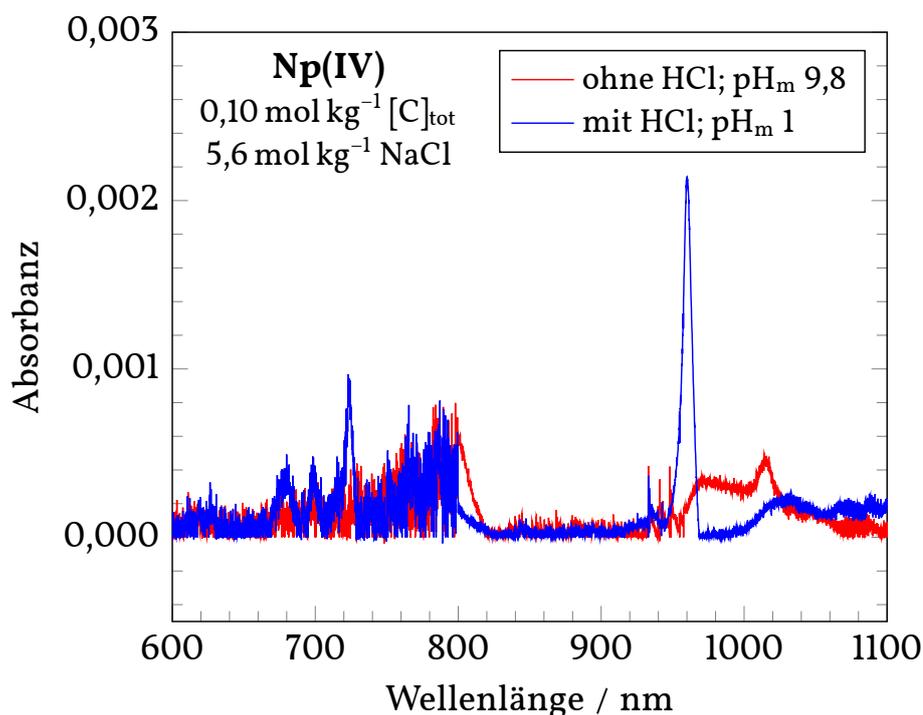


Abbildung 4.5: Vis/NIR-Spektrum der überstehenden Lösung einer ausgewählten Np(IV)-Löslichkeitsprobe in Anwesenheit von Carbonat. Nach Aufnahme eines Spektrums wurde das Vis/NIR-Aliquot auf $\text{pH} \approx 1$ angesäuert und anschließend erneut gemessen.

chen auf. Diese wurden von Hagan *et al.* [HC66] als charakteristisch für das Np(IV)-Aquoion beschrieben (molare Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(960 \text{ nm}) = 162 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\varepsilon(723 \text{ nm}) = 127 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Dies bedeutet, dass durch die Säurezugabe der Carbonatkomplex zerstört wird und das dabei entstehende Aquoion des Neptuniums tatsächlich in der Oxidationsstufe IV vorliegt.

Aus der Absorbanz bei 960 nm kann die Konzentration an Np(IV) in Lösung berechnet werden. Mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4.1)$$

der Absorbanz von $2,2 \cdot 10^{-3}$, dem Extinktionskoeffizienten ε von $162 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und einer Küvettenlänge von 1 cm erhält man eine Konzentration von ungefähr $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ was bei diesen Bedingungen ungefähr einer Molalität von $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ entspricht. Mittels ICPMS wurde für diese Probe eine Molalität von $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ bestimmt. Die mit beiden Messmethoden erhaltenen Konzentrationen stimmen trotz der relativ niedrigen Absorbanz der gemessenen Bande im UV-Vis-Spektrum sehr gut überein.

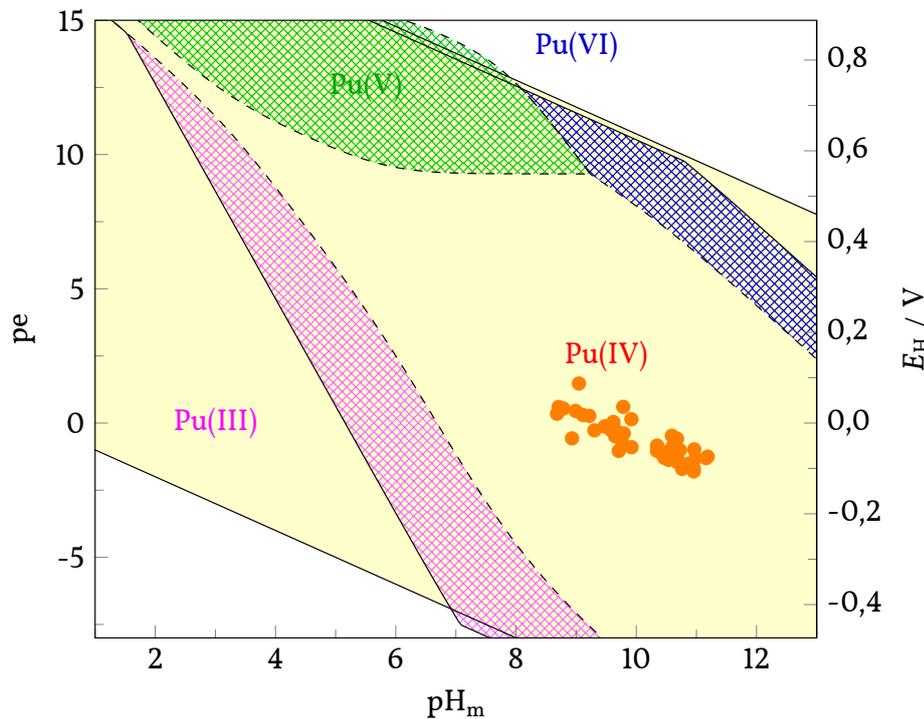


Abbildung 4.6: Pourbaix-Diagramm für Plutonium mit experimentell ermittelten Redoxpotentialen E_H der Plutoniumproben in Anwesenheit von Carbonat. Berechnet für $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Pu}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mit Konstanten von Neck *et al.* und Guillaumont *et al.* [NK01; Gui03]. Alle gemessenen Redoxpotentiale befinden sich eindeutig im Stabilitätsfeld von Pu(IV).

4.1.2 $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$

Die Löslichkeitsproben wurden im Abstand von mehreren Wochen regelmäßig analysiert. Die Messwerte waren nach ca. sechs Wochen konstant. Für alle Proben wurde das Redoxpotential E_H mit einer Pt-Kombinationselektrode bestimmt. Abbildung 4.6 zeigt das Pourbaixdiagramm für Plutonium mit den experimentell bestimmten Redoxpotentialen. Alle Proben befinden sich im Stabilitätsfeld von Pu(IV). In Einklang hiermit sind die Ergebnisse der für einige Proben durchgeführten Flüssig-Flüssig-Extraktion, welche bestätigte, dass das gelöste Pu überwiegend in der Oxidationsstufe +IV vorliegt. Deshalb wird davon ausgegangen, dass Plutonium in allen Proben als Pu(IV) vorliegt.

Abbildung 4.7 zeigt die in dieser Studie experimentell ermittelten Löslichkeitsdaten in Anwesenheit von Carbonat bei drei unterschiedlichen Ionenstärken (pH_m vs. $\log [\text{Np}]$). Die offenen Symbole repräsentieren die Werte bei niedriger Gesamtcarbonatkonzentration ($[\text{C}]_{\text{tot}} = 0,04 \text{ mol kg}^{-1}$), die geschlossenen Symbole bei hoher Gesamtcarbonatkonzentration ($[\text{C}]_{\text{tot}} = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anwesenheit von Carbonat im untersuchten pH_m -Bereich (9 bis 12) eine Erhöhung der

Löslichkeit verursacht. Beispielsweise liegt die Löslichkeit bei pH_m 9 in Abwesenheit von Carbonat bei $\log [\text{Pu(IV)}] = -9,9 \pm 1,0$ in Anwesenheit von Carbonat zwischen -8 ($0,5 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaCl}$; $0,04 \text{ mol kg}^{-1} [\text{C}]_{\text{tot}}$) und $-5,5$ ($5,6 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaCl}$; $0,10 \text{ mol kg}^{-1} [\text{C}]_{\text{tot}}$). Deutlich ist zu sehen, dass bei gleicher Ionenstärke die Löslichkeit mit steigender Carbonatkonzentration steigt. Bei der höchsten untersuchten NaCl-Konzentration ($I_m = 5,6 \text{ mol kg}^{-1}$) sind die experimentellen Pu-Konzentrationen in Experimenten mit hoher und niedriger Carbonatkonzentration sehr ähnlich. Im Gegensatz zu carbonatfreien Lösungen hängt die Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in Anwesenheit von Carbonat auch über pH_m 7 systematisch vom pH_m -Wert ab. Im untersuchten Bereich ist die Löslichkeit bei ca. pH_m 9 bis 9,5 am höchsten. Die Konzentration an gelöstem Plutonium nimmt für $\text{pH}_m > 9,5$ wieder ab und erreicht bei pH_m 12 schließlich das Niveau von carbonatfreien Lösungen. Der Kurvenverlauf lässt sich, wie bereits für Neptunium ausgeführt, einerseits durch die Bildung leicht löslicher Pu-Carbonatkomplexe im leicht alkalischen pH_m -Bereich und andererseits durch die Konkurrenz dieser mit den bei höherem pH_m -Wert dominierenden Pu-Hydroxokomplexen erklären. Die Abhängigkeit der Carbonat bzw. der Hydroxidkonzentration ist exemplarisch für $[\text{C}]_{\text{tot}} = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ in Abbildung 4.4 gezeigt. Zum Vergleich sind hier die Modelle mit der niedrigsten und der höchsten NaCl-Konzentration ($0,51 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$) gezeigt. Bei pH_m -Werten größer 13 entspricht, wie für Neptunium, die dominierende Spezies dem Pu-Tetrahydroxokomplex (140).

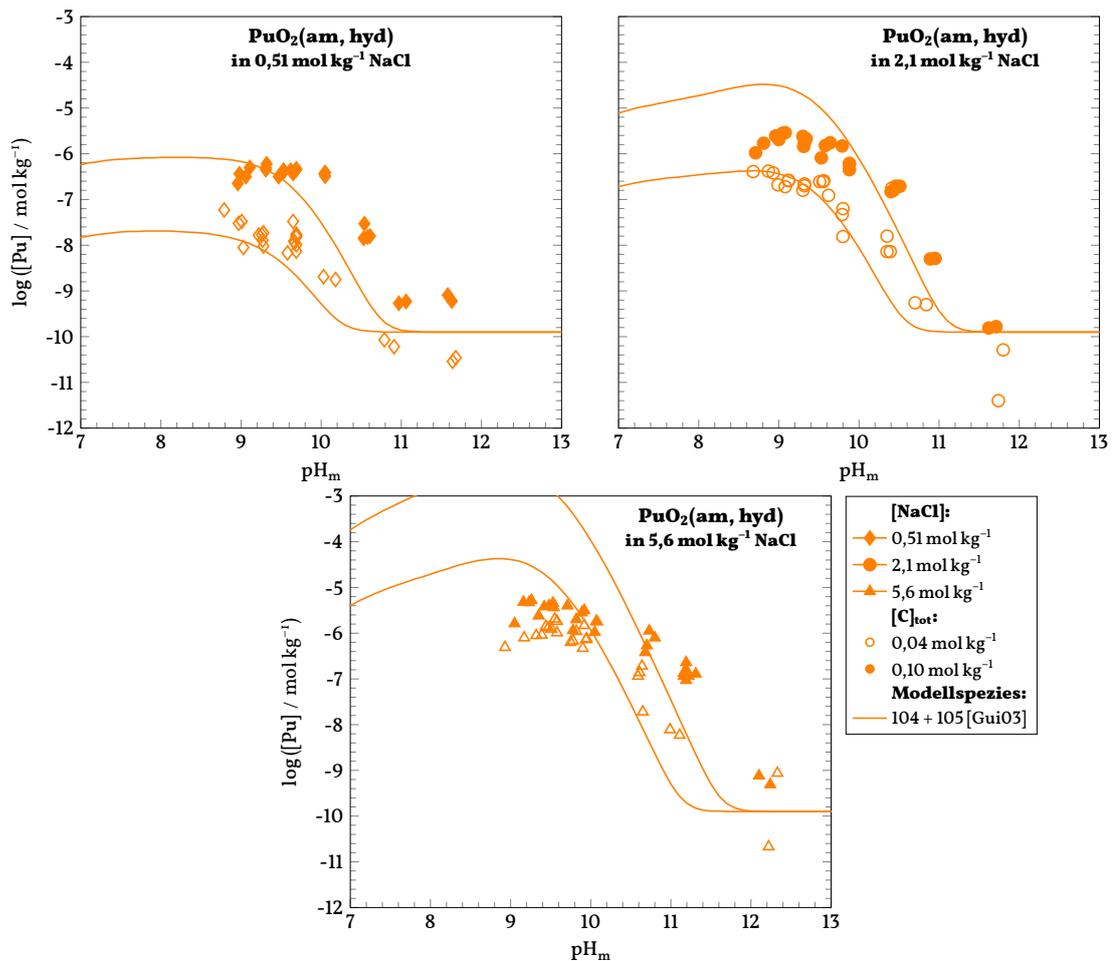


Abbildung 4.7: Experimentelle Daten der Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ inklusive eines thermodynamischen SIT-Modells der Ionenstärken $0,51 \text{ mol kg}^{-1}$, $2,1 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ in Anwesenheit von $0,04 \text{ mol kg}^{-1}$ und $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ Gesamtcarbonat gerechnet mit Konstanten aus der NEA-TDB [Gui03].

4.2 Thermodynamische Auswertung

4.2.1 NpO₂(am,hyd)

Ziel ist es nun, die chemische Speziation von Np(IV) in carbonathaltiger Lösung aufzuklären und ein thermodynamisches Modell zu entwickeln. Prinzipiell steht die Carbonatkomplexierung mit der Hydrolyse in Konkurrenz. Deshalb sind sowohl binäre Carbonato- bzw. Hydroxokomplexe der Form $[\text{Np}(\text{CO}_3)_r]^{4-2r}$ bzw. $\text{Np}(\text{OH})_q$, als auch ternäre Hydroxocarbonatkomplexe der Form $[\text{Np}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r}$ zu betrachten. Die genannten Komplexe werden nach folgendem chemischen Gleichgewicht gebildet:



Der allgemeine Komplex $[\text{Np}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r}$ wird im Folgenden vereinfacht als lqr -Komplex bezeichnet. Gemäß Gleichung (4.2) ist die Neptuniumkonzentration in Lösungen mit konstanter Ionenstärke (d. h. alle Aktivitätskoeffizienten der beteiligten gelösten Spezies sind konstant) und gleichem pH_m -Wert (d. h. bei gleicher Hydroxidkonzentration) proportional zur Carbonatkonzentration. Die Abhängigkeit wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta \log [lqr] \propto r \cdot \Delta \log [\text{CO}_3^{2-}] \quad (4.3)$$

Bei den verwendeten Carbonatkonzentrationen ($[\text{CO}_3^{2-}]_1 = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$; $[\text{CO}_3^{2-}]_2 = 0,04 \text{ mol kg}^{-1}$) entspricht $\Delta \log [\text{CO}_3^{2-}] \approx 0,4$. Daraus ergibt sich, dass bei gleichem pH_m -Wert und gleicher Ionenstärke die Differenz $\Delta \log [lqr]$ das r -fache von 0,4 beträgt. Aus den experimentellen Daten für die Serien mit konstanter Ionenstärke kann so die Anzahl der Carbonatliganden im Komplex r bestimmt werden. Dazu wurde die Differenz der Löslichkeitsdaten im pH_m -Bereich zwischen 9 und 10,2 einzeln für jede Ionenstärke bestimmt und dann gemittelt. Die Ergebnisse dieser Bestimmung sind in Tabelle 4.1 zu sehen.

Der Mittelwert der Differenzen aus den drei Ionenstärken beträgt 1,4. Nach Gleichung (4.3) deutet dies auf entweder 3 oder 4 Carbonatliganden im dominierenden Np-Komplex hin.

Um weitere Informationen über die potentiell dominierenden Np-Komplexe zu erhalten, ist eine Betrachtung der Löslichkeitsabhängigkeit von der Ionenstärke sinnvoll. Je größer die Ladung des dominierenden Komplexes, desto größer ist erwartungsgemäß auch die Abhängigkeit von der Ionenstärke, da hochgeladene Komplexe in Lösungen höherer Ionenstärke stärker mit den Ionen des Hintergrundelektrolyts (NaCl) wechselwirken als weniger hochgeladene Komplexe. Die starke Abhängigkeit der Löslichkeit von der Ionenstärke deutet demnach auf einen hochgeladenen Komplex hin.

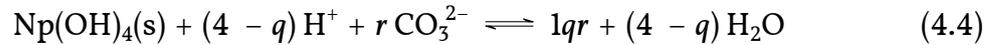
Ionenstärke mol kg^{-1}	Mittelwert $\log [lqr]$		$\Delta \log [lqr]$
	$[\text{CO}_3^{2-}]_1$	$[\text{CO}_3^{2-}]_2$	
0,10	-5,99	-7,54	1,55
2,1	-5,60	-7,03	1,43
5,6	-5,24	-6,44	1,20
Mittelwert gesamt			1,40

$[\text{CO}_3^{2-}]_1 \approx 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ $[\text{CO}_3^{2-}]_2 \approx 0,04 \text{ mol kg}^{-1}$

Tabelle 4.1: Übersicht über die gemessenen Differenzen der dekadisch logarithmischen Neptuniumkonzentrationen als Funktion der Carbonatkonzentration für mehrere Ionenstärken.

Im Weiteren wurde versucht ein SIT-Modell zu entwickeln, welches die verschiedenen in Frage kommenden Komplexe einzeln beschreibt und an die in dieser Studie erhaltenen experimentellen Daten bestmöglich angepasst werden kann. Hierzu muss zuerst der Zusammenhang zwischen der thermodynamischen und der konditionellen Gleichgewichtskonstanten aus dem Bildungsgleichgewicht hergeleitet werden.

Das Bildungsgleichgewicht der möglichen Komplexe wird durch Gleichung (4.4) beschrieben. Dabei wird der Komplex $[\text{Np}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r}$ vereinfacht als lqr dargestellt.



Leitet man aus Gleichung (4.4) die konditionelle Gleichgewichtskonstante ab, erhält man:

$$\log {}^*K'_{s,lqr} = \log [lqr] - (4 - q) \cdot \log [\text{H}^+] - r \cdot \log [\text{CO}_3^{2-}] \quad (4.5)$$

Hierbei werden die Konzentrationen der aquatischen Spezies durch eckige Klammern dargestellt. Für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante ergibt sich entsprechend:

$$\log {}^*K_{s,lqr}^\circ = \log \{lqr\} + (4 - q) \cdot \log a_w - (4 - q) \cdot \log \{\text{H}^+\} - r \cdot \log \{\text{CO}_3^{2-}\} \quad (4.6)$$

Hierbei werden die Aktivitäten der aquatischen Spezies durch geschweifte Klammern dargestellt und die Aktivität des Wassers als a_w bezeichnet. Die Aktivitäten können als Produkt aus der Konzentration und dem entsprechenden Aktivitätskoeffizienten betrachtet werden, daraus ergibt sich:

$$\log {}^*K_{s,lqr}^\circ = \log [lqr] + \log \gamma_{lqr} + (4 - q) \cdot \log a_w - (4 - q) \cdot \log [\text{H}^+] - (4 - q) \cdot \log \gamma_{\text{H}^+} - r \cdot \log [\text{CO}_3^{2-}] - r \cdot \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4.7)$$

Tabelle 4.2: Übersicht der verwendeten SIT-Wechselwirkungsparameter aus [Gui03]

$\epsilon(j,k)$	Na ⁺	H ⁺
OH ⁻	0,04	
Cl ⁻	0,03	0,12
CO ₃ ²⁻	-0,08	
HCO ₃ ⁻	0,00	

Tabelle 4.3: Wasseraktivitäten in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration aus [Gui03]

NaCl mol L ⁻¹	a _w	log a _w
0,10	0,9966	-0,0015
0,50	0,9833	-0,0073
2,0	0,9284	-0,0323
4,0	0,8352	-0,0782
5,0	0,7782	-0,1089

Setzt man Gleichung (4.5) in Gleichung (4.7) ein, erhält man:

$$\log {}^*K_{s,lqr}^{\circ} = \log {}^*K'_{s,lqr} + \log \gamma_{lqr} + (4 - q) \cdot \log a_w - (4 - q) \cdot \log \gamma_{H^+} - r \cdot \log \gamma_{CO_3^{2-}} \quad (4.8)$$

Stellt man die Gleichung nach $\log {}^*K'_{s,lqr}$ um und vereinfacht, erhält man:

$$\begin{aligned} \log {}^*K'_{s,lqr} &= \log {}^*K_{s,lqr}^{\circ} - \log \gamma_{lqr} - (4 - q) \cdot \log a_w + (4 - q) \cdot \log \gamma_{H^+} + r \cdot \log \gamma_{CO_3^{2-}} \\ &= \log {}^*K_{s,lqr}^{\circ} - \log \gamma_{lqr} - (4 - q) \cdot (\log a_w - \log \gamma_{H^+}) + r \cdot \log \gamma_{CO_3^{2-}} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wurde Gleichung (1.20) mit den in Tabelle 4.2 gezeigten SIT-Wechselwirkungsparametern [Gui03] verwendet. Die Werte für die Wasseraktivität [Gui03] für die verschiedenen NaCl-Konzentration sind in Tabelle 4.3 gezeigt.

Löst man Gleichung (4.5) nach $\log [lqr]$ auf und ersetzt $-\log [H^+]$ durch den pH_m -Wert erhält man eine Gleichung, mit der die Konzentration der Neptuniumspezies bei unterschiedlichen pH_m -Werten und Carbonatkonzentrationen berechnet werden kann:

$$\log [lqr] = \log {}^*K'_{s,lqr} - (4 - q) \cdot pH_m + r \cdot \log [CO_3^{2-}] \quad (4.10)$$

Zusammen mit Gleichung (4.7) kann mit dieser Gleichung die Konzentration des Komplexes lqr bei unterschiedlichen Ionenstärken berechnet werden.

Anzahl der CO_3^{2-} -Liganden	(105)					
	(104)	(114)	(124)			
	(103)	(113)	(123)	(133)		
	(102)	(112)	(122)	(132)	(142)	
	(101)	(111)	(121)	(131)	(141)	
	An^{4+}	(110)	(120)	(130)	(140)	
	Anzahl der OH^- -Liganden					

mögliche mononukleare Komplexe
 $(1rq) = \text{Np}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r^{4-q-2r}$
 binäre Hydroxokomplexe
 binäre Carbonatkomplexe
 ternäre Komplexe

Abbildung 4.8: Übersicht über die möglichen mononuklearen Komplexe in Anwesenheit von Hydroxid und Carbonat. Dabei wird eine maximale Koordinationszahl von 10 angenommen. Es konnte gezeigt werden, dass die experimentellen Daten am besten durch einen Komplex mit 3 oder 4 Carbonatliganden beschrieben werden. Die entsprechenden Komplexe sind schwarz eingerahmt.

Dieses allgemeine Modell kann dann anschließend durch schrittweise Variation bzw. Best-Fitting der Variablen an die experimentellen Daten angepasst werden. Bei diesen zu optimierenden Variablen handelt es sich um die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $^*K_{s,1qr}^\circ$ und den SIT-Wechselwirkungskoeffizient $\varepsilon(1qr, \text{Na})$.

Die möglichen mononuklearen Komplexe sind in 4.8 gezeigt. In der Literatur sind für tetravalente Actiniden Koordinationszahlen von 8 bis maximal 10 beschrieben. Deshalb werden im Folgenden nur Komplexe mit Koordinationszahlen ≤ 10 berücksichtigt. Da Carbonat ein zweizähniger Ligand ist, kann der Komplex maximal 5 Carbonatliganden enthalten. Von den binären Hydroxokomplexen ist bei pH_m -Werten über 7 nur der 140-Komplex relevant. Dies ist in Einklang mit dem aktuellen Kenntnisstand [Gui03] und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit zur Löslichkeit der vierwertigen Actiniden in Abwesenheit von Carbonat bestätigt (siehe Kapitel 3). Deshalb wird als einziger binärer Hydroxokomplex in dieser Studie der Komplex 140 betrachtet. Dieser besitzt, wie ebenfalls in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt, eine sehr niedrige Löslichkeit im Bereich von $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$. Im pH_m -Bereich 9,5 bis 11 zeigen die Proben in Anwesenheit von Carbonat durchgängig eine deutlich höhere Löslichkeit. Jedoch entspricht die Löslichkeit für $\text{pH}_m > 11,5$ dem für die reine Hydrolyse erwarteten Wert. Als Basis für alle folgenden Modellierungen wird die in dieser Studie ermittelte Löslichkeitskonstante für den 140-Komplex benutzt ($\log K_{s,140}^\circ = -10,2 \pm 0,7$).

In der Literatur sind nur wenige Studien zur Carbonatkomplexierung von Np(IV) publiziert worden. In einem ersten Schritt wurden die in dieser Studie erhaltenen experimentellen Daten mit den Spezies und Stabilitätskonstanten aus der Literatur verglichen. Dabei wurden auch die Spezies mit mehr oder weniger als 3 bis 4 Carbonatliganden berücksichtigt. Das Modell für die postulierten Spezies wird anschließend mittels einem iterativen Verfahren gleichzeitig für alle drei gemessenen Ionenstärken an die experimentellen Daten angepasst. Dabei wird der Absolutwert der Abweichung der experimentellen Daten vom jeweiligen Modell minimiert indem sowohl die thermodynamische Löslichkeitskonstante als auch der entsprechende SIT-Parameter schrittweise variiert und optimiert werden. Als Startwerte bei dieser Optimierung wurden die Werte für die Löslichkeitskonstante und den SIT-Parameter aus der NEA-TDB bzw. von Neck *et al.* [Gui03; NK01] verwendet.

Tabelle 4.4 fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Für alle betrachteten Komplexe sind die Literaturdaten (sofern vorhanden) und die Ergebnisse nach Optimierung des jeweiligen Modells für $\log {}^*K_{s,lqr}^{\circ}$ und $\varepsilon(1qr, Na^+)$ gezeigt. Des Weiteren ist die minimierte Summe der Abstände aller Datenpunkte zum Modell gezeigt.

Der Komplex dessen Modell die experimentellen Daten am besten beschreibt muss folgende Kriterien erfüllen:

- Ionenstärkeabhängigkeit wird gut beschrieben.
- Abhängigkeit von der Carbonatkonzentration wird gut beschrieben.
- SIT-Koeffizient muss realistisch sein, das bedeutet keine starke Abweichung von den in der Literatur vorhergesagten Werten.
- Die Kurvenform des Modells muss zu den experimentellen Daten passen.
- Die Summe der Abstände aller Datenpunkte zum Modell muss möglichst klein sein.

Der Komplex der alle Kriterien am besten erfüllt, ist der ternäre Komplex 123, also $[Np(OH)_2(CO_3)_3]^{4-}$. Das mit diesem Komplex angepasste Modell hat die geringste Summe der Abweichungen zu den experimentellen Daten und sowohl die Ionenstärkeabhängigkeit, als auch die Carbonatabhängigkeit werden damit gut beschrieben. Die Kurvenform passt zu den experimentellen Daten. Des Weiteren entspricht es der obigen Schätzung, dass der Komplex 3 bis 4 Carbonatliganden enthalten muss. Diese Gründe sprechen dafür, dass der 123-Komplex im betrachteten pH_m -Bereich die dominierende Spezies sein muss. Berücksichtigt man den bei pH_m -Werten > 11 relevant werdenden 140-Komplex, gelingt eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten.

Zur genauen Bestimmung der thermodynamischen Konstanten für den 123-Komplex wurde aus den experimentellen Daten für jede Ionenstärke einzeln die experimentellen konditionellen Konstanten $\log {}^*K'_{s,123}$ bestimmt indem das Modell an die

Tabelle 4.4: Übersicht über die Löslichkeitskonstanten und SIT-Koeffizienten aus der Literatur und die entsprechenden Werte die durch „best fit“ erhalten wurden inklusive der Abweichungssumme von den experimentellen Daten für die Spezies $[\text{Np}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r}$.

Spezies	Literatur		Best Fit		Abweichungssumme
	$\log^* K_{s,lqr}^0$	$\varepsilon(lqr, \text{Na}^+)$	$\log^* K_{s,lqr}^0$	$\varepsilon(lqr, \text{Na}^+)$	
102	—	0,00	-20,14 3b	-0,43	77,02
103	—	-0,10	-18,25 3b	-0,35	52,05
104	-17,79 *	-0,20	-17,94 1a	-0,20	47,38
105	-18,86 *	-0,30	-19,08 1a	-0,27	42,69
112	—	-0,05	-15,70 3b	-0,51	38,63
113	—	-0,15	-14,81 3b, 4	-0,48	28,59
114	—	-0,25	-15,27 1a	-0,25	21,99
122	—	-0,10	-12,18 3b, 4	-0,34	20,48
123	—	-0,20	-12,16	-0,26	20,43
124	—	-0,30	-13,56 3a, 4	-0,02	31,06
132	—	-0,15	-9,58 1b, 2b, 4	-0,23	49,63
133	—	-0,25	-11,08 4	-0,24	58,46
141	—	-0,10	-8,06 1b, 2b, 3b, 4	-0,26	89,96
142	—	-0,20	-8,6 3b	-0,30	91,94
1a	Ionenstärkeabhängigkeit überschätzt		3a	SIT-Koeffizient unrealistisch hoch	
1b	Ionenstärkeabhängigkeit unterschätzt		3b	SIT-Koeffizient unrealistisch niedrig	
2a	Carbonatabhängigkeit überschätzt		4	Kurvenform passt nicht	
2b	Carbonatabhängigkeit unterschätzt		*	[Gui03]	

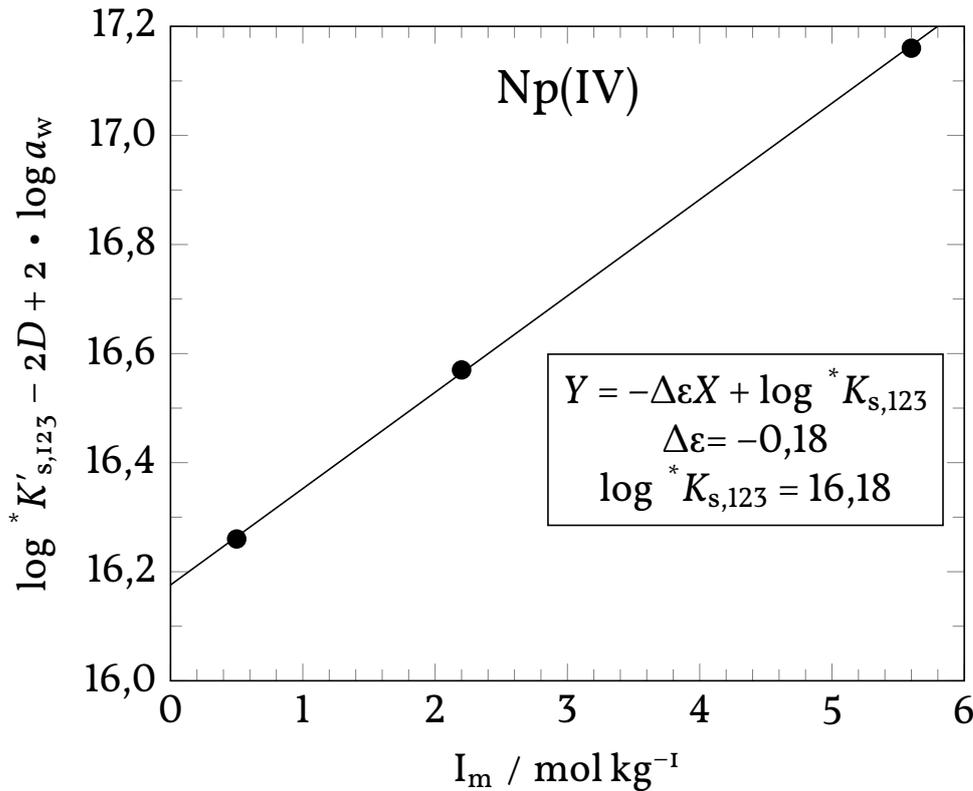
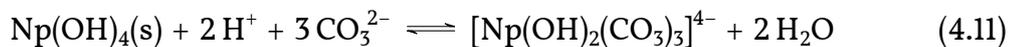


Abbildung 4.9: SIT-Plot zur Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und des SIT-Parameters der Spezies 123 für Np(IV).

Messdaten angepasst wurde. Dabei wurden die Werte um den Beitrag des Komplexes 140 reduziert und die Daten, welche allein durch den Komplex 140 beschrieben werden ($\text{pH}_m > 11$), nicht zur Ableitung von $\log {}^*K'_{s,123}$ berücksichtigt. Anschließend wurde, wie in Abschnitt 1.3.2 exemplarisch dargestellt, die erhaltenen konditionellen Konstanten gegen die Ionenstärke aufgetragen und mittels eines SIT-Plots (Abbildung 4.9) auf $I_m = 0$ extrapoliert. Das genaue Vorgehen wird im Folgenden beschrieben.

Die Bildung des dominanten 123-Komplex aus der löslichkeitsbestimmenden Festphase kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Leitet man daraus die Gleichung für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante ab, erhält man:

$$\log {}^*K_{s,123}^{\circ} = \log {}^*K'_{s,123} + \log \gamma_{123} - 3 \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - 2 \log \gamma_{\text{H}^+} + 2 \log a_w \quad (4.12)$$

Tabelle 4.5: Konditionelle Löslichkeitskonstanten für den 123-Komplex von Np(IV) bei unterschiedlichen Ionenstärken.

I_m	D	$\log a_w$	$\log {}^*K'_{s,123}$
0,50	0,1747	-0,0073	16,26
2,20	0,2341	-0,0323	16,57
5,60	0,2647	-0,1089	17,16

Setzt man Gleichung (1.20) für die $\log \gamma$ Werte ein und ersetzt, wie für einfach geladene binäre Salze als Hauptkomponente möglich, die Molalität m durch die Ionenstärke I_m , erhält man nach Umformung Gleichung (4.13). Dabei ist D der Debye-Hückel-Faktor.

$$\log {}^*K'_{s,123} - 2D + 2 \log a_w = -\Delta\varepsilon \cdot I_m + \log {}^*K^\circ_{s,123} \quad (4.13)$$

Dabei gilt:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(123, \text{Na}^+) - 3 \cdot \varepsilon(\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+) - 2 \cdot \varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) \quad (4.14)$$

Gleichung (4.13) kann als Geradengleichung ($y = mx + c$) aufgefasst werden, wobei $\log {}^*K^\circ_{s,123}$ der Y-Achsenabschnitt und $-\Delta\varepsilon$ die Steigung der Geraden ist. Trägt man dann für die einzelnen experimentellen Serien die jeweilige Ionenstärke I_m gegen die entsprechenden Werte für $\log {}^*K'_{s,123} - 2D + 2 \log a_w$ auf, kann dadurch ${}^*K^\circ_{s,123}$ und $\varepsilon(123, \text{Na}^+)$ bestimmt werden. Die konditionellen Löslichkeitskonstanten $\log {}^*K'_{s,123}$, die verwendeten Debye-Hückel-Faktoren D und die verwendeten $\log a_w$ -Werte sind in Tabelle 4.5 gezeigt.

Die Extrapolation auf $I_m = 0$ ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Sie ergab für die thermodynamische Löslichkeitskonstante $\log K^\circ_{s,123} = -11,82 \pm 0,37$ ($\log {}^*K^\circ_{s,123} = 16,18 \pm 0,37$) und für die Differenz der SIT-Parameter $\Delta\varepsilon = -0,18$. Nach Gleichung (4.14) kann mit den SIT-Parametern $\varepsilon(\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+) = -0,08$ und $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = 0,12$ [Lem01] der SIT-Wechselwirkungskoeffizienten $\varepsilon(123, \text{Na}^+) = -0,18$ bestimmt werden. Um die Standardabweichung der Löslichkeitskonstanten zu ermitteln, wurde das Modell einzeln an die experimentellen Daten für jede Ionenstärke und jede Carbonatkonzentration angefügt. Die Standardabweichung der einzelnen thermodynamischen Löslichkeitskonstanten wurde dann als 2σ angegeben. Das mit diesen Konstanten entwickelte Modell ist in Abbildung 4.10 gezeigt.

4.2.2 PuO_2 (am,hyd)

Für die in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Löslichkeitsexperimente mit PuO_2 (am,hyd) war es ebenfalls das Ziel die chemische Speziation des vierwertigen Pu in carbonathaltiger Lösung aufzuklären und ein thermodynamisches Modell zu entwickeln. Für Pu(IV) gelten die analogen Gleichgewichte wie in Abschnitt 4.2.1 für Np(IV) be-

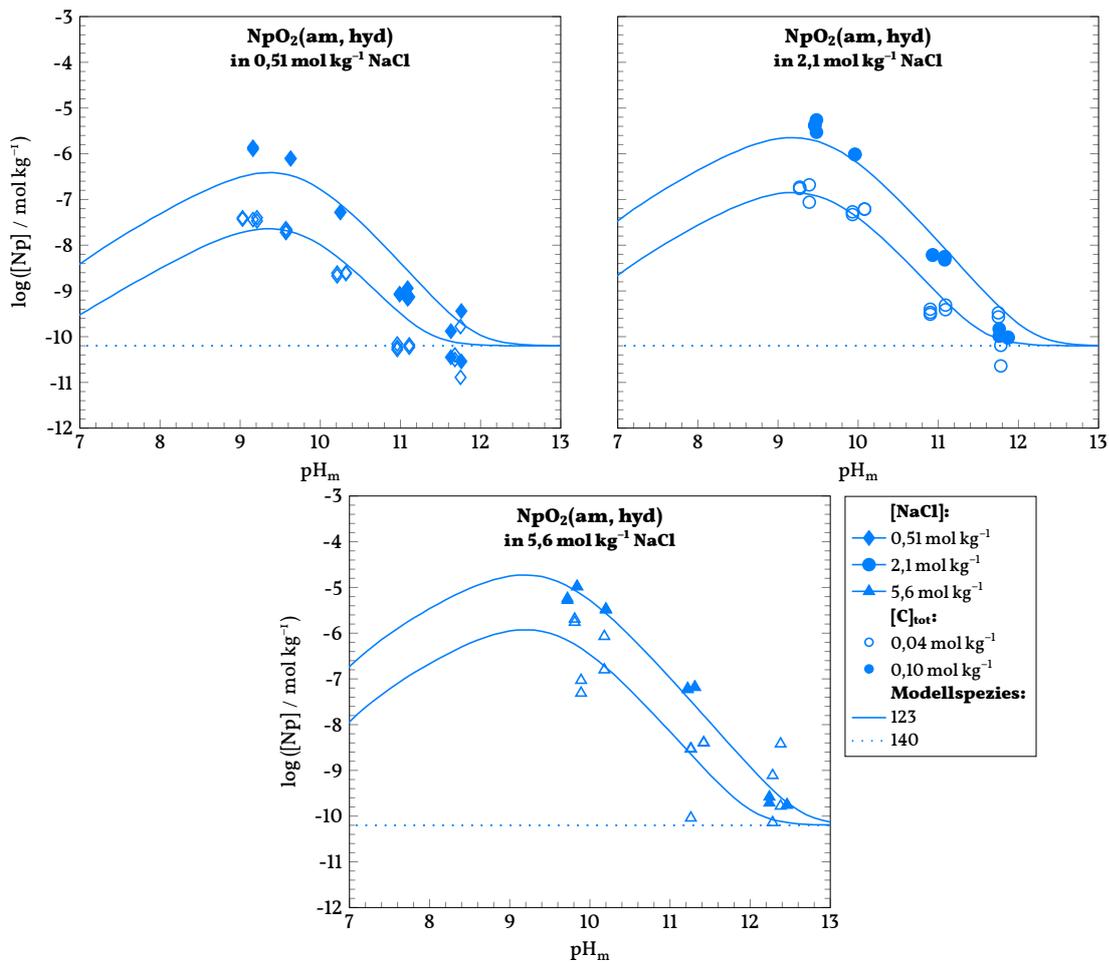


Abbildung 4.10: Die Grafik zeigt die experimentellen Löslichkeitsdaten für tetravalentes Neptunium in carbonathaltiger Lösung und das daraus entwickelte SIT-Modell für den dominanten Komplex 123. Als Basis dient die im vorherigen Kapitel abgeleitete Löslichkeitskonstante für den neutralen binären Hydroxokomplex 140.

Tabelle 4.6: Übersicht über die gemessenen Differenzen der dekadisch logarithmischen Plutoniumkonzentrationen zwischen unterschiedlichen Carbonatkonzentrationen für mehrere Ionenstärken.

Ionenstärke mol kg^{-1}	Mittelwert $\log [lqr]$		$\Delta \log [lqr]$
	$[\text{CO}_3^{2-}]_1$	$[\text{CO}_3^{2-}]_2$	
0,10	-6,40	-7,90	1,49
2,1	-5,84	-6,76	0,92
5,6	-5,56	-6,02	0,46
Mittelwert gesamt			0,96

$[\text{CO}_3^{2-}]_1 \approx 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ $[\text{CO}_3^{2-}]_2 \approx 0,04 \text{ mol kg}^{-1}$

schrieben. Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Struktur von Np(IV) und Pu(IV) ist zu erwarten, dass die Werte für die Stabilitätskonstanten voneinander abweichen. Betrachtet werden sowohl binäre Carbonato- bzw. Hydroxokomplexe der Form $\text{Pu}(\text{CO}_3)_r$ bzw. $\text{Pu}(\text{OH})_q$, als auch ternäre Hydroxocarbonatkomplexe der Form $[\text{Pu}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r}$.

Alle diese Komplexe werden nach folgender chemischen Gleichung gebildet:



Und können mit dieser konditionellen Stabilitätskonstanten beschrieben werden:

$$\log K'_{lqr} = \log [\text{Pu}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r} - \log [\text{Pu}^{4+}] - q \cdot \log [\text{OH}^-] - r \cdot \log [\text{CO}_3^{2-}] \quad (4.16)$$

Die Ableitung der dominierenden Plutoniumspezies wurde, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, analog der Vorgehensweise für Np(IV) durchgeführt.

Da für die Plutoniumexperimente die gleichen Carbonatkonzentrationen ($[\text{CO}_3^{2-}]_1 = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ und $[\text{CO}_3^{2-}]_2 = 0,04 \text{ mol kg}^{-1}$) verwendet wurden, ergibt sich auch hier für $\Delta \log [\text{CO}_3^{2-}]$ ein Wert von ungefähr 0,4. Um die Anzahl der Carbonatliganden abzuschätzen, wurden analog dem Np die Differenzen der Löslichkeitskurven im pH_m -Bereich zwischen 9 und 10,2 einzeln für jede Ionenstärke bestimmt und dann gemittelt. Die Ergebnisse dieser Bestimmung sind in Tabelle 4.6 zu sehen.

Der Mittelwert der Differenzen aus den drei Ionenstärken beträgt 0,96. Nach Gleichung (4.3) deutet dies entweder auf 2 oder 3 Carbonatliganden im dominierenden Komplex hin.

Die beobachtete starke Abhängigkeit der Löslichkeit von der Ionenstärke deutet, wie für Neptunium beschrieben, auf einen hochgeladenen Komplex hin.

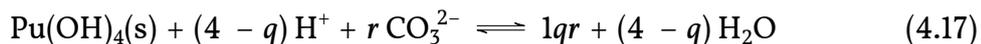
Im Weiteren wurde, wie bereits im vorigen Abschnitt für Neptunium beschrieben, ein analoges SIT-Modell entwickelt, welches die verschiedenen in Frage kommenden

Anzahl der CO ₃ ²⁻ -Liganden	(105)					mögliche mononukleare Komplexe $(1rq) = \text{Pu}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r^{4-q-2r}$ binäre Hydroxokomplexe binäre Carbonatkomplexe ternäre Komplexe
	(104)	(114)	(124)			
	(103)	(113)	(123)	(133)		
	(102)	(112)	(122)	(132)	(142)	
	(101)	(111)	(121)	(131)	(141)	
	An ⁴⁺	(110)	(120)	(130)	(140)	
	Anzahl der OH ⁻ -Liganden					

Abbildung 4.11: Übersicht über die möglichen mononuklearen Komplexe in Anwesenheit von Hydroxid und Carbonat. Dabei wird eine maximale Koordinationszahl von 10 angenommen. Es konnte gezeigt werden, dass die experimentellen Daten am besten durch einen Komplex mit 2 oder 3 Carbonatliganden beschrieben werden. Die entsprechenden Komplexe sind schwarz eingerahmt.

Komplexe einzeln beschreibt und an die in dieser Studie erhaltenen experimentellen Daten bestmöglich angepasst werden kann.

Das Bildungsgleichgewicht der möglichen Komplexe wird durch Gleichung (4.17) beschrieben. Dabei wird der Komplex $[\text{Pu}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r}$ vereinfacht als $1qr$ dargestellt.



Die möglichen mononuklearen Komplexe sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Wie für Neptunium wurden auch hier nur die Komplexe mit einer Koordinationszahl von maximal 10 berücksichtigt. Auch für Plutonium ist über pH 7 nur der 140-Komplex stabil und wird deshalb als einziger binärer Hydroxokomplex in dieser Studie berücksichtigt. Dieser besitzt, wie ebenfalls in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt, eine sehr niedrige Löslichkeit im Bereich von $10^{-10} \text{ mol kg}^{-1}$. Im pH_m -Bereich 9,5 bis 11 zeigen die Proben in Anwesenheit von Carbonat durchgängig eine deutlich höhere Löslichkeit. Bei $\text{pH}_m > 11,5$ entspricht die Löslichkeit jedoch dem für die reine Hydrolyse erwarteten Wert. Als Basis für alle folgenden Modellierungen wird die in dieser Studie ermittelte Löslichkeitskonstante für den 140 Komplex benutzt ($\log K_{s,140}^\circ = -9,9 \pm 1,0$).

Tabelle 4.7 fasst die erhaltenen Ergebnisse für tetravalentes Plutonium zusammen. Der dominierende Komplex muss die gleichen Kriterien erfüllen wie bereits für Neptunium beschrieben (Abschnitt 4.2.1).

Tabelle 4.7: Übersicht über die Löslichkeitskonstanten und SIT-Koeffizienten aus der Literatur und die entsprechenden Werte die durch „best fit“ erhalten wurden inklusive der Abweichungssumme von den experimentellen Daten für die Spezies $[\text{Pu}(\text{OH})_q(\text{CO}_3)_r]^{4-q-2r}$.

Spezies	Literatur		Best Fit		Abweichungssumme
	$\log {}^*K_{s,lqr}^0$	$\varepsilon(lqr, \text{Na}^+)$	$\log {}^*K_{s,lqr}^0$	$\varepsilon(lqr, \text{Na}^+)$	
102	—	0,00	-20,01	-0,15	164,83
			1b, 4		
103	—	-0,10	-18,33	-0,21	143,91
			1b, 3b, 4		
104	-19,00 *	-0,20	-18,30	-0,15	125,27
			1a, 2a, 4		
105	-20,35 *	-0,30	-19,43	0,06	119,85
			1a, 3a, 4		
112	—	-0,05	-15,83	-0,25	114,94
			1b, 3b		
113	—	-0,15	-14,87	-0,20	89,29
			1a, 4		
114	—	-0,25	-15,42	-0,09	76,01
			1a, 2a, 3a		
122	—	-0,10	-11,87	-0,24	61,46
			2b, 3b, 4		
123	—	-0,20	-11,83	-0,18	50,07
132	—	-0,15	-8,47	-0,21	83,55
			2a, 4		
133	—	-0,25	-5,51	-0,07	108,02
			3a, 4		
141	—	-0,10	-5,60	-0,25	154,46
			2a, 4		
142	—	-0,20	-5,51	-0,17	176,18
			4		
1a	Ionenstärkeabhängigkeit überschätzt		3a	SIT-Koeffizient unrealistisch hoch	
1b	Ionenstärkeabhängigkeit unterschätzt		3b	SIT-Koeffizient unrealistisch niedrig	
2a	Carbonatabhängigkeit überschätzt		4	Kurvenform passt nicht	
2b	Carbonatabhängigkeit unterschätzt		*	[Gui03]	

Tabelle 4.8: Konditionelle Löslichkeitskonstanten für den 123-Komplex von Pu(IV) bei unterschiedlichen Ionenstärken.

I_m	D	$\log a_w$	$\log {}^*K'_{s,123}$
0,50	0,1747	-0,0073	16,20
2,20	0,2341	-0,0323	16,54
5,60	0,2647	-0,1089	17,12

Der Komplex der alle Kriterien am besten erfüllt, ist analog zu Np(IV), der Komplex 123, also $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Das mit diesem Komplex angepasste Modell beschreibt die Ionenstärkeabhängigkeit und die Abhängigkeit von der Carbonatkonzentration gut, der SIT-Koeffizient ist realistisch, die Kurvenform passt zu den experimentellen Daten und er zeigt die geringste Summe der Abweichungen zu den experimentellen Daten. Des Weiteren entspricht es der obigen Schätzung, dass der Komplex 2 bis 3 Carbonatliganden enthalten muss. Aus diesen Gründen wird der 123-Komplex im betrachteten pH_m -Bereich als dominierende Spezies betrachtet. Berücksichtigt man den bei pH_m -Werten > 11 relevant werdenden 140-Komplex, gelingt eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten.

Zur genauen Bestimmung der thermodynamischen Konstanten für den 123-Komplex wurde genau wie für Neptunium (Abschnitt 4.2.1) aus den experimentellen Daten für jede Ionenstärke einzeln die experimentellen konditionellen Konstanten $\log {}^*K'_{s,123}$ (siehe Tabelle 4.8) bestimmt und mittels eines SIT-Plots (Abbildung 4.12) auf $I_m = 0$ extrapoliert. Dabei gilt Gleichung (4.13).

Die Extrapolation ergab für die thermodynamische Löslichkeitskonstante einen Wert von $\log K_{s,123}^\circ = -11,88 \pm 0,37$ ($\log {}^*K_{s,123}^\circ = 16,12 \pm 0,37$) und für die Differenz der SIT-Parameter $\Delta\varepsilon = -0,18$. Nach Gleichung (4.14) kann mit den SIT-Parametern $\varepsilon(\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+) = -0,08$ und $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = 0,12$ [Lem01] der SIT-Wechselwirkungskoeffizient $\varepsilon(123, \text{Na}^+) = -0,18$ bestimmt werden. Die Standardabweichung wurde wie für Neptunium beschrieben bestimmt. Das mit diesen Konstanten entwickelte Modell ist in Abbildung 4.13 gezeigt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

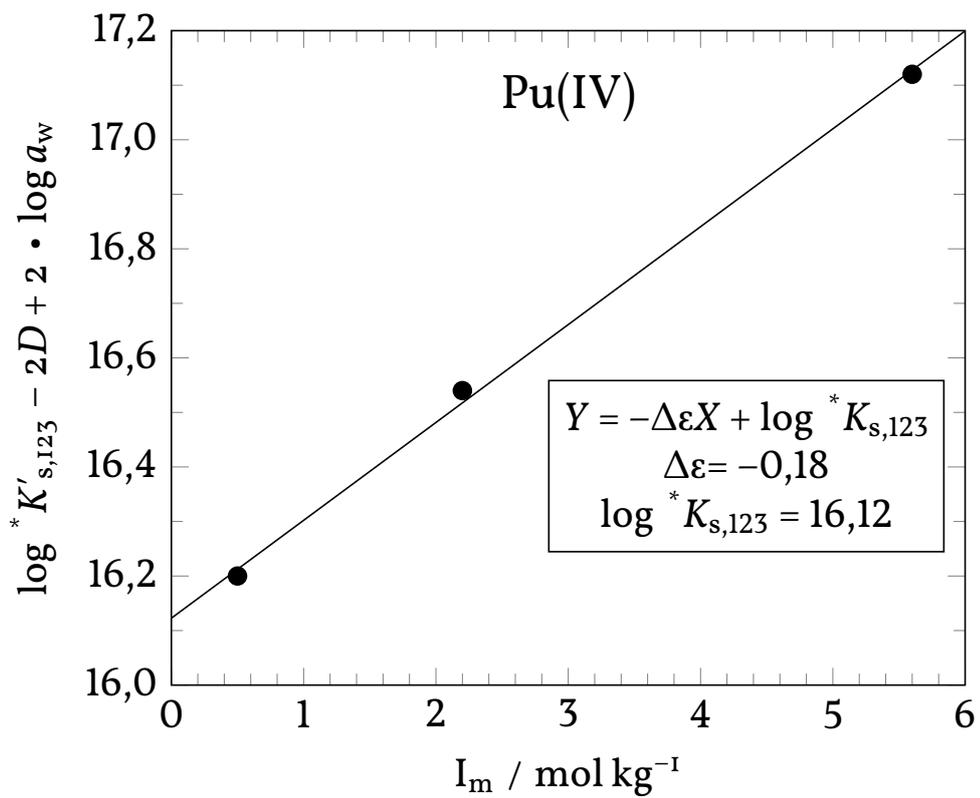


Abbildung 4.12: SIT-Plot zur Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und des SIT-Parameters der Spezies 123 für Pu(IV).

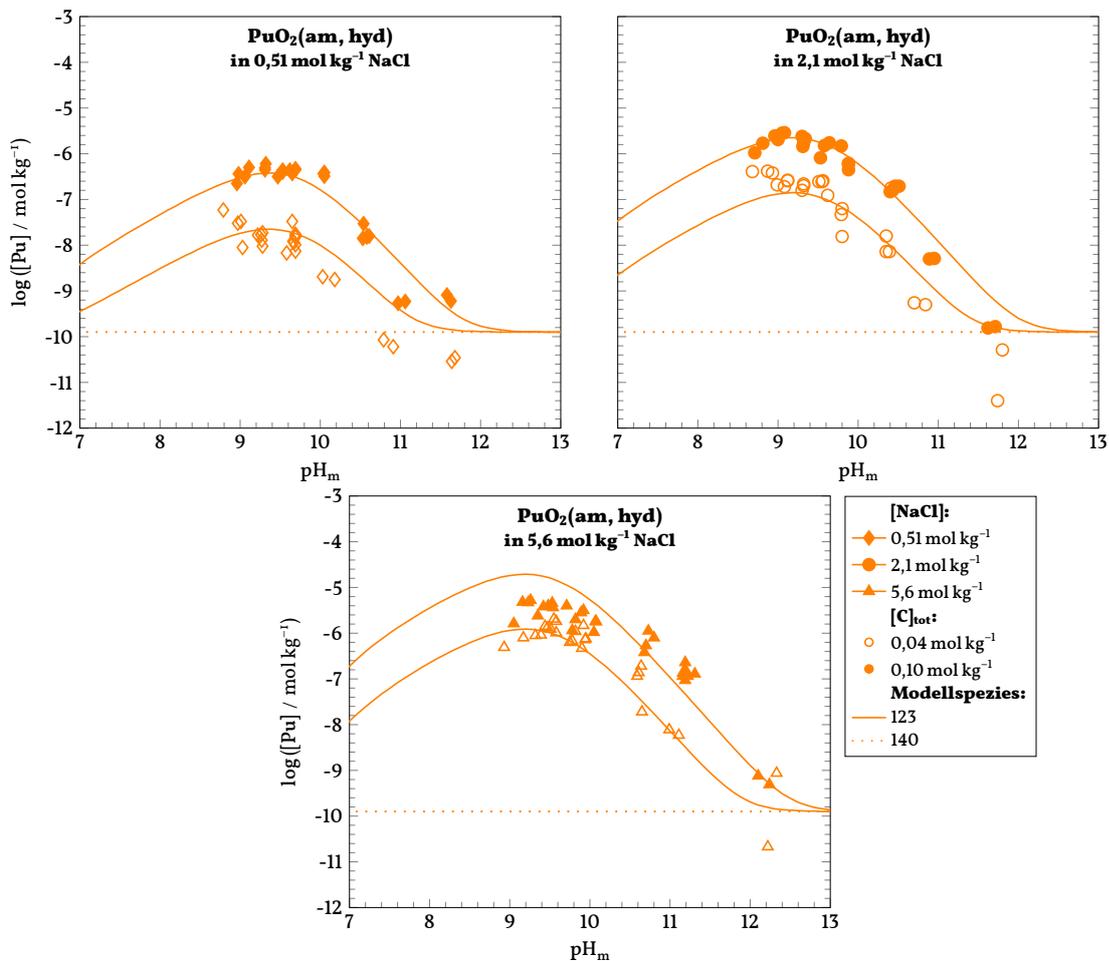


Abbildung 4.13: Die Grafik zeigt die experimentellen Löslichkeitsdaten für tetravalentes Plutonium in carbonathaltiger Lösung und das daraus entwickelte SIT-Modell für den dominierenden Komplex 123. Als Basis dient die im vorherigen Kapitel abgeleitete Löslichkeitskonstante für den neutralen binären Hydroxokomplex 140.

4.3 Diskussion der Konstanten und Schlussfolgerung

Die in der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelten Löslichkeitsdaten mit NpO_2 (am,hyd) und PuO_2 (am,hyd) in alkalischer 0,10 bis 5,6 mol kg^{-1} NaCl-Lösung und die daraus entwickelten chemischen Modelle zeigen eine deutlich erhöhte Np(IV)- und Pu(IV)-Löslichkeit in Anwesenheit von Carbonat im Vergleich zu carbonatfreien Lösungen. Vergleicht man die Ergebnisse mit den bisher publizierten Studien (Abschnitt 1.2.2) zeigt sich jedoch, dass dieser Effekt insgesamt geringer ausfällt. Es konnte gezeigt werden, dass die in den bisherigen Studien postulierten Speziationsmodelle, welche die reinen bzw. gemischten Carbonatkomplexe 104, 105, 114, 122, 132 und 141 als dominierende Np(IV)- bzw. Pu(IV)-Spezies vorsehen, keine befriedigende Beschreibung der experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit ermöglichen. Stattdessen wurde der Komplex $\text{An}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (123) als dominierende Spezies im pH_m -Bereich 9 bis 11 identifiziert. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die durch Carbonat bedingte Löslichkeitserhöhung im schwach alkalischen Bereich für $\text{pH}_m > 11$ nicht mehr relevant ist und die An(IV)-Löslichkeit hier vielmehr durch ein Gleichgewicht zwischen festem AnO_2 (am,hyd) und der vierten An(IV)-Hydrolysespezies (104) bestimmt wird. Für sehr hohe Carbonatkonzentrationen ($[\text{C}]_{\text{tot}} > 0,9 \text{ mol kg}^{-1}$) wurde von Rai *et al.* [Rai99b; Rai99a] durch XAS der Komplex $\text{An}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ nachgewiesen. Da in der vorliegenden Studie der Fokus auf recht geringen Carbonatkonzentrationen ($0,04 \text{ mol kg}^{-1}$ und $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$) lag, steht dies nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Rai *et al.* Bei höheren Carbonatkonzentrationen können andere Komplexe eine relevante Rolle spielen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Löslichkeitskonstanten von Neptunium und Plutonium ähnlich, jedoch nicht gleich sind. Die Unterschiede lassen sich durch Unterschiede in der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie erklären. Diese ist proportional zum Quotienten aus der effektiven Ladung z_{An} und dem Actinid-Sauerstoffabstand $d_{\text{An-O}}$. Aus diesem Grund kann man diesen Quotienten gegen die Löslichkeits- bzw. Stabilitätskonstanten auftragen und erhält dabei einen linearen Zusammenhang mit dem auch unbekannte Konstanten abgeschätzt werden können. Mit steigender Kernladungszahl steigt auch der Quotient $z_{\text{An}} / d_{\text{An-O}}$ in der Reihenfolge Th, U, Np und Pu. Abbildung 4.14 zeigt einige Beispiele sowie die erhaltenen Stabilitätskonstanten im Vergleich zu den Literaturwerten. Die in dieser Studie erhaltenen Stabilitätskonstanten für den 123-Komplex steigen mit steigendem Quotienten $z_{\text{An}} / d_{\text{An-O}}$. Der lineare Zusammenhang zwischen den Konstanten ist gut zu erkennen. Im Gegensatz dazu nehmen die Löslichkeitskonstanten für den unhydrolysierten Komplex 100 stärker ab, als die Stabilitätskonstanten für den 123-Komplex zunehmen. Dies bedeutet, dass die Löslichkeitskonstanten des 123-Komplexes für die Actinide Th(IV), U(IV), Np(IV) und Pu(IV), welche die Summe aus Löslichkeitsprodukt und Bildungskonstanten für den 123-Komplex sind, insgesamt leicht mit steigendem Quotienten $z_{\text{An}} / d_{\text{An-O}}$ abnehmen.

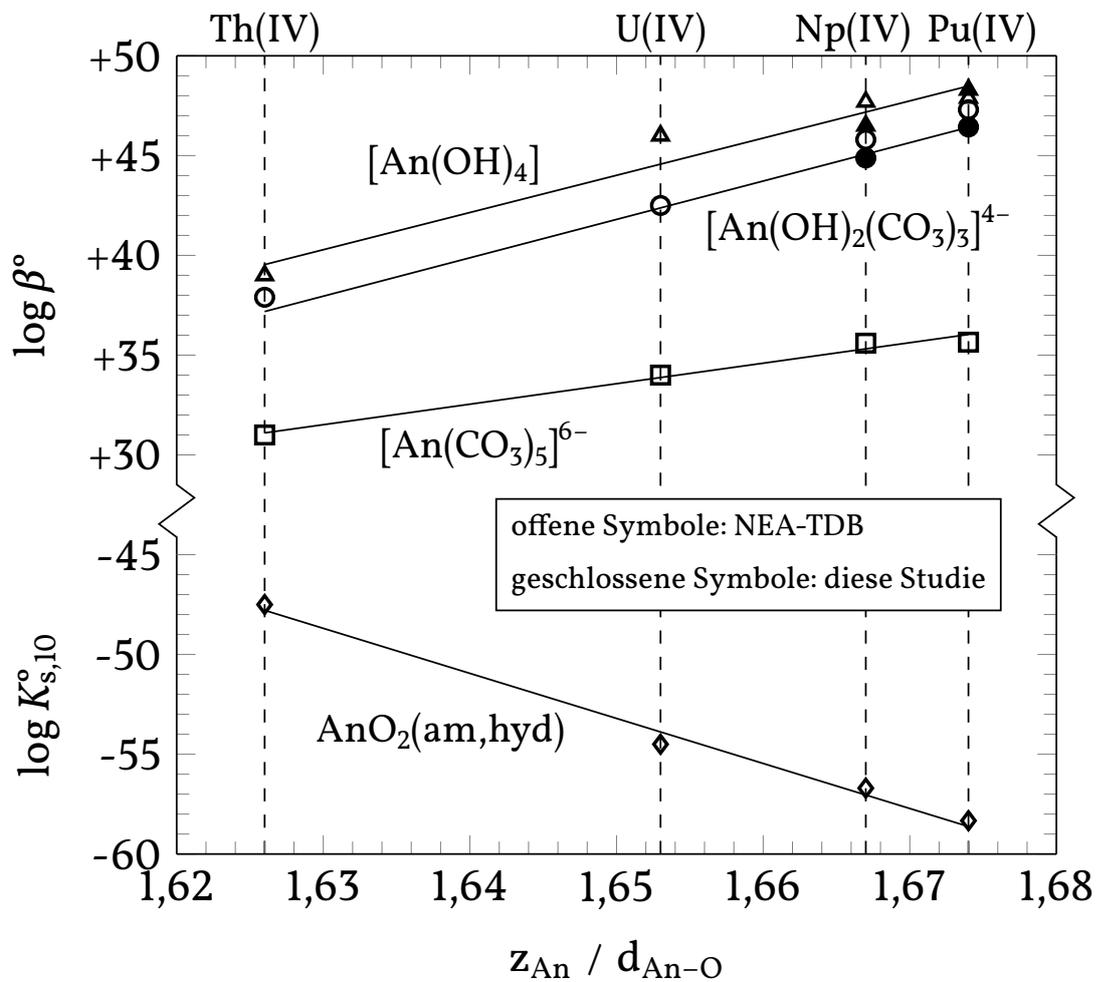


Abbildung 4.14: Trends unterschiedlicher Löslichkeits- bzw. Komplexbildungskonstanten der vierwertigen Actiniden Th, U, Np und Pu in Abhängigkeit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie, welche proportional zum Quotienten aus der effektiven Ladung z_{An} und dem Actinid-Sauerstoffabstand $d_{\text{An-O}}$ ist.

5 Ergebnisse und Diskussion zu Pu(VI)

5.1 Charakterisierung von Pu(VI)-Na

Mittels SEM konnte gezeigt werden, dass Pu(VI)-Na eine hexagonale-plättchenartige Morphologie aufweist, wie in Abbildung 5.1 dargestellt. Die zugehörigen EDS-Analysen belegen, dass in den hexagonalen Strukturen Plutonium, Natrium sowie Sauerstoff die Hauptelemente darstellen, wobei die Verhältnisse von Pu:Na zwischen 1:1 und 3:1 liegen. Während das Verhältnis 1:1 sehr gut mit der weiter unten beschriebenen präziseren Elementanalyse per OES und LSC übereinstimmt, ist der im Vergleich hierzu erhöhte Natriumgehalt wahrscheinlich auf nicht vollständig ausgewaschenes NaOH aus der Mutterlösung zurückzuführen, welche sich beim Trocknen an der Oberfläche der Pu-Partikel niederschlägt (mittels EDS werden vornehmlich Informationen aus oberflächennahen Schichten erfasst; unabhängig davon lassen sich aus EDS grundsätzlich nur für eindeutig standardisierte Probengeometrien quantitative Elementanalysen ableiten, was im vorliegenden Fall nicht gegeben war). Neben den plutoniumhaltigen hexagonalen Plättchen, die den Großteil des Bodenkörpers darstellen, wurden auch einige plutoniumfreie Partikel mit stäbchenförmiger Morphologie gefunden. In diesen stellen Calcium und Sauerstoff die Hauptelemente dar. Es wird davon ausgegangen, dass Verunreinigungen von Ca^{2+} in der verwendeten Pu-Stammlösung zur Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ geführt haben.

Das Pulver-XRD-Spektrum ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Messung zeigt einen charakteristischen Hauptpeak bei 15° .

Die Festphase wurde im Gleichgewicht mit der Mutterlösung weiterhin mittels *in situ* XRD untersucht, wie in Abschnitt 2.6.5 beschrieben. Das originale radiale Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Man erkennt viele Beugungsringe, welche teilweise aus einzelnen Punkten bestehen. Dies deutet auf eine sehr hohe Kristallinität hin. Um das klassische Röntgendiffraktogramm mit dem Diffraktogramm aus der *in situ* Messung zu vergleichen, muss letzteres in ein zweidimensionales Spektrum transformiert werden (Abschnitt 2.6.5). Dafür wurden die charakteristischen Peaks des verwendeten Polypropylengefäßes zur Kalibration der Transformation verwendet. Das Resultat der Transformation ist ein klassisches zweidimensionales Röntgendiffraktogramm, welches ebenfalls in Abbildung 5.3 gezeigt ist. Das Diffraktogramm der *in situ* Messung zeigt deutlich mehr Reflexe als die XRD-Messung mit Cu-K_α -Strahlung. Einige charakteristische Peaks fehlen im klassischen XRD. Der Waschvorgang führte vermutlich zu einer Amorphisierung der Festphase. Vergleicht man die *in situ* XRD-

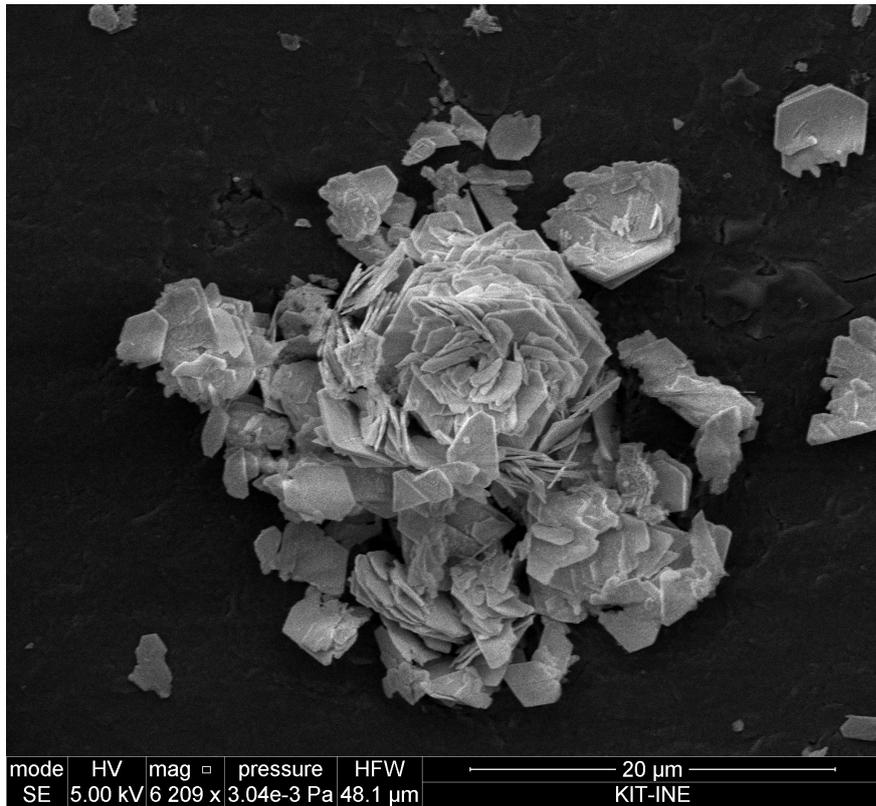


Abbildung 5.1: SEM-Aufnahme von $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$. Rosenartige Struktur aus hexagonalen Plättchen.

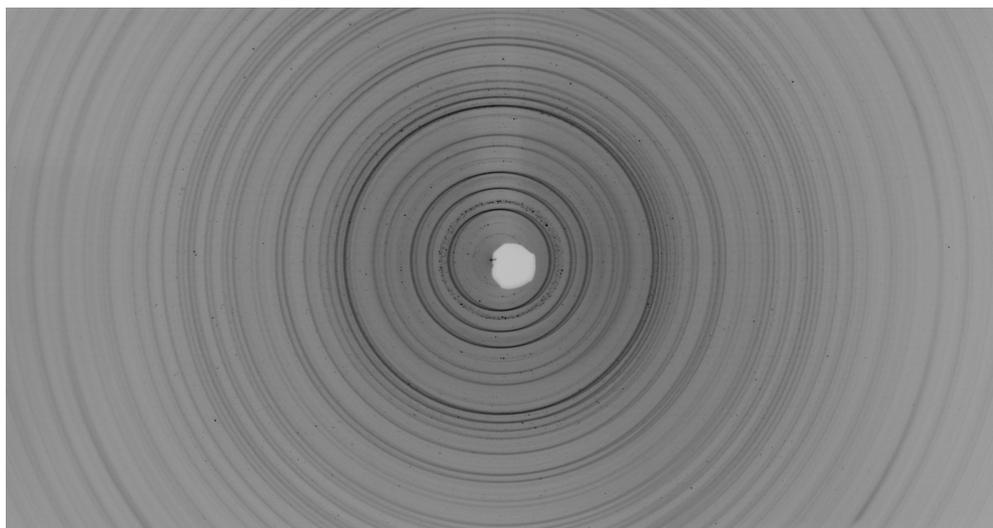


Abbildung 5.2: *in situ* XRD-Spektrum der Festphase PuVI-Na.

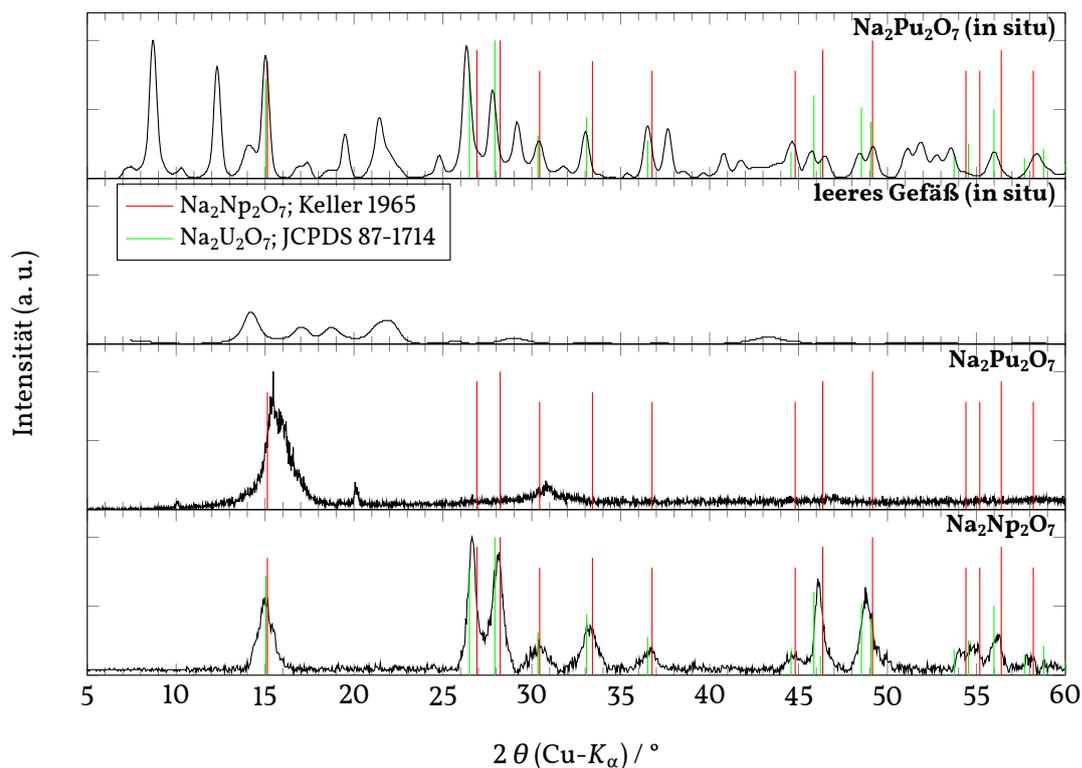


Abbildung 5.3: Vergleich von $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ (Pulver-XRD und *in situ* XRD) mit $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ [GFA13]. Als Referenz sind $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ [KKW65] und $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ gezeigt.

Messung mit unterschiedlichen hexavalenten Uran- und Neptuniumphasen fällt eine große Ähnlichkeit der charakteristischen Peaks mit den Uran und Neptuniumphasen der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{An}_2\text{O}_7$ auf. Deshalb ist zum Vergleich eine Pulvermessung von Gaona *et al.* [GFA13] der Festphase $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ gezeigt sowie als Referenzen die gleiche Festphase von Keller *et al.* [KKW65] und $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ aus der JCPDS Datenbank (87-1714).

Die quantitative chemische Analyse zeigt, dass das Verhältnis von Plutonium zu Natrium nahezu 1 ist ($\text{Pu}:\text{Na} = 1:1,3$). Der leichte Überschuss an Natrium kann durch nicht vollständig ausgewaschenes Natrium erklärt werden. Des Weiteren konnte durch die Analyse die oben beschriebenen Verunreinigungen durch Ca quantifiziert werden ($\text{Pu}:\text{Ca} = 8:1$).

Die quantitative chemische Analyse, sowie die weiteren Befunde legen nahe, dass sich unter den experimentellen Bedingungen der Synthese ein Natriumplutonat $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7(\text{cr})$ gebildet hat. Allerdings wurde auch eine Verunreinigung an Calcium gefunden, die ein Zehntel der Natriumkonzentration betrug. Durch die oben beschriebenen EDS-Messungen ist jedoch klar, dass es sich hierbei um eine eigenständige Phase ohne Anteile von Plutonium handelt, vermutlich $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

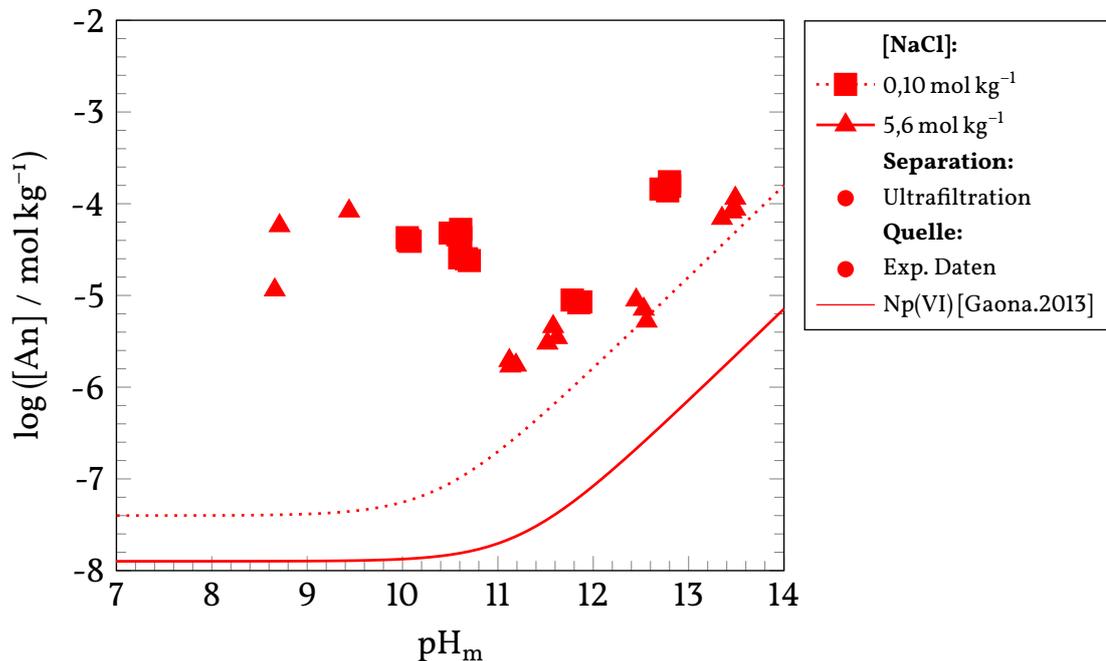


Abbildung 5.4: Gemessene Löslichkeitsdaten der Hydrolyse von $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ in $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ H_2O NaCl -Lösungen in Abhängigkeit vom pH_m -Wert. Zum Vergleich ist ein SIT-Modell für $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ von Gaona *et al.* [GFA13] gezeigt.

5.2 Exemplarische Löslichkeitsuntersuchungen von $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ in NaCl -Lösungen

Für die natriumhaltige Pu(VI)-Festphase, welche als $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ identifiziert wurde, wurden exemplarische Löslichkeitsstudien bei zwei unterschiedliche Ionenstärken ($0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$; gekennzeichnet durch unterschiedliche Symbole) im pH_m -Bereich von 9 bis 13,5 durchgeführt.

Abbildung 5.4 zeigt diese Ergebnisse. Im Vergleich zum System Pu(IV)/ $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ liegt die Pu(VI)-Löslichkeit insgesamt deutlich höher, was so auch für Uran sowie Neptunium beobachtet wird. Das Löslichkeitsminimum von Pu(VI) unter den experimentellen Bedingungen befindet sich bei ca. $10^{-6} \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ bei pH_m 11. Weiterhin lässt sich feststellen, dass die Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7(\text{cr})$ mit zunehmender Natriumchloridkonzentration abnimmt. Dies wird so auch für die analogen Systeme $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ in alkalischer NaCl -Lösung beobachtet und ist durch die Stabilisierung der natriumhaltigen Festphase mit steigender Na^+ -Konzentration zu verstehen, vgl. auch Gleichung (5.1).

Für beide Löslichkeitskurven ($0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl) lassen sich grob zwei pH_m -Bereiche mit unterschiedlichem Steigungsverhalten beobachten. Für $\text{pH}_m >$

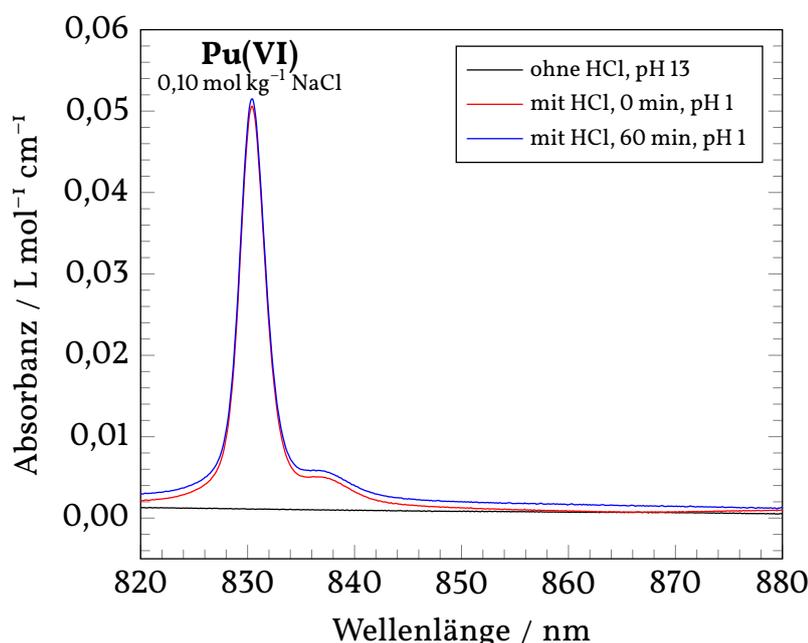


Abbildung 5.5: UV-Vis-Spektrum einer Pu(VI) -Löslichkeitsprobe in einer $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl -Lösung ursprünglich mit pH_m 13. Die Probe wurde dann mit HCl (4 mol L^{-1}) auf pH_m 1 verschoben.

11 steigt die Pu(VI) -Löslichkeit mit zunehmendem pH_m -Wert mit einer Steigung ($\log [\text{Pu(VI)}]$ vs. pH_m) von ungefähr +1 an. Für die angenommene Festphasenzusammensetzung lässt sich dies gemäß folgendem Gleichgewicht verstehen:



Ein analoges Verhalten ist für $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ unter vergleichbaren Bedingungen berichtet [Alt17; GFA13].

Unabhängige Vis/NIR-Untersuchungen der überstehenden Lösungen der Proben $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl (beide pH_m 13) unterstützen das angenommene chemische Modell in Gleichung (5.1). Beide alkalische Proben zeigen im Vis/NIR-Bereich keine signifikante Absorption obwohl die Pu(VI) -Konzentrationen hinreichend groß sind (im Bereich $10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$). Im Gegensatz hierzu wird in denselben Vis/NIR-Probenaliquoten nach Ansäuern auf pH_m 1 (Zugabe von 4 mol L^{-1} HCl) und erneuter Vis/NIR-Messung die für das PuO_2^{2+} -Aquoion bzw. Chloridokomplexe [RRN99] charakteristischen Peaks beobachtet, vgl. Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6. Es wurden Spektren sowohl direkt nach der Säurezugabe als auch nach einer Äquilibrierungszeit von max. 60 Minuten aufgenommen.

Der Peak bei 830 nm entspricht der Absorption des PuO_2^{2+} und der Peak bei 837 nm entspricht dem ersten Chloridokomplex PuO_2Cl^+ . Das Spektrum der Probe mit hoher

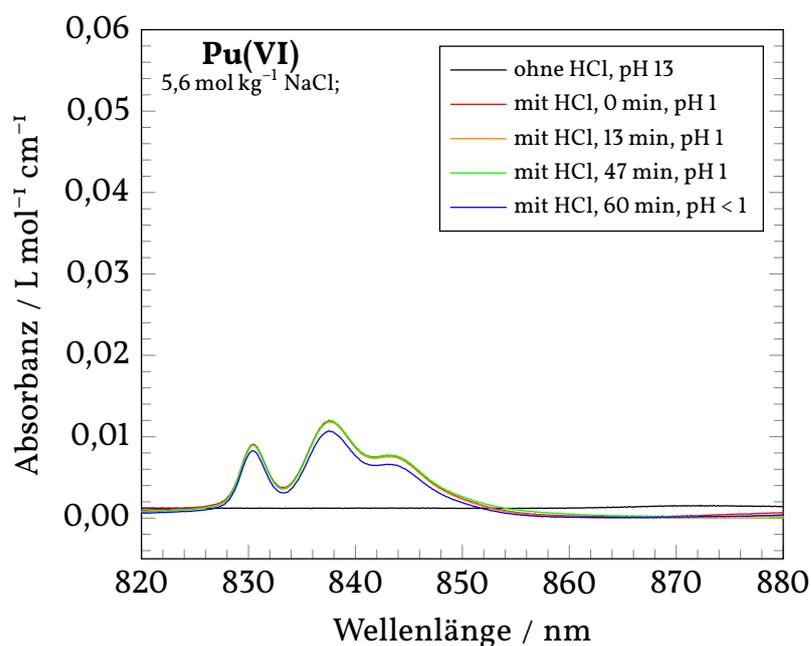


Abbildung 5.6: UV-Vis-Spektrum einer Pu(VI)-Löslichkeitsprobe in einer $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl-Lösung ursprünglich mit pH_m 13. Die Probe wurde dann mit HCl (4 mol L^{-1}) auf pH_m 1 verschoben. Nach 60 Minuten wurde erneut HCl zugegeben.

NaCl-Konzentration ($5,6 \text{ mol kg}^{-1}$) zeigt zusätzlich einen dritten Peak bei 845 nm . Dieser kann dem Dichloridokomplex (PuO_2Cl_2) zugeordnet werden. Die Komplexierung von Pu(VI) mit Chlorid wurde von Runde *et al.* [RRN99] beschrieben. Durch weiteres Ansäuern wurde keine weitere Verschiebung der Peaks erreicht, lediglich eine Erniedrigung der Absorbanz wurde beobachtet, welche sich allein durch den Verdünnungseffekt erklären lässt.

Die Abwesenheit von Peaks bei pH_m 13 lässt sich mit dem Vorliegen des zentrosymmetrischen Komplexes $\text{PuO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ erklären, welcher durch Ansäuern in die nicht-zentrosymmetrischen Spezies $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ bzw. $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}^+$ überführt wird. Das Vorliegen von $\text{PuO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ in den hyper-alkalischen Löslichkeitsproben ist weiterhin in Übereinstimmung mit Antonio *et al.* [Ant12].

Während die Systeme $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ im Bereich $\text{pH}_m \approx 9$ bis 11 eine pH-unabhängige An(VI)-Löslichkeit (Steigung 0) aufweisen, die durch ein Gleichgewicht der $\text{Na}_2\text{An}_2\text{O}_7$ -Festphase mit der dritten An(VI)-Hydrolysespezies ($\text{AnO}_2(\text{OH})_3^-$) zu erklären ist,



weicht das Verhalten von Pu(VI) hier deutlich ab. Die gemessenen Pu(VI)-Konzentrationen in schwach-alkalischer $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ und $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ H_2O NaCl-Lösung lie-

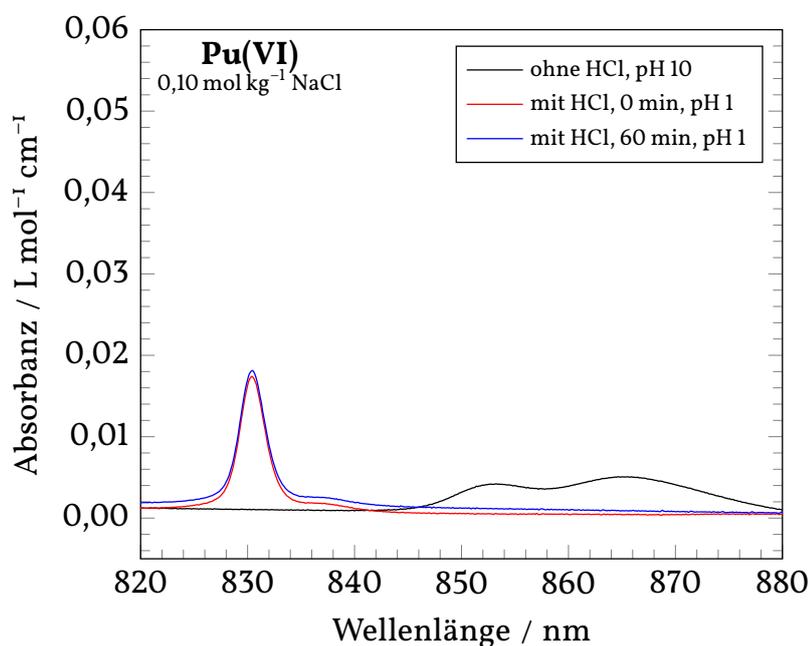


Abbildung 5.7: UV-Vis-Spektrum einer Pu(VI)-Löslichkeitsprobe in einer $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl-Lösung ursprünglich mit pH_m 10. Die Probe wurde dann mit HCl (4 mol kg^{-1}) auf pH_m 1 verschoben.

gen weit oberhalb der für ein Gleichgewicht zwischen $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ und der analogen Spezies $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$ zu erwartenden Löslichkeit.

Abbildung 5.7 zeigt die erhaltenen UV-Vis-Spektren der Probe bei pH_m 10, welche in $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl äquilibriert wurde. Im Gegensatz zu den Proben bei pH_m 13 sind hier auch ohne Säurezugabe zwei Peaks zu erkennen (852 nm und 866 nm). Rao *et al.* [Ra01] zeigen, dass in diesem pH_m -Bereich die Maxima dieser Peaks stark vom pH_m -Wert abhängig sind, was auf Di-, Tri- bzw. Oligomere mit verschiedenen Hydroxogruppen, welche abhängig vom pH_m -Wert protoniert oder deprotoniert vorliegen können, hindeutet. Entsprechend ist es naheliegend, dass im Falle von Pu(VI) die Löslichkeit im untersuchten Bereich $\text{pH}_m < 11$ durch ein Gleichgewicht zwischen $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ und oligomeren Pu(VI)-Spezies bestimmt wird. Durch Säurezugabe (4 mol L^{-1} HCl) wurde auch hier der pH_m auf 1 verschoben. Die Probe zeigt eine geringere Absorbanz als die analoge Probe mit ursprünglich pH_m 13 (Abbildung 5.5), dies lässt sich jedoch gut durch die niedrigere Gesamtkonzentration an Pu erklären. Beide erwarteten Peaks (830 nm und 837 nm) sind deutlich erkennbar.

Eingehendere Untersuchungen, sowie die Ableitung eines thermodynamischen Modells konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr erzielt werden.

Einige der offenen Fragestellungen wurden in einer Bachelorarbeit von Timo Schramm [Sch17] bearbeitet. Er untersuchte die Löslichkeit und Hydrolyse von Pu(VI)-

Festphasen in $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ und $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl-Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten. Als initiale Festphase verwendete er die in dieser Arbeit dargestellte Festphase $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7(\text{cr})$. Er konnte zeigen, dass die Festphase nur im hyperalkalischen pH_m -Bereich stabil ist und bei pH_m -Werten < 14 Phasentransformationen stattfinden.

Bei pH_m -Werten $< 10,7$ transformierte die Festphase in einen graubraunen Festkörper und konnte zu $\text{PuO}_2(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ bestimmt werden. Analoge Festphasen für Np(VI) [GFA13] und U(VI) [Alt17] sind in der Literatur beschrieben.

Bei pH_m -Werten im Bereich $10,7$ bis $13,5$ blieb die Farbe des Festkörpers unverändert bei mittelbraun. T. Schramm konnte jedoch zeigen, dass die Festphase zu einer substöchiometrisch-natriumenthaltenden nadelförmigen Festphase transformiert wurde. Die Festphase wurde mit Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Im Diffraktogramm der initialen Festphase aus dieser Arbeit ($\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$) sind bereits kleine Peaks dieser neuen Festphase zu erkennen.

In Lösung identifizierte er übereinstimmend mit dieser Arbeit für $\text{pH}_m > 11$ die Spezies $\text{PuO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ und für den pH_m -Bereich 9 bis 11 nicht näher bestimmte oligomere Pu(VI)-Spezies.

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Studie wurde eine natriumhaltige Festphase von Pu(VI) hergestellt. Die Festphase konnte mittels XRD, SEM-EDS und quantitativen chemischen Analysen als $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ identifiziert werden.

Mit dieser Festphase wurden exemplarische Löslichkeitsuntersuchungen in $0,10$ bis $5,6 \text{ mol kg}^{-1}$ H_2O NaCl-Lösungen im pH_m -Bereich 8 bis 14 durchgeführt. Durch spektroskopische Untersuchungen im nahen Infrarotbereich wurde die Pu(VI)-Gleichgewichtsspeziation in Lösung näher untersucht. Die Ergebnisse der Steigungsanalyse der Löslichkeitskurven sowie der Vis/NIR-Befund legen nahe, dass im stark alkalischen Bereich der zentrosymmetrische Komplex $\text{PuO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ die dominierende Pu(VI)-Spezies darstellt. Bei pH_m -Werten kleiner 11 hingegen ist aufgrund der insgesamt im Vergleich zu U(VI) und Np(VI) höheren Gesamtlöslichkeit von einem Gleichgewicht der $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ mit oligomeren Pu(VI)-Hydrolysespezies auszugehen.

Im Rahmen seiner Bachelorarbeit konnte T. Schramm einige Ergebnisse aus dieser Arbeit bestätigen, warf jedoch auch neue Fragestellungen auf.

Künftige Experimente zu diesem Thema sollten sich mit folgenden offenen Punkten beschäftigen:

- Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von $\text{PuO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ analog den Experimenten von Gaona *et al.* mit Np(VI) [GFA13].
- Untersuchungen zur Charakterisierung der vermuteten oligomeren Pu(VI)-Spezies bei pH_m -Werten < 11 .

- Charakterisierung der löslichkeitsbestimmenden natriumhaltigen Pu(VI)-Festphase im pH_m -Bereich 10,7 bis 13,5, vgl. Schramm [Sch17].
- Untersuchungen zur Stabilität von $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$ bei hyperalkalinen pH-Werten.
- Darstellung und vollständige Charakterisierung einer Pu(VI)-Festphase in Anwesenheit von Erdalkalimetallen wie z. B. Calcium mit entsprechenden Löslichkeitsexperimenten analog Fellhauer [Fel13] für Np(VI).

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In dieser Doktorarbeit wurden drei grundlegende Fragestellungen bearbeitet, die das Verhalten von Plutonium und Neptunium in einem potentiellen Endlager für radioaktive Abfälle besser beschreiben sollen:

1. Löslichkeit und Hydrolyse von vierwertigem Neptunium und Plutonium in natriumchloridhaltigen, alkalischen wässrigen Lösungen,
2. Carbonatkomplexierung von vierwertigem Neptunium und Plutonium in natriumchloridhaltigen, alkalischen wässrigen Lösungen,
3. Darstellung und Charakterisierung einer hexavalenten Plutoniumfestphase und exemplarische Bestimmung der Löslichkeit und Hydrolyse in natriumchloridhaltigen, alkalischen wässrigen Lösungen.

Die Versuchsreihen zur Bestimmung der Löslichkeit und Hydrolyse bzw. Komplexierung wurden in Batchexperimenten bei unterschiedlichen gut definierten Bedingungen aus der Untersättigung durchgeführt. Die einzelnen Proben unterschieden sich in pH_m -Wert, Natriumchloridkonzentration und ggf. auch in der Carbonatkonzentration. Die Konzentrationen an gelöstem Radionuklid wurden mit einem Flüssigszintillationszähler oder mit ICP-MS bestimmt. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der Versuchsreihen zusammengefasst:

Löslichkeit und Hydrolyse von vierwertigem Neptunium und Plutonium

Die Löslichkeit und die Hydrolyse von $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ wurde im pH-Bereich 7 bis 13 und bei Natriumchloridkonzentrationen zwischen $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ und $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ untersucht. Die tetravalente Oxidationsstufe wurde mit Reduktionsmitteln sichergestellt (Np: Sn(II), Pu: Hydrochinon). Die Actinidkonzentration in Lösung, das Redoxpotential und der pH_m -Wert wurden in regelmäßigen Abständen kontrolliert. Einige Festkörper wurden ausgewählt und mittels XRD untersucht. Die Radionuklidkonzentrationen in Lösung waren in diesem pH-Bereich im Wesentlichen unabhängig vom pH_m -Wert und der Ionenstärke. Dies ist in Übereinstimmung mit einem Gleichgewicht zwischen der löslichkeitskontrollierenden Festphase $\text{AnO}_2(\text{am})$ und der vierten mononuklearen Hydrolysespezies $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$. Np(IV) und Pu(IV) zeigen in diesem

pH_m-Bereich ein analoges Löslichkeitsverhalten. Die Löslichkeitskonstante dieses Gleichgewichts wurde für Np(IV) zu $\log K_{s,14}^{\circ} = -10,2 \pm 0,7$ und für Pu(IV) zu $\log K_{s,14}^{\circ} = -9,9 \pm 1,0$ bestimmt.

Carbonatkomplexierung von vierwertigem Neptunium und Plutonium

Die Löslichkeit von NpO₂(am,hyd) und PuO₂(am,hyd) wurde mittels Batchexperimenten aus der Untersättigung in 0,10 bis 5,0 mol L⁻¹ (0,10 bis 5,6 mol kg⁻¹ H₂O) NaCl-Lösung in Anwesenheit von 0,04 mol L⁻¹ bzw. 0,10 mol L⁻¹ an Gesamtcarbonat [C]_{tot} im pH_m-Bereich zwischen 9 und 13 untersucht. Die Actinidkonzentration in Lösung, das Redoxpotential und der pH_m-Wert wurden in regelmäßigen Abständen kontrolliert. Es wurde für unterschiedliche potentielle Spezies SIT-Modelle entwickelt. Durch Anpassung der Modelle an die experimentellen Daten konnte sowohl für Np als auch für Pu die dominante Spezies An(OH)₂(CO₃)₃⁴⁻ bestimmt werden. Die Löslichkeitskonstanten wurden für Np(IV) zu $\log K_{s,123}^{\circ} = -11,82 \pm 0,37$ und für Pu(IV) zu $\log K_{s,123}^{\circ} = -11,88 \pm 0,37$ durch einen SIT-Plot bestimmt.

Darstellung und Charakterisierung einer Pu(VI)-Festphase und exemplarische Löslichkeitsuntersuchungen

Es wurde eine natriumhaltige hexavalente Plutoniumfestphase im Autoklaven in Anwesenheit von NaClO synthetisiert. Die Festphase konnte mittels XRD, SEM-EDX und quantitativen chemischen Analysen als Na₂Pu₂O₇ identifiziert werden. Die Löslichkeit dieser Festphase wurde exemplarisch bei 0,10 mol kg⁻¹ und 5,6 mol kg⁻¹ NaCl im pH_m-Bereich von 9 bis 13,5 untersucht. Dabei zeigte sich ein Löslichkeitsminimum bei pH_m 11. Durch UV-Vis-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass in Lösung nur Pu(VI)-Spezies vorhanden sind und im stark alkalischen pH_m-Bereich ein symmetrischer Komplex, wahrscheinlich PuO₂(OH)₄²⁻, dominant ist. Es konnte gezeigt werden, dass die erhöhte Löslichkeit bei pH_m-Werten kleiner 11 vermutlich durch Bildung von Oligomeren verursacht wird. Bei pH_m 1 konnte die unhydrolysierte Pu(VI)-Spezies (PuO₂²⁺) und der Monochloridokomplex (PuO₂Cl⁺) nachgewiesen werden. Bei sehr hohen Chloridkonzentrationen zusätzlich auch der neutrale Dichloridokomplex (PuO₂Cl₂).

Die durchgeführten Experimente in dieser Arbeit haben gezeigt, dass die wässrige Chemie der Actiniden ein sehr komplexes System darstellt, das stark von den Randbedingungen wie pH-Wert, Redoxpotential und Anwesenheit von komplexierenden Liganden abhängt.

Literatur

- [AGF13] M. Altmaier, X. Gaona und T. Fanghänel. „Recent Advances in Aqueous Actinide Chemistry and Thermodynamics“. In: *Chemical Reviews* 113.2 (2013), S. 901–943.
- [Alt03] M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller und T. Fanghänel. „Solid-liquid equilibria of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (cr) and $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (cr) in the system Mg-Na-H-OH-Cl- H_2O at 25°C“. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67.19 (2003), S. 3595–3601.
- [Alt17] M. Altmaier, E. Yalçıntaş, X. Gaona, V. Neck, R. Müller, M. Schlieker und T. Fanghänel. „Solubility of U(VI) in chloride solutions. I. The stable oxides/hydroxides in NaCl systems, solubility products, hydrolysis constants and SIT coefficients“. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 114 (2017), S. 2–13.
- [ANF04] M. Altmaier, V. Neck und T. Fanghänel. „Solubility and colloid formation of Th(IV) in concentrated NaCl and MgCl_2 solution“. In: *Radiochimica Acta* 92 (2004), S. 537–543.
- [Ant12] M. R. Antonio, C. W. Williams, J. A. Sullivan, S. Skanthakumar, Y.-J. Hu und L. Soderholm. „Preparation, stability, and structural characterization of plutonium(VII) in alkaline aqueous solution“. In: *Inorganic chemistry* 51.9 (2012), S. 5274–5281.
- [Asp55] L. B. Asprey, F. H. Ellinger, S. Fried und W. H. Zachariasen. „Evidence for quadrivalent curium: X-ray data on curium oxides“. In: *Journal of the American Chemical Society* 77.6 (1955), S. 1707–1708.
- [BES83] P. L. Brown, J. Ellis und R. N. Sylva. „The hydrolysis of metal ions. Part 5. Thorium(IV)“. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1 (1983), S. 31–34.
- [BMR65] C. F. Baes, N. J. Meyer und C. E. Roberts. „The Hydrolysis of Thorium(IV) at 0 and 95°C“. In: *Inorganic Chemistry* 4.4 (1965), S. 518–527.
- [Brö22] J. N. Brönsted. „Studies on solubility. IV. The principle of the specific interactions of ions“. In: *Journal of the American Chemical Society* 44.5 (1922), S. 877–898.

- [Buc02] 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 und G. S. Wilson. „Measurement of pH: Definition, Standards and Procedures“. In: *Pure and Applied Chemistry* 74.11 (2002), S. 2169–2200.
- [Cia80] L. Ciavatta. „The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria“. In: *Ann. Chim. (Rome)* 70 (1980), S. 551–567.
- [Cia90] L. Ciavatta. „The specific interaction theory in equilibrium - Analysis - some empirical rules for estimating interaction coefficients of metal-ion complexes“. In: *Ann. Chim. (Rome)* 80.5-6 (1990), S. 255–263.
- [Coh61] D. Cohen. „The absorption spectra of plutonium ions in perchloric acid solutions“. In: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18 (1961), S. 211–218.
- [DG77] J. Duplessis und R. Guillaumont. „Hydrolyse du Neptunium tetravalent“. In: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 31 (1977), S. 293.
- [Ekb00] C. Ekberg, Y. Albinsson, M. J. Comarmond und P. L. Brown. „Studies on the Complexation Behavior of Thorium(IV). 1. Hydrolysis Equilibria“. In: *Journal of Solution Chemistry* 29.1 (2000), S. 63–86.
- [Eri93] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, D. Cui, J. Bruno, M. Caceci und K. Spahiu. *Solubility of the redox-sensitive radionuclides Tc-99 and Np-237 under reducing conditions in neutral to alkaline solutions. Effect of carbonate*. SKB Technical Report 93-18. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 1993.
- [Fel13] D. Fellhauer. „Untersuchungen zur Redoxchemie und Löslichkeit von Neptunium und Plutonium“. Dissertation. Heidelberg: Ruprecht-Karls-Universität, 2013.
- [FK08] K. Fujiwara und Y. Kohara. „Hydrolysis constants of tetravalent neptunium by using solvent extraction method“. In: *Radiochimica Acta* 96.9-11 (2008), S. 613–616.
- [Fuj03a] K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii und H. Moriyama. „Solubility product of Pu(VI) hydrous oxide“. In: *Radiochimica Acta* 91.2 (2003), S. 35.
- [Fuj03b] K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii und H. Moriyama. „Determination of uranium(IV) hydrolysis constants and solubility product of $UO_2 \cdot x H_2O$ “. In: *Radiochimica Acta* 91.6-2003 (2003), S. 345–350.
- [GC65] R. M. Garrels und C. L. Christ. *Solutions, minerals, and equilibria*. 2nd ed. San Francisco: Freeman, Cooper, 1965.
- [GFA13] X. Gaona, D. Fellhauer und M. Altmaier. „Thermodynamic description of Np(VI) solubility, hydrolysis, and redox behavior in dilute to concentrated alkaline NaCl solutions“. In: *Pure and Applied Chemistry* 85.11 (2013), S. 2027–2049.

- [Goo66] N. E. Good, G. D. Winget, W. Winter, T. N. Connolly, S. Izawa und Singh, Raizada M. M. „Hydrogen Ion Buffers for Biological Research“. In: *Biochemistry* 5.2 (1966), S. 467–477.
- [Gre91] I. Grenthe, B. Lagerman, H. Mediaas, W. Ravlo und T. Østvold. „Studies on Metal Carbonate Equilibria. 23. Complex Formation in the Th(IV)–H₂O–CO₂(g) System“. In: *Acta Chemica Scandinavica* 45 (1991), S. 231–238.
- [Gre92] I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung und H. Wanner, Hrsg. *Chemical Thermodynamics of Uranium*. Bd. vol. 1. Chemical Thermodynamics. 1992.
- [Gug35] E. A. Guggenheim. „L. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 19.127 (1935), S. 588–643.
- [Gui03] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer und M. H. Rand. *Update on the Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*. Bd. 5. Chemical Thermodynamics. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- [HC66] P. G. Hagan und J. M. Cleveland. „The absorption spectra of neptunium ions in perchloric acid solution“. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 28.12 (1966), S. 2905–2909.
- [Hum09] W. Hummel, G. Anderegg, L. Rao, I. Puigomènech und O. Tochiyama, Hrsg. *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands*. Chemical Thermodynamics. 2009.
- [Jan12] G. Jander, K. F. Jahr, G. Schulze, J. Simon und R. Martens-Menzel. *Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titraktionen mit chemischen und physikalischen Indikationen*. 18. Aufl. De Gruyter Studium. Berlin: De Gruyter, 2012.
- [KK01] A. Kitamura und Y. Kohara. *Solubility of Np(IV) under Carbonate Conditions: JNC-TN8400-2001-006*. 2001.
- [KK02] A. Kitamura und Y. Kohara. „Solubility of Neptunium(IV) in Carbonate Media“. In: *Journal of Nuclear Science and Technology* 39.3 (2002), S. 294–297.
- [KK04] A. Kitamura und Y. Kohara. „Carbonate complexation of neptunium(IV) in highly basic solutions“. In: *Radiochimica Acta* 92.9-11-2004 (2004), S. 583–588.
- [KKW65] C. Keller, L. Koch und K. H. Walter. „Die Reaktion der Oxide der Transurane mit Alkalioxiden—I: Ternäre Oxide der sechswertigen Transurane mit Lithium und Natrium“. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27.6 (1965), S. 1205–1223.
- [KNK99] R. Knopp, V. Neck und J.-I. Kim. „Solubility, Hydrolysis and Colloid Formation of Plutonium(IV)“. In: *Radiochimica Acta* 86 (1999), S. 101–108.

- [Lem01] R. J. Lemire, J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M. H. Rand, J. Rydberg, K. Spahiu, J. C. Sullivan, W. J. Ullman, P. Vitorge und H. Wanner. *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*. Bd. 4. Chemical Thermodynamics. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [Lie91] K.-H. Lieser. *Einführung in die Kernchemie*. 3. Weinheim: VCH, 1991.
- [MG72] H. Metivier und R. Guillaumont. „Hydrolyse du Plutonium tetravalent“. In: *Radiochem. Radioanal. Lett.* 10 (1972), S. 27.
- [MM94] V. K. Manchanda und P. K. Mohapatra. „1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5: A Promising Extractant for Plutonium“. In: *Separation Science and Technology* 29.8 (1994), S. 1073–1086.
- [Mor05] H. Moriyama, T. Sasaki, T. Kobayashi und I. Takagi. „Systematics of Hydrolysis Constants of Tetravalent Actinide Ions“. In: *Journal of Nuclear Science and Technology* 42.7 (2005), S. 626–635.
- [NAF05] V. Neck, M. Altmaier und T. Fanghänel. *Solubility of $AnO_2 \cdot x H_2O(am)$ in carbonate solution and formation of ternary $An(IV)$ hydroxide-carbonate complexes*. France, 2005.
- [Nec09] V. Neck, M. Altmaier, T. Rabung, J. Lützenkirchen und T. Fanghänel. „Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂, and CaCl₂ solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes“. In: *Pure and Applied Chemistry* 81.9 (2009), S. 1555–1568.
- [NK01] V. Neck und J. I. Kim. „Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides“. In: *Radiochimica Acta* 89 (2001), S. 1–16.
- [NLG88] H. Nitsche, S. C. Lee und R. C. Gatti. „Determination of plutonium oxidation states at trace levels pertinent to nuclear waste disposal“. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 124.1 (1988), S. 171–185.
- [NV]14] W. de Nolf, F. Vanmeert und K. Janssens. „XRDU: Crystalline phase distribution maps by two-dimensional scanning and tomographic (micro) X-ray powder diffraction“. In: *Journal of Applied Crystallography* 47.3 (2014), S. 1107–1117.
- [NZ84] T. Nakashima und E. Zimmer. „Hydrolysis of Th(NO₃)₄ and its Extractability by TBP“. In: *Radiochimica Acta* 37 (1984), S. 165.
- [Rai99a] D. Rai, N. J. Hess, A. R. Felmy und D. A. Moore. „A thermodynamic model for the solubility of NpO₂(am) in the aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH-H₂O system“. In: *Radiochimica Acta* 84 (1999), S. 159–169.
- [Rai99b] D. Rai, N. J. Hess, A. R. Felmy, D. A. Moore, M. Yui und P. Vitorge. „A thermodynamic model for the solubility of PuO₂(am) in the aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH-H₂O system“. In: *Radiochimica Acta* 86 (1999), S. 89–99.

- [Ran09] M. H. Rand, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck und D. Rai, Hrsg. *Chemical Thermodynamics of Thorium*. Bd. 11. Chemical Thermodynamics. Paris und Frankreich: OECD Publishing, 2009.
- [Rao11] L. Rao, G. Tian, P. Di Bernardo und P. Zanonato. „Hydrolysis of plutonium(VI) at variable temperatures (283–343 K)“. In: *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 17.39 (2011), S. 10985–10993.
- [RRN99] W. Runde, S. Reilly und M. Neu. „Spectroscopic investigation of the formation of PuO_2Cl^+ and PuO_2Cl_2 in NaCl solutions and application for natural brine solutions“. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63.19–20 (1999), S. 3443–3449.
- [Sca76] G. Scatchard. *Equilibrium in Solutions. Surface and Colloid Chemistry*. Commonwealth Fund Publications. [S.l.]: Harvard University Press, 1976.
- [Sch17] T. Schramm. *Untersuchungen zur Löslichkeit und Hydrolyse von sechswertigem Plutonium: Bachelorarbeit*. 2017.
- [Sch89] J. A. Schramke, D. Rai, R. W. Fulton und G. R. Choppin. „Determination of aqueous plutonium oxidation states by solvent extraction“. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 130.2 (1989), S. 333–346.
- [SS11] L. Sigg und W. Stumm. *Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie natürlicher Gewässer*. 5., vollst. überarb. Aufl. Bd. 8463. utb.de Bachelor-Bibliothek. Zürich: vdf, Hochsch.-Verl. an der ETH, 2011.
- [Tan07] I. G. Tananaev, M. V. Nikonov, B. F. Myasoedov und D. L. Clark. „Plutonium in higher oxidation states in alkaline media“. In: *Proceedings of the Plutonium Futures - The Science 2006 Conference Proceedings of the Plutonium Futures - The Science 2006* 444–445.0 (2007), S. 668–672.
- [WF12] G. Wedler und H.-J. Freund. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 6., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [Whi13] W. M. White. *Geochemistry*. John Wiley & Sons, Inc, 2013.
- [YFD04] A. B. Yusov, A. M. Fedoseev und C. H. Delegard. „Hydrolysis of Np(IV) and Pu(IV) and their complexation by aqueous $\text{Si}(\text{OH})_4$ “. In: *Radiochimica Acta* 92 (2004), S. 869–881.
- [YSO94] T. Yamaguchi, Y. Sakamoto und T. Ohnuki. „Effect of the complexation on solubility of Pu(IV) in aqueous carbonate system“. In: *Radiochimica Acta* 66/67 (1994), S. 9–14.
- [Yun07] J.-I. Yun, H.-R. Cho, V. Neck, M. Altmaier, A. Seibert, C. M. Marquardt, C. Walther und T. Fanghänel. „Investigation of the hydrolysis of plutonium(IV) by a combination of spectroscopy and redox potential measurements“. In: *Radiochimica Acta* 95.2 (2007), S. 89–95.

- [Zac49] W. H. Zachariasen. „Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XII. New compounds representing known structure types“. In: *Acta Crystallographica* 2.6 (1949), S. 388–390.

Publikationsliste

Poster:

- J. Schepperle, D. Fellhauer, T. Schramm, X. Gaona, K. Dardenne, J. Rothe, D. Schild, M. Altmaier und H. Geckeis. *Pu(VI) solubility and hydrolysis in alkaline NaCl solutions*. 16th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2017), Barcelona, E, September 10-15, 2017.
- J. Schepperle, E. Yalcintas, D. Fellhauer, N. Cevirim, X. Gaona, M. Altmaier und H. Geckeis. *Hydroxo-carbonate complex formation and solubility of tetravalent actinides at alkaline pH conditions*. 16th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2017), Barcelona, E, September 10-15, 2017.
- J. Schepperle, D. Fellhauer, X. Gaona, K. Dardenne, J. Rothe, D. Schild, M. Altmaier und H. Geckeis. *Characterisation and solubility behavior of $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(cr)$ in dilute to concentrated NaCl-NaOH solutions*. International Workshop on Actinide and Brine Chemistry in a Salt-Based Repository (ABC-Salt V), Ruidoso, NM, March 26-28, 2017.
- J. Schepperle, D. Fellhauer, X. Gaona, M. Altmaier und H. Geckeis. *Solubility, hydrolysis and carbonate complexation of Pu(IV) and Np(IV) under repository-relevant conditions*. Plutonium Futures - The Science, Baden-Baden, September 18-22, 2016.
- J. Schepperle, D. Fellhauer, X. Gaona, M. Altmaier und H. Geckeis. *Solubility, hydrolysis and carbonate complexation of Np(IV) and Pu(IV) in dilute to concentrated NaCl*. 4th JRC - KIT Research Fellow Day, Karlsruhe, October 13-14, 2015.
- J. Schepperle, D. Fellhauer, X. Gaona, M. Altmaier und H. Geckeis. *Solubility behavior of $\text{NpO}_2(am,hyd)$ and $\text{PuO}_2(am,hyd)$ in dilute to concentrated NaCl solutions*. 15th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2015), Santa Fe, N.M., September 13-18, 2015.
- J. Schepperle, D. Fellhauer, X. Gaona, M. Altmaier und H. Geckeis. *Solubility, hydrolysis and carbonate complexation of Np(IV) and Pu(IV) in dilute to concentrated NaCl brines*. GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2015, Dresden, 30. August - 2. September 2015.
- J. Schepperle, D. Fellhauer, X. Gaona, M. Altmaier und H. Geckeis. *Solubility, hydrolysis and carbonate complexation of $\text{NpO}_2(am)$ and $\text{PuO}_2(am)$ in dilute to concentrated NaCl brines*. Workshop on Actinide-Brine-Chemistry (ABC-Salt IV), Heidelberg, April 14-15, 2015.
- J. Schepperle, D. Fellhauer, X. Gaona, M. Altmaier und H. Geckeis. *Solubility and hydrolysis of $\text{NpO}_2(am)$ and $\text{PuO}_2(am)$ in dilute to concentrated NaCl solutions*. 16th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (ISSP 16), Karlsruhe, July 21-25, 2014.

J. Schepperle, D. Fellhauer, X. Gaona, M. Altmaier und H. Geckeis. *Investigation of the solubility and complexation of plutonium and neptunium in reducing aquatic systems*. 3rd ITU - INE Research Fellow Day, Karlsruhe, February 6, 2014.