

**Aquatische Chemie von Technetium in Anwesenheit
anorganischer und organischer Liganden unter
endlagerrelevanten Bedingungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

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

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Sarah B. Duckworth

1. Referent: Prof. Dr. Horst Geckeis
2. Referent: Prof. Dr. Thorsten Schäfer

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2021

*„Man merkt nie, was schon getan
wurde, man sieht immer nur, was
noch zu tun bleibt.“*

Marie Curie

Erklärung zur eigenständigen Arbeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Darüber hinaus versichere ich, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und die elektronische Version der Arbeit mit der schriftlichen übereinstimmt. Zudem versichere ich, dass ich keinen vorausgegangenen Promotionsversuch unternommen habe, und dass kein Promotionsverfahren an einer anderen Fakultät läuft oder erfolglos beendet wurde.

Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde in der jeweils gültigen Fassung beachtet.

Zum Zeitpunkt der Einreichung der vorliegenden Arbeit wurden die hierin beschriebenen Studien bereits in ähnlicher Form von mir als federführenden Erstautorin in internationalen, von Experten begutachteten Fachzeitschriften (Peer-Review) veröffentlicht, zur Veröffentlichung angenommen oder zur Veröffentlichung eingereicht und werden im Folgenden nicht weiter als solche ausgewiesen. Ein Teil der Untersuchungen des Tc-Sulfat Systems (Kapitel III) verwenden und bauen auf den Ergebnissen aus meiner Masterarbeit auf.

Eggenstein-Leopoldshafen,

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von September 2018 bis Oktober 2021 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Geckeis am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt.

An dieser Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis herzlich dafür, dass ich meine Promotion unter seiner Leitung durchführen durfte.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thorsten Schäfer bedanken, der sich bereit erklärt hat, das Korreferat für diese Dissertation zu übernehmen.

Dem BMWi (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie) danke ich für die Finanzierung des VESPA II Projekts, ohne die die vorliegende Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dr. Marcus Altmaier danke ich für die fachliche Betreuung während der Promotion.

Weiterhin möchte ich mich vor allem bei meinem direkten Betreuer Herrn Dr. Xavier Gaona herzlich für die herausragende fachliche Betreuung, die zahlreichen Anregungen und Diskussionen bedanken ohne die das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Frau Dr. Kathy Dardenne, Herrn Jörg Rothe, Herrn Dr. Tim Prüßmann, Herrn Dr. Nicolas Finck, Herrn Dr. Dieter Schild und Herrn Dr. Robert Polly danke ich für die gute Zusammenarbeit und die theoretische und praktische Unterstützung.

Dem Strahlenschutz am INE, namentlich Frau Ilonca Bachmann, Herrn Thorsten Hoffmann und Herrn Gerd Christill für die sehr gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei den Arbeiten im Kontrollbereich. Vor allem danke ich Gerd für seine stets optimistische und positive Ausstrahlung und sein aufmunterndes „Das machen wir schon!“.

Weiterhin möchte ich dem gesamten Analytikteam, allen voran Frau Melanie Böttle, Frau Annika Fried, Frau Stephanie Kraft, Frau Cornelia Walschburger und Herrn Frank Geyer meinen Dank aussprechen. Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Volker Krepper und seinem gesamten Team der INE-Werkstatt für ihre Hilfsbereitschaft und Dienstleistung.

Allen Doktorandinnen und Doktoranden, ehemaligen sowie jetzigen, danke ich für die gemeinsamen Mittagspausen vor Corona, die fachlichen und nicht fachlichen Gespräche und für den guten Zusammenhalt. Ein besonders großes Dankeschön möchte ich Frau Dr. Nese Cevirim-Papaioannou, Frau Nadine Haaf, Frau Dr. Pelin Cakir-Wuttke, Herrn Tobias König,

Danksagung

Herrn Dr. Tim Platte, Herrn Daniel Glückman sowie Herrn Florian Steegborn aussprechen, die über die gemeinsame Zeit zu Freunden und nicht nur Arbeitskollegen geworden sind.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Mutter und meiner Schwester für die Unterstützung in guten wie in schlechten Zeiten bedanken. Ich kann immer auf euch zählen, und ich bin sehr dankbar, dass ich ein Teil eures Lebens bin.

Abstract

Technetium is the lightest element of the periodic table whose isotopes are all radioactive. ^{99}Tc is formed as a fission product of ^{235}U and ^{239}Pu in nuclear reactors, and is found in spent nuclear fuel with a relatively high abundance of $\approx 6\%$. Due to the long half-life of the ^{99}Tc isotope ($t_{1/2} = 2.13 \times 10^5$ years) and the remarkably different chemical behavior of its main oxidation states (+IV and +VII) in aqueous solutions, an accurate knowledge of its redox properties, solubility and complexation with inorganic and organic ligands is of special relevance in the context of the nuclear waste disposal safety case.

The influence of different inorganic and organic ligands relevant to nuclear waste disposal on the behavior of Tc in aqueous solutions has been previously investigated for a number of systems, which mainly focused on the inorganic ligands hydroxide, chloride, and carbonate. The interaction of Tc with organic ligands was investigated for a few cases, although most of the available studies are of qualitative character and do not provide a thermodynamic description of these systems. This is likely due to the possible role of organic ligands in stabilizing less conventional oxidation states of Tc (e.g. +V or +VI), thus challenging the definition of correct chemical models for these systems. In this context, the present PhD work aims at a quantitative and mechanistic description of the interaction of Tc with selected ligands, i.e. sulfate, sulfide and gluconate. A final chapter also explores the analogies and differences between Tc and Re in terms of redox chemistry and solubility of the +IV oxidation state. Due to their similar electronic configurations (Re: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5 6s^2$; Tc: $[\text{Kr}] 4d^5 5s^2$), Re is often considered as inactive analogue of Tc with similar chemical behavior. These systems are investigated using a combined approach that includes classical wet-chemistry methods (i.e. under- and oversaturation solubility experiments), advanced spectroscopic techniques (e.g. L₃- and K-edge Tc XAFS) and theoretical calculations.

The redox couple sulfate / sulfide is of great relevance in environmental systems and has also direct effects on underground repositories for nuclear waste. Despite this, the number of experimental studies investigating the interaction of these components with Tc under repository-relevant conditions is very limited, and no thermodynamic description for these systems is available to date. For this reason, **the interaction of Tc with sulfate was first investigated in reducing, dilute to concentrated NaCl-Na₂SO₄ solutions and concentrated MgCl₂-MgSO₄ and CaCl₂-CaSO₄ solutions in acidic to hyperalkaline pH-conditions.**

Dedicated experimental efforts in combination with thermodynamic calculations using the Pitzer activity model targeted the quantification of the correction factors A_m in pure Na_2SO_4 as well as mixed NaCl - Na_2SO_4 solutions, which are essential for the accurate determination of the pH_m values in systems with $I_m \geq 0.1$ *m*. Solubility data, ($\text{pe} + \text{pH}$) measurements as well as XANES results confirm the predominance of Tc(IV) in the aqueous and solid phases under the investigated conditions. EXAFS data confirm the predominance of $\text{TcO}_2(\text{am, hyd})$ as solid phase controlling the solubility of Tc above $\text{pH}_m > 1.5$. On the other hand, the formation of a Tc(IV)-O-Cl solid phase is observed for samples in concentrated NaCl - Na_2SO_4 solutions and lower pH_m values. Solubility data obtained for Tc(IV) in the mixed chloride-sulfate systems are in line with data previously reported for analogue (sulfate-free) chloride systems. Although the formation of small fractions of Tc(IV) -sulfate complexes cannot be completely ruled-out, these results support that under repository-relevant conditions sulfate can easily be outcompeted by hydrolysis, and thus has a minor impact on the solubility of $\text{TcO}_2(\text{am, hyd})$.

Following the study with sulfate, **the impact of sulfide on the solubility and aqueous speciation of Tc was investigated from over- and undersaturation conditions in alkaline to hyperalkaline NaCl - Na_2S solutions.** In contrast to the sulfate system, investigated samples from oversaturation conditions (with $[\text{Tc(VII)}]_0 = 10^{-5}$ M) in aqueous systems containing 0.001 – 0.1 M Na_2S show a significant decrease of the initial Tc concentration. This decrease in solubility is accompanied by the formation of a brownish-black precipitate in some of the investigated samples. Above $\text{pH}_m \approx 12$, the concentration of Tc decreases well below the solubility defined by $\text{TcO}_2(\text{am, hyd})$, thus supporting the formation of a secondary phase beyond the known Tc(IV) hydrous oxide. XPS measurements hint towards the predominance of a Tc-S compound, which is proposed to control the solubility of Tc in these systems. Below $\text{pH}_m \approx 12$, measured Tc concentrations are clearly above the solubility of $\text{TcO}_2(\text{am, hyd})$. This could be explained by the formation of stable Tc(IV) -sulfide aqueous complexes, or possibly due to slow precipitation kinetics involving the formation of metastable Tc-S colloids, as previously described in the literature.

Gluconate is a polyhydroxocarboxylic acid found as additive in different cement preparations. It has been described to strongly complex hard Lewis acids such as actinides or lanthanides, but information on the type and stability of the possible complexes forming with technetium is very limited. **The interaction of Tc with gluconate was investigated from under- and**

oversaturation conditions in reducing, alkaline to hyperalkaline systems characteristic of cementitious environments. Solubility samples were prepared in 0.1–5.0 M NaCl solutions with $9 \leq \text{pH}_m \leq 14$ and $10^{-4} \text{ M} \leq [\text{GLU}]_{\text{tot}} \leq 0.5 \text{ M}$. Reducing conditions were chemically set with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Sn(II), hydrazine or Fe powder, except for a limited number of samples which remained unbuffered. The solubility of $\text{TcO}_2(\text{am, hyd})$ is clearly enhanced in the presence of gluconate compared to gluconate-free systems. The experimental solubility data obtained in the pH_m range of 10–14 provide indirect evidence for the change in the aqueous speciation, which is dominated by $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ and $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ under reducing conditions but in absence of gluconate. Tc L₃-edge XANES and K-edge EXAFS measurements of selected samples support the predominance of Tc(IV)-GLU aqueous species under the very reducing conditions defined by Sn(II), but the predominance of a Tc(V)-GLU complex in the absence of Sn(II). Preliminary chemical and thermodynamic models were derived for the system Tc(IV)-GLU based on the combination of solubility data, solid phase characterization and spectroscopic observations. These models allow geochemical calculations for this system under conditions relevant for nuclear waste disposal.

The last topic in this PhD work targeted the **solubility and redox behavior of rhenium as possible non-radioactive chemical analogue of technetium.** Experiments were performed from under- and oversaturation conditions in dilute NaCl solutions containing Sn(II) or $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ as reducing agents. The results of this work are compared to previous studies conducted with technetium under analogous conditions. The solubility of Re(IV) under weakly acidic to hyperalkaline conditions shows similar trends as those previously described for Tc(IV), with the corresponding predominance of the hydrolysis species $\text{ReO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ and $\text{ReO}(\text{OH})_3^-$. No evidence was obtained for the formation of cationic hydrolysis species of Re(IV) in acidic solutions, which however are expected to form in more acidic solutions or at higher ionic strength conditions. Compared to Tc(VII), Re(VII) is reluctant to reduction in the presence of Sn(II) except at very low ($\text{pH}_m = 1$) and very high pH values ($\text{pH}_m = 12.8$). The dissimilar behavior is attributed to the lower E° values for the reduction of M(VII) to M(IV) in the case of Re. The observed decrease of Re concentration at $\text{pH}_m = 1$ and 12.8 is tentatively attributed to the co-precipitation with SnO_2 . These results highlight that the use of Re as a non-radioactive chemical analogue of Tc must be considered with precaution, especially for those system involving redox transitions.

This work provides new data and improved fundamental understanding on the solubility, redox speciation, and complexation behavior of technetium under conditions relevant for nuclear waste disposal. New insights on the chemical analogies between technetium and rhenium have been attained based on systematic wet-chemistry experiments. Chemical and thermodynamic models derived in this work can be implemented in thermodynamic databases and used in geochemical calculations under a variety of boundary conditions.

Kurzzusammenfassung

Technetium ist das leichteste Element des Periodensystems, dessen Isotope allesamt radioaktiv sind. ^{99}Tc entsteht als Spaltprodukt von ^{235}U und ^{239}Pu in Kernreaktoren und ist in abgebrannten Kernbrennstoffen mit einer relativ hohen Spaltausbeute von $\approx 6\%$ zu finden. Auf Grund der langen Halbwertszeit des Isotopes ^{99}Tc ($t_{1/2} = 2,13 \cdot 10^5$ Jahre) und des recht unterschiedlichen chemischen Verhaltens seiner Hauptoxidationsstufen (+IV und +VII) in wässrigen Lösungen ist eine genaue Kenntnis der Redoxeigenschaften, Löslichkeit und der Komplexbildung mit anorganischen und organischen Liganden im Zusammenhang von Sicherheitsbetrachtungen im Rahmen der nuklearen Entsorgung von besonderer Relevanz.

Der Einfluss verschiedener anorganischer und organischer Liganden auf das Verhalten von ^{99}Tc in wässrigen Lösungen wurde bisher nur für eine begrenzte Anzahl von Systemen untersucht, wobei das Hauptaugenmerk meist auf den anorganischen Liganden Hydroxid, Chlorid und Carbonat lag. Die Wechselwirkung von Tc mit organischen Liganden wurde nur in einigen wenigen Fällen untersucht. Die meisten der verfügbaren Studien liefern jedoch keine thermodynamische Beschreibung dieser Systeme. Dies ist wahrscheinlich auf die mögliche Rolle organischer Liganden bei der Stabilisierung weniger konventioneller Oxidationsstufen von Tc (z. B. +V oder +VI) zurückzuführen, was die Definition korrekter chemischer Modelle für diese Systeme erschwert. In diesem Zusammenhang zielt die vorliegende Doktorarbeit auf eine deutlich verbesserte quantitative und mechanistische Beschreibung der Wechselwirkung von Tc mit ausgewählten Liganden (Sulfat, Sulfid und Gluconat) ab. Im abschließenden Kapitel dieser Arbeit werden zudem die Analogien und Unterschiede zwischen Technetium und Rhenium in Bezug auf die Redoxchemie und die Löslichkeit der Oxidationsstufe +IV untersucht. Aufgrund ihrer ähnlichen elektronischen Konfigurationen (Re: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^5 6s^2$; Tc: $[\text{Kr}] 4d^5 5s^2$) wird Re oft als inaktives Analogon von Tc mit ähnlichem chemischen Verhalten betrachtet. Alle betrachteten Systeme werden mit einem kombinierten wissenschaftlichen Ansatz untersucht, der klassische nasschemische Methoden (d.h. Löslichkeitsexperimente ausgehend von Unter- und Übersättigungsbedingungen), Synchrotron basierte spektroskopische Methoden (z. B. L_3 - und K-Kanten-Tc-XAFS) und theoretische Berechnungen umfasst.

Das Redoxpaar Sulfat/Sulfid ist in vielen Umweltsystemen von großer Bedeutung und hat potentiell auch Auswirkungen für Analysen zur Sicherheit tiefeingeologischer Endlager für

nukleare Abfälle. Trotzdem ist die Zahl der experimentellen Studien, die die Wechselwirkung dieser Liganden mit Tc unter endlagerrelevanten Bedingungen untersuchen, sehr begrenzt und eine belastbare thermodynamische Beschreibung für diese Systeme bisher nicht verfügbar. Aus diesem Grund wurde zunächst **die Wechselwirkung von Tc mit Sulfat in reduzierenden, verdünnten bis konzentrierten NaCl-Na₂SO₄-Lösungen und konzentrierten MgCl₂-MgSO₄- und CaCl₂-CaSO₄-Lösungen unter sauren bis stark alkalischen pH-Bedingungen untersucht**. Erste experimentelle Anstrengungen, in Kombination mit thermodynamischen Berechnungen unter Verwendung des Pitzer-Aktivitätsmodells, zielten auf die Quantifizierung der Korrekturfaktoren A_m in reinen Na₂SO₄- sowie gemischten NaCl-Na₂SO₄-Lösungen ab, welche für die genaue Bestimmung des pH_m -Wertes (d.h. der Protonen-Konzentration) in Systemen mit $I_m \geq 0,1$ m notwendig ist. Löslichkeitsdaten, (pe + pH)-Messungen sowie XANES-Ergebnisse, bestätigen die Prädominanz von Tc(IV) sowohl in den wässrigen Lösungen als auch in den Festphasen unter den untersuchten Bedingungen. EXAFS-Daten bestätigen die Prädominanz von TcO₂(am, hyd) als Festphase, die die Löslichkeit von Tc in Lösungen mit $pH_m > 1,5$ kontrolliert. Andererseits wird die Bildung einer Tc(IV)-O-Cl-Festphase bei Proben in konzentrierten NaCl-Na₂SO₄-Lösungen und niedrigeren pH_m -Werten beobachtet. Die für Tc(IV) in den gemischten Chlorid-Sulfat-Systemen erhaltenen Löslichkeitsdaten stehen in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten, die bereits für analoge (sulfatfreie) Chlorid-Systeme veröffentlicht wurden. Obwohl die Bildung von Tc(IV)-Sulfat-Komplexen nicht völlig ausgeschlossen werden kann, belegen diese Ergebnisse, dass Sulfat unter endlagerrelevanten Bedingungen die Hydrolysereaktion kaum verdrängen kann und somit einen geringen Einfluss auf die Löslichkeit von TcO₂(am, hyd) aufweist.

Im Anschluss an die Studie mit Sulfat wurde der **Einfluss von Sulfid auf die Löslichkeit und die wässrige Speziation von Tc unter Über- und Untersättigungsbedingungen in alkalischen bis stark alkalischen NaCl-Na₂S-Lösungen untersucht**. Im Gegensatz zum Sulfat-System zeigen die untersuchten Proben aus Übersättigungsbedingungen (mit $[Tc(VII)]_0 = 10^{-5}$ M) in wässrigen Systemen mit 0,001 - 0,1 M Na₂S eine signifikante Abnahme der ursprünglichen Tc-Konzentration. Diese Löslichkeitsabnahme geht mit der Bildung eines bräunlich-schwarzen Niederschlags in einigen der untersuchten Proben einher. Oberhalb von $pH_m \approx 12$ sinkt die Tc-Konzentration deutlich unter die durch TcO₂(am, hyd) definierte Löslichkeit, was für die Bildung einer sekundären Phase unterschiedlich vom bekannten

Tc(IV)-Oxids spricht. XPS-Messungen deuten auf das Vorherrschen einer Tc-S-Verbindung hin, die die Löslichkeit von Tc in diesen Systemen kontrolliert.

Unterhalb von $\text{pH}_m \approx 12$ liegen die gemessenen Tc-Konzentrationen deutlich über der Löslichkeit von $\text{TcO}_2(\text{am, hyd})$. Dies könnte durch die Bildung stabiler wässriger Tc(IV)-Sulfid-Komplexe erklärt werden, oder möglicherweise durch eine langsame Ausfällungskinetik, die die Bildung metastabiler Tc-S-Kolloide beinhaltet, wie in der Literatur beschrieben.

Gluconat ist eine Polyhydroxycarbonsäure, die als Zusatzstoff bei der Herstellung von Zement verwendet wird. Es bildet mit harten Lewis-Säuren wie Actiniden oder Lanthaniden starke Komplexe, jedoch sind Informationen über die Art und Stabilität möglicher Komplexe mit Technetium sehr begrenzt. **Die Wechselwirkung von Tc mit Gluconat wurde unter Unter- und Übersättigungsbedingungen in reduzierenden, alkalischen bis stark alkalischen Systemen untersucht, wie sie für zementhaltige Umgebungen kennzeichnend sind.** Löslichkeitsproben wurden in 0,1-5,0 M NaCl-Lösungen mit $9 \leq \text{pH}_m \leq 14$ und $10^{-4} \text{ M} \leq [\text{GLU}]_{\text{tot}} \leq 0,5 \text{ M}$ hergestellt. Die reduzierenden Bedingungen wurden chemisch mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Sn(II), Hydrazin oder Fe(0)-Pulver eingestellt, mit Ausnahme einer begrenzten Anzahl von Proben, die ohne zugegebene Reduktionsmittel blieben. Die Löslichkeit von $\text{TcO}_2(\text{am, hyd})$ ist in Gegenwart von Gluconat im Vergleich zu gluconatfreien Systemen deutlich erhöht. Die experimentellen Löslichkeitsdaten, die im pH_m -Bereich von 10 - 14 erhalten wurden, liefern indirekte Beweise für die Veränderung der wässrigen Speziation, die unter reduzierenden Bedingungen, aber in Abwesenheit von Gluconat von $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ und $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ dominiert wird. Tc-L₃-Kanten-XANES- und K-Kanten-EXAFS-Messungen ausgewählter Proben belegen das Vorhandensein von Tc(IV)-GLU-Spezies in wässrigen Lösungen unter stark reduzierenden Bedingungen, die durch Sn(II) definiert sind. Im Gegensatz dazu ist die Bildung eines Tc(V)-GLU-Komplexes bei Abwesenheit von Sn(II) bevorzugt. Aus der Kombination von Löslichkeitsdaten, Festphasencharakterisierung und spektroskopischen Beobachtungen wurden vorläufige chemische und thermodynamische Modelle für das System Tc(IV)-GLU abgeleitet. Diese Modelle ermöglichen geochemische Berechnungen für dieses System unter Bedingungen, die für die Entsorgung von nuklearem Abfall relevant sein können.

Das letzte Thema dieser Doktorarbeit behandelt **das Löslichkeits- und Redoxverhalten von Rhenium und seine Eigenschaft als mögliches nicht-radioaktives chemisches Analogon von Technetium**. Die Experimente wurden ausgehend von Unter- und Übersättigungsbedingungen in verdünnten NaCl-Lösungen mit Sn(II) oder Na₂S₂O₄ als Reduktionsmittel durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeit mit Re werden mit früheren Studien verglichen, die mit Technetium unter analogen Bedingungen durchgeführt wurden. Die Löslichkeit von Re(IV) unter schwach sauren bis stark alkalischen Bedingungen zeigt ähnliche Eigenschaften wie die zuvor für Tc(IV) beschriebenen, wobei entsprechend die Hydrolysespezies ReO(OH)₂(aq) und ReO(OH)₃⁻ vorherrschen. Es wurden keine Hinweise auf die Bildung kationischer Hydrolysespezies von Re(IV) in sauren Lösungen gefunden, die sich jedoch in saureren Lösungen oder bei höherer Ionenstärke bilden könnten. Im Vergleich zu Tc(VII) wird Re(VII) in Gegenwart von Sn(II) nur marginal reduziert, außer bei sehr niedrigen (pH_m = 1) oder sehr hohen pH-Werten (pH_m = 12,8). Das abweichende Verhalten wird auf die niedrigeren E°-Werte für die Reduktion von M(VII) zu M(IV) im Falle von Re zurückgeführt. Die beobachtete Abnahme der Re-Konzentration in Lösung bei pH_m = 1 und 12,8 wird auf die Kopräzipitation mit SnO₂ zurückgeführt. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die Verwendung von Re als nicht-radioaktives chemisches Analogon von Tc unter Vorbehalt zielführend ist.

Die vorliegende Arbeit liefert ein umfassendes grundlegendes Verständnis der Löslichkeit, der Redoxspeziation und des Komplexierungsverhaltens von Technetium unter Bedingungen, die für die Entsorgung von nuklearem Abfall relevant sind. Auf der Grundlage systematischer nasschemischer Experimente wurden neue Erkenntnisse über die chemischen Analogien zwischen Technetium und Rhenium gewonnen. Die in dieser Arbeit abgeleiteten chemischen und thermodynamischen Modelle können in thermodynamische Datenbanken implementiert und für geochemische Modellrechnungen verwendet werden.

Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole

(am)	röntgenamorph, fest
(aq)	wässrige Spezies
(cr)	kristallin, fest
(l)	flüssig
(s)	fest
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EXAFS	erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl. Extended X-Ray Absorption Fine Structure)
GLU	Gluconat
HDEHP	(Bis(-2ethylhexyl)phosphorsäure)
HLW	hochradioaktiver Abfall (engl. High Level Waste)
<i>I</i>	Ionenstärke
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy)
ILW	nuklearer Abfall mit geringer Wärmeentwicklung (engl. Intermediate Level Waste)
IUPAC	engl. International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>k</i>	Wellenvektor
kD	kilo Dalton
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KZ	Koordinationszahl
LLW	nuklearer Abfall ohne Wärmeentwicklung (engl. Low Level Waste)
LSC	Flüssigszintillationsmessung

m [mol·kg ⁻¹]	Molalität (bezogen auf 1 kg Lösungsmittel)
M [mol·L ⁻¹]	Molarität (bezogen auf 1 L Lösungsmittel)
MES	2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure
NEA-TDB	Thermochemiedatenbank der Atomenergiebehörde (engl. Nuclear Energy Agency - Thermochemical Data Base)
PDF	Daten zur Röntgenpulverbeugung (engl. Powder Diffraction File)
PES	Polyethersulfon
PIPES	1,4-Piperazindiethansulfonsäure
PP	Polypropylen
R [Å]	Bindungsabstand in Ångström (10 ⁻¹⁰ m)
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie – Energiedispersive Röntgenspektroskopie
rpm	Umdrehungszahl (engl. rounds per minute)
S_0^2	Faktor zu Amplitudenreduzierung
SHE	Standardwasserstoffelektrode (engl. Standard Hydrogene Electrode)
SIT	Specific Ion Interaction Theory
TOPO	Trioctylphosphinoxid
v.A.	vorliegende Arbeit
XAFS	Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl. X-ray absorption fine structure)
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
σ^2	Debye-Waller-Faktor

Inhaltsverzeichnis

Erklärung zur eigenständigen Arbeit	I
Danksagung	II
Abstract	IV
Kurzzusammenfassung	VIII
Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole	XII
Inhaltsverzeichnis	XIV
I. Einleitung	1
1.1. Endlagersicherheitsforschung	1
1.2. Technetium.....	3
1.2.1. Redoxverhalten von Technetium	3
1.2.2. Hydrolyse und Löslichkeitsverhalten von Tc(IV).....	7
1.2.3. Definition von Löslichkeits- und Hydrolysereaktionen und Aktivitätsmodellen ..	8
1.2.4. Komplexierungsreaktionen von Technetium	11
1.3. Zielsetzung der Arbeit	14
II. Allgemeiner experimenteller Teil	17
2.1. Chemikalien und Analysemethoden.....	17
2.1.1. Allgemein verwendete Chemikalien	17
2.1.2. pH - Messungen	17
2.1.3. E_h - Messungen.....	19
2.1.4. LSC - Messungen	20
2.1.5. ICP-MS-/ ICP-OES-Messungen	20
2.2. Festphasensynthese und Charakterisierung.....	21
2.2.1. Synthese der TcO ₂ (am,hyd) Festphase.....	21
2.2.2. Röntgendiffraktometrie XRD.....	21
2.2.3. XANES-/EXAFS-Messungen	22

III. Einfluss von Sulfat auf die Löslichkeit von Tc(IV) in salinaren, reduzierenden	
Lösungen	24
3.1. Thermodynamischer Hintergrund und Komplexierung mit Sulfat	24
3.2. Spezifische experimentelle Informationen zum Tc-Sulfat System	27
3.2.1. Verwendete Chemikalien	27
3.2.2. pH_m - und E_h -Messungen in sulfathaltigen Lösungen.....	28
3.2.3. Redox- und Löslichkeitsstudien in verdünnten bis konzentrierten salinaren sulfathaltigen Lösungen	31
3.2.3.1. Löslichkeit in verdünnten bis konzentrierten NaCl–Na ₂ SO ₄ -Lösungen.....	31
3.2.3.2. Tc(IV) Löslichkeit in konzentrierten MgCl ₂ –MgSO ₄ und CaCl ₂ –CaSO ₄ - Lösungen	32
3.3. Ergebnisse und Diskussion des Tc-Sulfat Systems.....	33
3.3.1. A_m -Wertbestimmung in NaCl–Na ₂ SO ₄ -Lösungen.....	33
3.3.2. Redoxmessungen und Pourbaix-Diagramme	37
3.3.3. Löslichkeit von Tc(IV) in sulfathaltigen Lösungen	42
3.3.3.1. Löslichkeitsverhalten von Tc in verdünnten bis konzentrierten NaCl- Na ₂ SO ₄ -Lösungen	42
3.3.3.2. Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in konzentrierten MgCl ₂ -MgSO ₄ - und CaCl ₂ -CaSO ₄ -Lösungen	46
3.3.4. Tc(IV)-Festphasencharakterisierung in sulfathaltigen Lösungen	48
3.3.4.1. Röntgendiffraktometrie (XRD).....	49
3.3.4.2. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)	50
3.3.4.3. XANES- und EXAFS-Messungen von Tc(IV) in NaCl-Na ₂ SO ₄ -Lösungen	53
IV. Einfluss von Sulfid auf die Löslichkeit von Tc(IV) und Tc(VII) in salinaren	
Lösungen	58
4.1. Komplexierungsverhalten von Sulfid mit Tc	58
4.2. Spezifische experimentelle Informationen zum Tc-Sulfid System.....	60

4.2.1. Verwendete Chemikalien	60
4.2.2. pH_m - und E_h -Messungen in sulfidhaltigen Lösungen.....	60
4.2.3. Redox- und Löslichkeitsstudien mit Tc in sulfidhaltigen Lösungen.....	61
4.2.4. Charakterisierung der Tc-Festphasen im Na_2S -System	64
4.2.4.1. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie REM-EDX.....	64
4.2.4.2. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	64
4.3. Ergebnisse und Diskussion des Tc- Na_2S Systems	65
4.3.1. Pourbaix-Diagramme und experimentelle ($pe + pH_m$)-Werte in verdünnten und konzentrierten sulfidhaltigen Lösungen	65
4.3.2. Tc-Löslichkeitsexperimente in verdünnten und konzentrierten sulfidhaltigen Lösungen	66
4.3.3. Festphasencharakterisierung im Tc-Sulfid System	68
V. Einfluss von Gluconat auf das Redox- und Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten wässrigen Lösungen	74
5.1. Komplexierung von Tc mit organischen Liganden insbesondere Gluconat	74
5.2. Spezifische experimentelle Informationen zum Tc-Gluconat System.....	77
5.2.1. Verwendete Chemikalien	77
5.2.2. pH_m - und E_h -Messungen in gluconathaltigen Lösungen.....	77
5.2.3. Redox- und Löslichkeitsexperimente mit Tc in verdünnten bis konzentrierten, gluconathaltigen Lösungen	78
5.2.4. Charakterisierung der Tc-Festphasen im NaGLU-System.....	81
5.2.4.1. Röntgendiffraktion	81
5.2.4.2. XANES und EXAFS Messungen.....	81
5.3. Ergebnisse und Diskussion des Tc-NaGLU Systems	81
5.3.1. Experimentelle $pe + pH_m$ Messungen der Untersättigungsproben.....	81
5.3.2. Experimentelle ($pe + pH_m$)-Messungen der Proben aus der Übersättigung.....	84

5.3.3.	Löslichkeit von Tc in Anwesenheit von Gluconat	85
5.3.3.1.	Löslichkeit von Tc(IV) in den Untersättigungsexperimenten	85
5.3.3.2.	Löslichkeit von Tc(IV) in den Übersättigungsexperimenten	88
5.3.4.	Festphasencharakterisierung von Tc in reduzierenden GLU-Lösungen	90
5.3.4.1.	Röntgendiffraktometrie (XRD)	90
5.3.4.2.	L ₃ - und K-Kanten XAFS	91
5.3.5.	Vorläufige thermodynamische Modellierung des Tc(IV)-Gluconat Systems.....	98
VI.	Redox- und Löslichkeitsverhalten von Rhenium in reduzierenden NaCl-Lösungen.	
	Analogie zu Technetium.	102
6.1.	Einleitung- Thermodynamik von Re in aquatischen Systemen	102
6.2.	Spezifische experimentelle Informationen zum Rhenium System	106
6.2.1.	Verwendete Chemikalien	106
6.2.2.	pH _m - und E _h -Messungen in inaktiven NaCl-Lösungen	107
6.2.3.	Redox- und Löslichkeitsexperimente von Rhenium in NaCl-Lösungen	107
6.2.4.	Charakterisierung der Rheniumfestphasen.....	108
6.2.4.1.	Röntgendiffraktometrie (XRD)	108
6.3.	Ergebnisse und Diskussion von Redox- und Löslichkeitsexperimenten mit Rhenium in NaCl-Lösungen.....	109
6.3.1.	Ergebnisse der Redoxuntersuchungen	109
6.3.2.	Löslichkeitsverhalten von Rhenium.....	111
6.3.2.1.	Löslichkeit von ReO ₂ (s) in reduzierenden NaCl-Lösungen.....	111
6.3.2.2.	Löslichkeitsverhalten in NaReO ₄ -Lösungen	112
6.3.3.	Festphasencharakterisierung von Rhenium.....	116
6.3.3.1.	XRD-Messungen der Re-Proben unter Untersättigungsbedingungen	116
6.3.3.2.	XRD-Messungen der Re-Proben unter Übersättigungsbedingungen.....	117
6.3.4.	Thermodynamische Modellierung der Löslichkeit von Re(IV).....	119
VII.	Zusammenfassung.....	123

7.1. Verhalten von Tc(IV) in sulfathaltigen verdünnten bis konzentrierten Lösungen.	123
7.2. Verhalten von Tc(IV) und Tc(VII) in verdünnten und konzentrierten Sulfidlösungen	124
7.3. Verhalten von Tc(IV) und Tc(VII) in gluconathaltigen Lösungen	125
7.4. Verhalten von Re(IV) und Re(VII) in NaCl-Lösungen. Vergleich mit Technetium.	126
Anhang	127
Literaturverzeichnis.....	130
Tabellenverzeichnis	136
Abbildungsverzeichnis	138

I. Einleitung

1.1. Endlagersicherheitsforschung

Die Kernspaltung von Uran und Plutonium wird seit den 1950er Jahren zur zivilen Stromerzeugung genutzt. Bei diesem Prozess werden eine Vielzahl von Spaltnukliden (bspw. ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{90}Sr , etc.) gebildet. ^{99}Tc ist eines der häufigsten Spaltprodukte mit einer Ausbeute von ca. 6 %. Neben dem Kernbrennstoffkreislauf fallen auch in Forschungseinrichtungen sowie im Bereich der medizinischen Diagnostik nukleare Abfälle an. Auf Grund der teils sehr langen Halbwertzeiten und hohen Radiotoxizität der Radionuklide bedarf es einer sicheren Endlagerung dieser Abfälle über einen sehr langen Zeitraum. Radioaktive Abfälle lassen sich in schwach-/mittelaktive Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung (L/ILW) und wärmeerzeugende hochaktive Abfälle (HLW) einteilen. Letztere verursachen etwa 99 % der Gesamtaktivität, stellen jedoch nur einen kleinen Teil des Gesamtabfallvolumens dar.^[1]

International herrscht eine große Einigkeit über die tiefengeologische Endlagerung der radioaktiven Abfälle als geeignetste und sicherste Option für den Verbleib des radioaktiven Abfalls. Hierbei werden drei geologische Formationen als mögliche Wirtsgesteinstypen für potenzielle Endlager in Betracht gezogen: kristallines Gestein (wie z.B. Granit), Ton- und Salzgestein. Der Aufbau der Endlagerstätte beruht auf einem Multibarrieren-Konzept, wonach der Abfall bestmöglich isoliert werden soll, um eine Freisetzung von Radionukliden in die Biosphäre zu verhindern oder signifikant zu verzögern.

Die erste Barriere von Abfällen stellt die Abfallmatrix dar, welche je nach Art der radioaktiven Abfälle aus dem abgebrannten Kernbrennstoff bzw. einer Glasmatrix (HLW) oder zementierten / bituminierten Feststoffen (L/ILW) besteht, die ihrerseits in einem Stahlbehälter eingeschlossen sind. Die Endlagerkonzepte in den nordischen Ländern Finnland und Schweden sehen die Einlagerung des Abfalls in Behältern aus Kupfer vor, welche gegenüber den Stahlbehältern korrosionsbeständiger sind.^[2] Als zweite, geo-technische Barriere versteht man die unmittelbare Umgebung um das Abfallgebände. Diese setzt sich, je nach verwendetem Wirtsgestein des Endlagers, aus Versatzmaterialien wie Bentonit oder Salzgrus zusammen.^[3] Die letzte Barriere stellt das jeweilige Wirtsgestein dar, welches sich entweder aus kristallinem Gestein, Ton- oder Salzgestein zusammensetzt.

Eine Endlagerstätte in kristallinem Gestein wird derzeit als geeignetstes Konzept in Finnland und Schweden verfolgt, aber auch von Ländern wie Kanada, Tschechien, Japan, Spanien und auch Deutschland in Betracht gezogen.^[4,5] Kristallingestein bietet eine hohe Stabilität sowie eine geringe Wärmeempfindlichkeit und eine niedrige Minerallöslichkeit. Nachteilig sind jedoch die natürlich vorhandenen Klüfte im Gestein, die Wege für den Wassereintritt und die Mobilisierung von Radionukliden in die Biosphäre darstellen können.^[4,5] Tonformationen zeichnen sich durch eine geringe Löslichkeit, hohes Rückhaltevermögen für Radionuklide sowie ein hohes Sorptions- und geringes Durchlässigkeitsvermögen aus.^[3] Jedoch besitzen Tongesteine eine geringe Wärmeleitfähigkeit und bedürfen auf Grund ihrer Plastizität während der Bauphase eines Endlagers besonderer technischer Anstrengungen. Zurzeit werden Tonformationen für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Belgien, der Schweiz, Frankreich und Deutschland in Betracht gezogen. Salzgesteinsformationen weisen gute physikalische Eigenschaften wie hohe Temperaturbeständigkeit, geringe Durchlässigkeit und gutes Verformungsverhalten auf.^[3,6] Außerdem wird erwartet, dass Salzgestein über geologische Zeiträume hinweg trockene Bedingungen bietet. Bisher ist die Waste Isolation Pilot Plant (WIPP), ein unterirdisches Endlager in der Salado Salzgesteinsformation (New Mexico, USA), als einziges Endlager für transuranhaltige Abfälle aus militärischen Anwendungen in Betrieb.^[7] In Deutschland wird die sichere Endlagerung in Salzgestein ebenfalls diskutiert.

Für die langfristige Sicherheitsbewertung (Safety Assessment) von Endlagern für nukleare Abfälle ist ein ausführliches Verständnis der möglichen Radionuklid-Migrationspfade vom Endlager in die Biosphäre von entscheidender Bedeutung. In diesem Zusammenhang muss das Eindringen von Wasser in das Endlager mit anschließender Bildung wässriger Systeme als mögliches Szenario in Betracht gezogen werden.^[1] Je nach Wirtsgestein können sich unterschiedlich stark konzentrierte wässrige Systeme von sehr verdünnten Lösungen in Granit- und Tongestein bis hin zu hochkonzentrierten Salzlaugen (insbesondere in Steinsalz, aber auch in bestimmten Tonformationen) bilden. Die genaue Kenntnis der Freisetzungs- und Rückhaltungsprozesse von Radionukliden, wie das Löslichkeitsverhalten in verdünnten sowie konzentrierten Lösungen, Redoxprozesse sowie das Sorptions- und Komplexierungsverhalten sind wichtige Parameter, um realitätsnahe Aussagen zur Langzeitsicherheit potentieller Endlager treffen zu können.

1.2. Technetium

Technetium ($Z = 43$) ist ein Element der 7. Hauptgruppe des Periodensystems und steht direkt unterhalb von Mangan und Rhenium. Seine Existenz wurde bereits vor fast 150 Jahren von dem russischen Chemiker Dmitri Mendeleev vorhergesagt. 1937 wurde es von C. Perrier und E. Segrè entdeckt.^[8,9]

1.2.1. Redoxverhalten von Technetium

Technetium besitzt zahlreiche unterschiedliche Redoxzustände, die von -I bis +VII reichen.^[10] In wässrigen Systemen sind die stabilsten Oxidationsstufen von Technetium Tc(IV) und Tc(VII). Tc(VII) liegt in wässrigen Lösungen als gut lösliches und mobiles anionisches Perotechnetat TcO_4^- vor, während sich unter reduzierenden Bedingungen Tc(IV) und die schwer lösliche Festphase $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ bildet.^[11,12] Tc(I) wird durch Soft-Donor-Liganden wie CO stabilisiert und trat im Zusammenhang mit Abfällen in den Hanfordtanks auf.^[13] Tc(III)-Spezies sind primär unter sehr sauren Bedingungen stabil, wobei sie meist als polymere Spezies (oft als gemischte Tc(III)/Tc(IV)-Komplexe) auftreten.^[14] Tc(III), Tc(V) und Tc(VI) werden vor allem in Gegenwart von chelatisierenden, organischen Liganden als stabil beschrieben.^[15]

Der Redoxzustand eines Systems wird durch das Gleichgewicht zwischen den oxidierten und reduzierten Formen eines bestimmten Elements definiert.



Die Oxidation wird durch eine Elektronenaufnahme und das reduzierte Element durch eine Elektronenabgabe charakterisiert. Um bei einer chemischen Reaktion vorhersagen zu können welches Element reduziert bzw. oxidiert wird, erfolgt die Einordnung in die elektrochemische Reihe, bei der das Elektrodenpotential durch die Nernst-Gleichung wiedergegeben wird.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}\right) \quad (2)$$

Mit E dem Redoxpotential, E° dem Standardelektronenpotential, R der universellen Gaskonstante, T der Temperatur in Kelvin, n der Anzahl der übertragenen Elektronen, F der

Faradaykonstanten und a der Aktivitäten der einzelnen Redoxpartner. Der absolute Wert des Elektrodenpotentials eines Redoxpaares kann nicht direkt experimentell gemessen werden. Das Elektrodenpotential wird daher als Reduktionspotential gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode (SHE), welche per Definition auf Null gesetzt wird, bestimmt und als E_h -Wert angegeben.

Das Redoxpotential eines Systems lässt sich in Analogie zur Definition des pH-Wertes als pe -Wert wie folgt definieren:

$$pe = -\log a_{e^-} \quad (3)$$

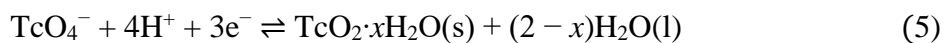
Der E_h - und pe -Wert können wie folgt ineinander umgewandelt werden:

$$E_h = -\frac{RT}{F} \ln(a_{e^-}) = \frac{RT \ln(10)}{F} pe \quad (4)$$

mit $pe = 16,9 E_h$ [V] bei einer Temperatur von $T = 298,15$ K (25 °C).

Ein nützliches Hilfsmittel zur Bewertung und Veranschaulichung der Verteilung der Oxidationszustände eines bestimmten Elements bzw. Radionuklids sind die pe -pH-Diagramme, die auch als Pourbaix-Diagramme bezeichnet werden. Auf der Grundlage der verfügbaren thermodynamischen Daten für die verschiedenen Redoxübergänge und Oxidationsstufen stellen Pourbaix-Diagramme die Stabilitätsbereiche bestimmter wässriger Spezies oder Festphasen innerhalb der betrachteten pe - und pH-Bereiche graphisch dar. Die dominierenden Oxidationsstufen werden durch Grenzlinien getrennt, die eine 50:50-Verteilung der jeweiligen wässrigen und oder festen Spezies darstellen. Darüber hinaus sind die Grenzlinien der Wasserreduktion und -oxidation dargestellt, welche die Stabilität eines bestimmten Systems in wässriger Lösung inhärent einschränken. Die Auftragung der experimentell gemessenen pH- und pe -Werte in ein Pourbaix-Diagramm stellt ein nützliches Instrument dar, um direkte Informationen über den erwarteten Redoxzustand eines Elements, unter den untersuchten Bedingungen zu erhalten.

Die Redoxchemie von Technetium ((VII) \rightleftharpoons (IV)) in wässrigen Systemen wird vor allem durch die folgende Redoxgleichung beschrieben:



Das Standardreduktionspotenzial für die Gleichung (5) beträgt $E^\circ = (0,746 \pm 0,012)$ Volt und der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ = (37,831 \pm 0,609)$ für eine frisch gefällte Technetiumoxid Festphase.^[12]

Abbildung 1 zeigt das Pourbaix-Diagramm von Tc, berechnet im Bereich von $0 \leq \text{pH} \leq 14$ und $-15 \leq \text{pe} \leq 15$ unter Verwendung der von Yalçıntaş *et al.* und NEA-TDB veröffentlichten thermodynamischen Daten.^[12,16] Die durchgezogene dunkelblaue Linie entspricht der thermodynamischen Gleichgewichtslinie für das Redoxpaar $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$, berechnet für $I = 0$ und $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-5}$ M gemäß Reaktion (5).

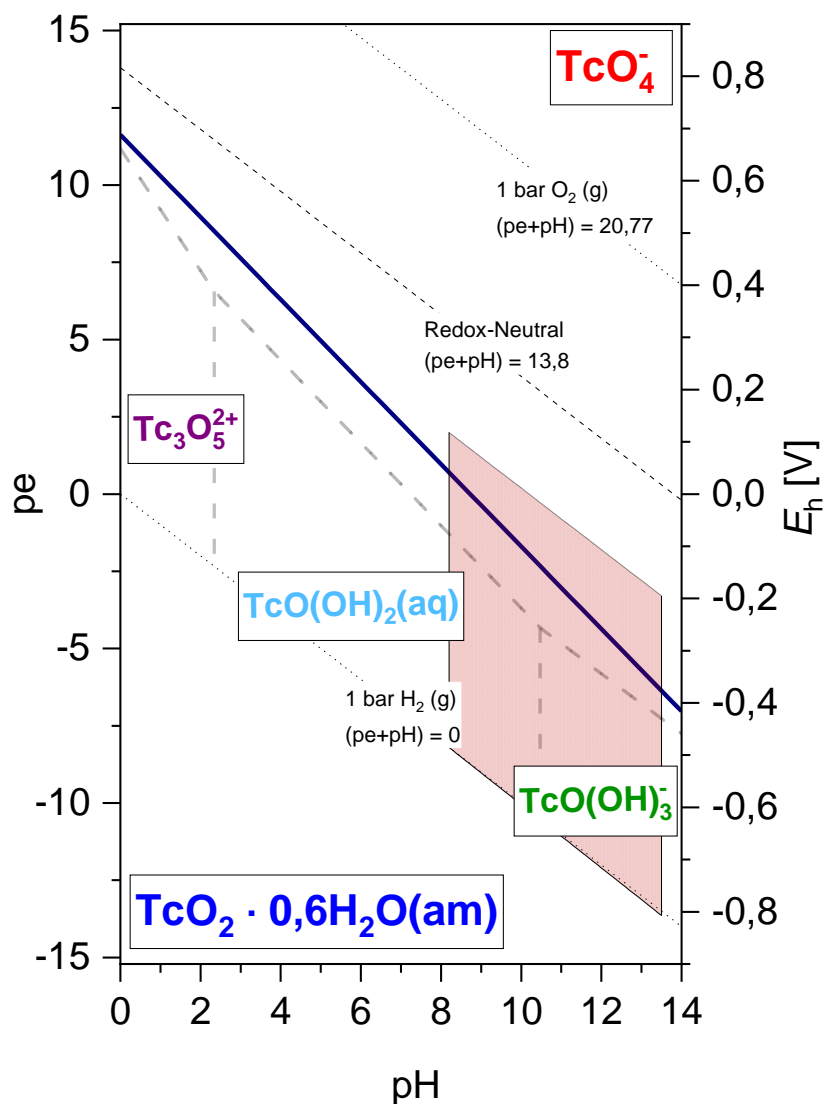


Abbildung 1: Pourbaix-Diagramm von Tc berechnet für eine hypothetische Ionenstärke von 0 und einer Technetiumkonzentration von $[Tc]_{tot} = 10^{-5} M$ gemäß den thermodynamischen Daten aus Yalçıntaş et al.^[16] Die dunkelblaue Linie stellt die Stabilitätslinie zwischen TcO_4^- und $TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$ dar, während die grauen gestrichelten Linien die Grenzlinien der einzelnen wässrigen Spezies repräsentieren. Der rot abgegrenzte Bereich stellt orientierend und exemplarisch die in potentiellen Endlagern und bei unterschiedlichen pH-Werten möglichen reduzierenden E_h -Bereiche dar.

Nach der Schließung eines tiefeologischen Endlagers, werden reduzierende Bedingungen als Folge der anoxischen Korrosion von Eisen und Stahl im Endlager dominieren. Durch die Korrosion wird in erster Näherung ein E_h -Bereich definiert, welcher durch die Grenzreaktionen $Fe(0)/H_2$ und Magnetit/ $Fe(III)$ eingegrenzt ist (roter Bereich in Abbildung 1).^[17,18]

Unter diesen erwarteten Bedingungen wird Tc hauptsächlich in der reduzierten +IV Oxidationsstufe stabilisiert und die Chemie wässriger Lösungen durch diese Spezies dominiert.

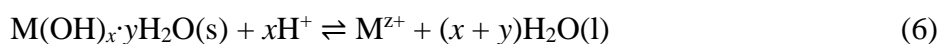
1.2.2. Hydrolyse und Löslichkeitsverhalten von Tc(IV)

Die Löslichkeit und Hydrolyse von Tc(IV) wurde bisher in einer begrenzten Anzahl von Arbeiten hauptsächlich in Lösungen mit geringer Ionenstärke untersucht. Meyer *et al.* führten Löslichkeitsstudien mit einer $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ Festphase durch, die entweder durch eine Fällungsreaktion mit Hydrazin oder durch elektrochemische Abscheidung hergestellt wurde.^[19] Das Löslichkeitsverhalten wurde von den Autoren ausgehend von Untersättigungsbedingungen im pH-Bereich von $1 \leq \text{pH} \leq 10$ durchgeführt.^[19] Unter sauren Bedingungen wurde eine erhöhte Löslichkeit beobachtet, die durch die Bildung zweier kationischer Hydrolysespezies, TcO_2^+ und $\text{TcO}(\text{OH})^+$ erklärt wurde.^[19,20] In schwach sauren bis schwach alkalischen Lösungen, $4 \leq \text{pH} \leq 10$, wurde die sehr geringe und pH-unabhängige Löslichkeit mit der Gleichgewichtsreaktion $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + (x-1)\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ beschrieben. Ein Jahr später führten Eriksen *et al.* Löslichkeitsstudien von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in Abhängigkeit von pH und p_{CO_2} durch. Ihre Daten bestätigten die von Meyer und Mitarbeitern ermittelte pH-unabhängige Löslichkeit von Tc im pH-Bereich von 6 bis 9,5.^[21] Die Autoren untersuchten auch die Löslichkeit unter alkalischeren Bedingungen und stellten eine Zunahme der Löslichkeit mit einer Steigung von +1 bei pH-Werten über $\approx 9,5$ fest. Sie erklärten den Anstieg mit der Bildung einer negativ geladenen Tc(IV)-Hydrolysespezies, $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$.^[21] Im Jahr 2004 untersuchten Hess *et al.* die Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in verdünnten bis konzentrierten NaCl-Systemen (bis zu 5,0 M) und unter sauren Bedingungen (bis zu 6,0 M HCl).^[22] Es wurde ein sehr deutlicher Anstieg der Löslichkeit in konzentrierten NaCl-Lösungen beobachtet, welche durch Ionen-Wechselwirkungsprozesse interpretiert wurde. Hess *et al.* erbrachten auch den Nachweis für die Bildung von Tc(IV)-Chloridokomplexen bei $\text{pH} \leq 1$.^[22] Auf der Grundlage ihrer Löslichkeitsdaten ließen sich umfassende thermodynamische Daten sowie Aktivitätsmodelle ableiten.^[22] In neuen Studien untersuchten Yalçıntaş, Baumann und Kollegen die Löslichkeit von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten NaCl-, KCl-, MgCl_2 - und CaCl_2 -Lösungen.^[16,23] Für die verdünnten Systeme sind die Löslichkeitsdaten in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Hingegen war die Löslichkeit in konzentrierten Salzlösungen unter sauren Bedingungen signifikant erhöht, was sich auf starke Ionen-Wechselwirkungsprozesse zurückzuführen lässt. Die Bildung der anionischen Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ wurde in alkalischen NaCl- und KCl-Lösungen bestätigt.^[16,23] In konzentrierten alkalischen MgCl_2 - und CaCl_2 -Lösungen beobachteten Yalçıntaş *et al.* hingegen einen signifikanten Anstieg der Löslichkeit von Tc(IV), der auf die Bildung ternärer Ca/Mg-Tc(IV)-OH-Spezies zurückgeführt wurde.^[16] Durch die Kombination ihrer Löslichkeitsergebnisse mit

einer umfassenden Festphasencharakterisierung und DFT-Berechnungen erstellten die Autoren umfassende chemische, thermodynamische und (SIT, Pitzer-) Aktivitätsmodelle für die untersuchten Tc(IV)-Systeme. Diese Modelle wurden als Grundlage für die vorliegende Arbeit verwendet.

1.2.3. Definition von Löslichkeits- und Hydrolysereaktionen und Aktivitätsmodellen

Die Löslichkeit eines Metalloxids in wässrigen Lösungen ohne komplexierende Liganden kann mit Hilfe von Gleichung (6) beschrieben werden:



Die konditionale Stabilitätskonstante K' lässt sich aus Gleichung (6) wie folgt ableiten:

$$K' = [\text{M}^{z+}][\text{H}^+]^{-x} \quad (7)$$

bzw.

$$\log K' = \log[\text{M}^{z+}] - x \log[\text{H}^+] \quad (8)$$

Die Standardlöslichkeitskonstante $\log K^\circ$ welche bei $I = 0$ und $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ gilt, wird wie folgt ausgedrückt:

$$\log K^\circ = \log K' + \log \gamma_{\text{M}^{z+}} + (x+y) \log a_w - x \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (9)$$

wobei a_w die Aktivität von Wasser und γ_i die Aktivitätskoeffizienten des Ions i beschreiben.

Man beachte, dass die Löslichkeitskonstante sowohl das Gleichgewicht zwischen einer Festphase ($M(OH)_x \cdot yH_2O(s)$) und dem nicht hydrolysierten Kation (M^{z+}), aber auch zwischen der Festphase und einer bestimmten Hydrolysespezies ($M(OH)_x(z-x)$) darstellen kann. In Abwesenheit weiterer komplexierender Liganden außer Hydroxid und Wasser kann die Löslichkeitskurve einer bestimmten Festphase als Summe aller Gleichgewichtsreaktionen, die zur Hydrolyse beitragen, berechnet werden. Bringen zusätzliche Liganden (L) durch Komplexbildung mit dem Metallkation weitere aquatische M-L-Spezies in Lösung, erhöht sich dementsprechend die Gesamtlöslichkeit relativ zum ausschließlich hydrolysebestimmten System. Bilden sich bei Anwesenheit von Liganden neue stabilere M-L-Festphasen aus, kann die Gesamtlöslichkeit auch relativ zum rein hydrolysebestimmten System deutlich verringert sein.

In Lösungen mit einer Ionenstärke von $I \geq 0$ treten potentiell nicht vernachlässigbare Wechselwirkungen zwischen den Ionen in den Elektrolytlösungen auf. Diese können nicht mehr als ideale Lösungen beschrieben werden und Aktivitätskoeffizienten müssen berücksichtigt werden. Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten werden verschiedene Aktivitätsmodelle verwendet, welche meist auf der Theorie von Debye und Hückel basieren.^[24] In höher konzentrierten Lösungen mit $I \geq 0,5$ m, wie sie u.a. in dieser Arbeit untersucht werden, verliert das Gesetz von Debye und Hückel seine Gültigkeit und muss erweitert werden. Die SIT (engl. Specific ion Interaction Theory) nach Brønsted, Guggenheim, Scatchard und Ciavatta stellt eine solche Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie dar.^[25–32] Das SIT-Modell berücksichtigt neben der Ionenladung, der Ionenstärke auch das Eigenvolumen der Ionen sowie den Einfluss von nichtelektrostatischen Ionen-Wechselwirkungen. Es ist im Allgemeinen bis zu einer Ionenstärke von etwa $3,5 \cdot \text{mol kg}^{-1}$ gültig, jedoch könnten neuere Studien von u.a. Fellhauer *et al.*, Yalçıntaş *et al.* bestätigen, dass das SIT-Modell in Einzelfällen auch für Lösungen mit höheren Ionenstärken verwendet werden kann.^[16,33–36]

$$\log_{10}\gamma_i = -z_i^2 D + \sum_k \varepsilon(i, k, I_m) m_k \quad (10)$$

Wobei z_i die Ionenladung des Ions i , $\varepsilon(i, k, I_m)$ die Ioneninteraktionskoeffizienten des Ions i mit dem Gegenion k bei einer Ionenstärke von I_m , m_k die Konzentration in molal (mol kg^{-1}) des Ions k , und D dem Debye-Hückel-Term darstellen. Per Definition wird der

Ioneninteraktionskoeffizient von Ionen derselben Ladung und neutral geladenen Spezies als Null gesetzt.^[11]

$$D = \frac{A \cdot \sqrt{I_m}}{1 + B \cdot a_i \sqrt{I_m}} \quad (11)$$

Mit den Parametern $A = (0,509 \pm 0,001)$ und $B \cdot a_i = 1,5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1 bar.

Die molale Ionenstärke wird durch folgenden Term beschrieben:

$$I_m = 0,5 \sum_i m_i z_i^2 \quad (12)$$

Für noch höher konzentrierte Lösungen bedient man sich des Pitzer-Modells welche die Auswirkung von binären Ion-Ion-Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite in Abhängigkeit der Ionenstärke berücksichtigt. Zusätzlich werden auch Wechselwirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung, zwischen geladenen Ionen und neutralen Spezies sowie ternäre Wechselwirkungsprozesse mit einbezogen.^[37,38]

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde das SIT-Modell für die Ionenstärkekorrekturen in Systemen mit $I > 0$ bevorzugt. Die verwendeten SIT Ioneninteraktionskoeffizienten sowie die Stabilitätskonstanten für die Hydrolyse- und Löslichkeitsreaktion von Tc sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgeführt. Nur in bestimmten Fällen wurde der Pitzer-Ansatz verwendet, wobei die thermodynamischen Daten und Pitzer-Koeffizienten aus der Thermodynamischen Referenzdatenbank THEREDA genutzt wurden.^[39,40] Für die vorliegende Arbeit wurden die $\log K^\circ$ -Werte von Yalçıntaş *et al.* für die Berechnung der Löslichkeitskurven verwendet.

Tabelle 1: *Tc(IV) Löslichkeitsreaktionen und die dazugehörigen Standardlöslichkeitskonstanten $\log *K^\circ$ aus der NEA-TDB sowie Yalçintaş et al. und Baumann et al..*^[12,16,41]

Reaktion	$\log K^\circ$	$\log K^\circ$
	(NEA-TDB)	(Yalçintaş et al. /Baumann et al.)
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 2/3\text{H}^+ \leftrightarrow 1/3\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+} + 2,8/3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		$-1,53 \pm 0,15$
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 0,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$		$-8,8 \pm 0,50$
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 1,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$		$-19,27 \pm 0,06 / -19,0 \pm 0,2$
$2\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Tc}_2\text{O}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$12,990 \pm 0,410$	
$\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	$-10,920 \pm 0,170$	
$\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{TcO}_2(\text{am,hyd,frisch}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$37,831 \pm 0,609$	
$\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{TcO}_2(\text{am,hyd,gealtert}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$8,720 \pm 0,400$	
$\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 0,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$		$5,3 \pm 0,2$
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Tc}(\text{OH})_3\text{CO}_3^- + \text{H}^+$	$-7,200 \pm 0,600$	
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{TcCO}_3(\text{OH})_2(\text{aq})$	$1,100 \pm 0,300$	

Tabelle 2: *Ausgewählte verwendete Ioneninteraktionskoeffizienten in dieser Arbeit.*

Spezies		$\epsilon_{i,k} [\text{kg mol}^{-1}]$	Quelle
j	k		
H^+	Cl^-	$0,12 \pm 0,01$	[12]
Na^+	GLU^-	$-0,07 \pm 0,01$	[42]
$\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{OH})_2^{2+}$	Cl^-	$-0,43 \pm 0,11$	[12]
$\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+}$	Cl^-	$-0,41 \pm 0,05$	[16]
$\text{TcO}(\text{OH})_3^-$	Na^+	$-0,08 \pm 0,04$	[12]
TcO_4^-	Na^+	$0,05 \pm 0,10$	[16]
$\text{TcCO}_3(\text{OH})_3^-$	Na^+	$-0,09 \pm 0,05$	[41]

1.2.4. Komplexierungsreaktionen von Technetium

Komplexierungsreaktionen können die wässrige Speziation eines bestimmten Metallions erheblich beeinflussen und sich dementsprechend auf das Löslichkeitsverhalten und die Sorptionseigenschaften auswirken. In der Literatur gibt es nur eine begrenzte Anzahl von experimentellen Studien, die die Komplexierung von Tc(IV) mit anorganischen und

organischen Liganden untersuchen. Mehrere dieser Studien befassten sich mit dem System Tc(IV)-Carbonat, welches auf Grund der starken Affinität von Carbonat zu harten Lewis-Säuren (wie bspw. Tc(IV)) in der Lage ist die Hydrolysereaktion selbst unter stark alkalischen Bedingungen zurück zu drängen. Dieser Effekt ist beispielhaft in den Abbildung 2a und 2b dargestellt, in denen die vorherrschenden Tc-Spezies in Abwesenheit und Anwesenheit von Carbonat verglichen werden.

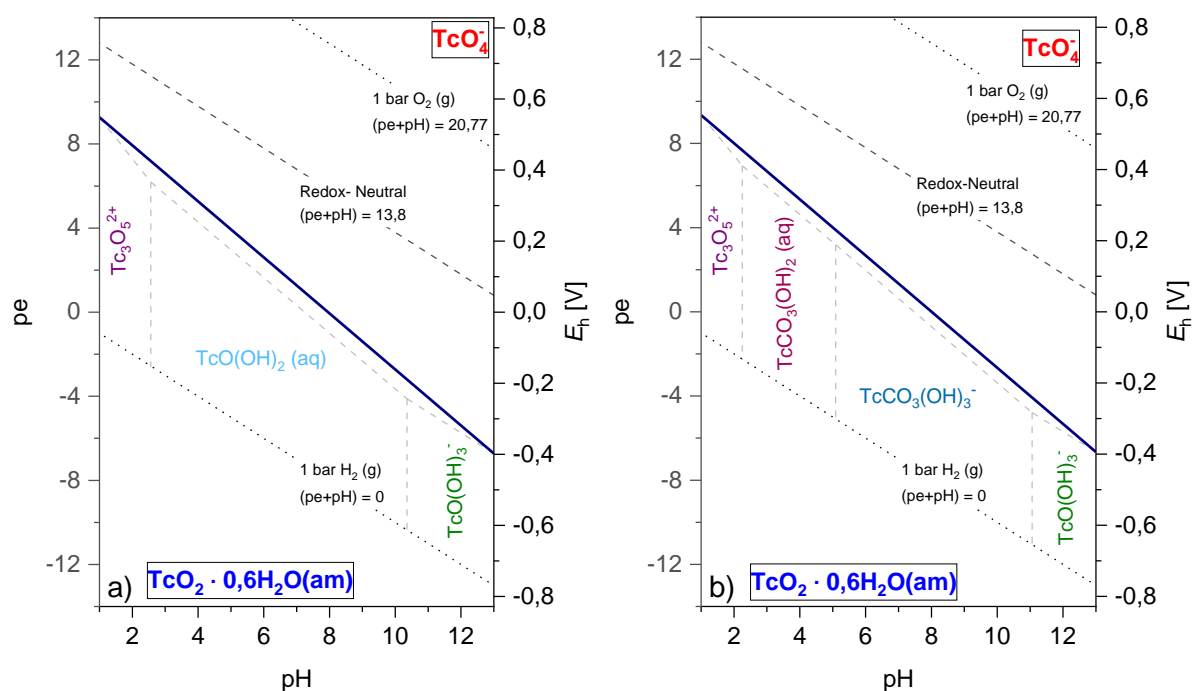


Abbildung 2: Pourbaix-Diagramme von Tc berechnet für $1 \leq pH_m \leq 13$ und $-14 \leq pe \leq 14$ in Lösungen mit: a) 0,1 M HCl–NaCl–NaOH, und b) 0,1 M HCl–NaHCO₃–Na₂CO₃–NaOH, mit $C_{tot} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 0,01$ M. Die Berechnungen wurde mit den Daten aus der NEA-TDB (für die Tc-Carbonatspezies) sowie von Baumann et al. und Yalçintaş et al. durchgeführt.^[11,12,15,16,23,41]

Die löslichkeitsbestimmende Festphase wird durch die Wechselwirkung von Tc(IV) mit Carbonat nicht beeinflusst. Jedoch zeigen thermodynamische Berechnungen, dass die Bildung von Tc(IV)-Carbonat-Komplexen zu einem deutlichen Anstieg der Löslichkeit von TcO₂·0,6H₂O(am) führt, wie die Löslichkeitskurve in Abbildung 3 für:

$$C_{tot} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 0,01 \text{ M zeigt.}$$

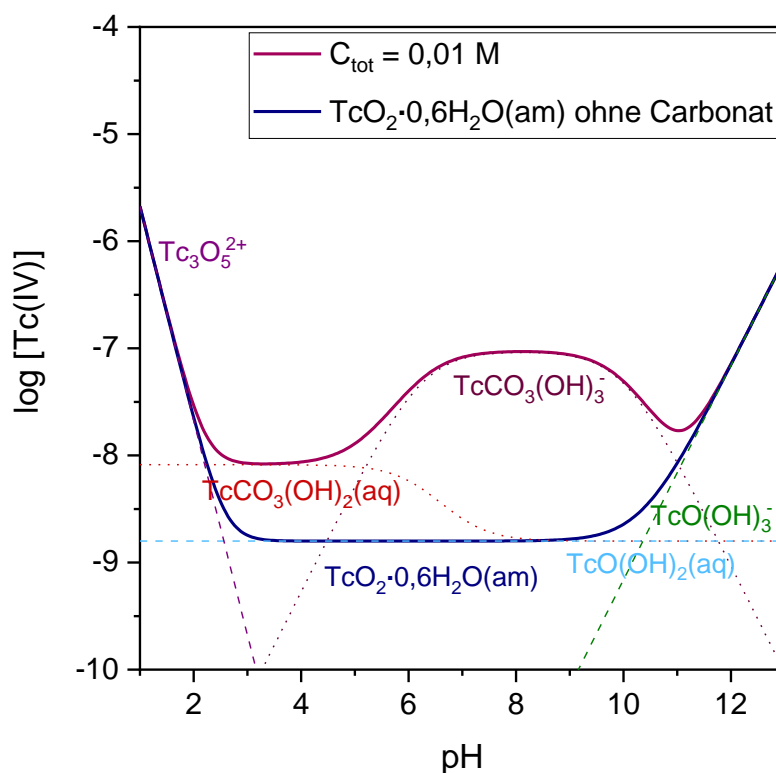


Abbildung 3: Löslichkeitskurve von Tc(IV) berechnet für $1 \leq pH_m \leq 13$ in 1 M HCl–NaCl–NaOH Lösungen ohne Carbonat (dunkelblaue Linie) und in Anwesenheit von Carbonat $C_{tot} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 0,01$ M (purpurrote Linie). Die gestrichelten Linien stellen die wässrigen Spezies dar. Für die Berechnung der Löslichkeitskurve wurden Daten aus der NEA-TDB (für die Tc-Carbonatspezies) sowie von Baumann et al. und Yalçintaş et al. verwendet.^[11,12,15,16,23,41]

Starke Wechselwirkungen zwischen dem Metallion und einem bestimmten Liganden können darüber hinaus zur Bildung und Ausfällung schwerlöslicher Festphasen führen, wie sie z.B. für Actinid-Phosphat-Systeme ($An(III)PO_4(s)$ oder $(AnO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O(s)$) beschrieben wurden.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Wechselwirkung von Tc mit Sulfat, Sulfid und Gluconat untersucht. Es ist zu erwarten, dass sich Tc-Komplexe mit Sulfat und Gluconat in der wässrigen Phase bilden, während die mögliche Bildung von schwerlöslichen Tc(IV)-Sulfid-Festphasen bereits in der Literatur angedeutet wurde. Weitere Einzelheiten zur Motivation für die Untersuchung dieser Systeme sowie eine Zusammenfassung früherer Untersuchungen zur Wechselwirkung von Tc mit diesen Liganden sind in den Kapiteln III bis V enthalten.

1.3. Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Dissertation ist die verbesserte Beschreibung von drei Hauptaspekten der aquatischen Technetiumchemie, namentlich von Redoxprozessen, Löslichkeitsphänomenen und Komplexbildungsreaktionen mit anorganischen und organischen Liganden. Die Studie deckt systematisch saure bis stark alkalische pH-Bedingungen ab, befasst sich ausnahmslos mit anoxischen bis stark reduzierenden chemischen Systemen und reicht systematisch von verdünnten bis hochkonzentrierten Salzsäure-Systemen. Obwohl die Arbeit primär zu einem verbesserten grundlegenden wissenschaftlichen Verständnis dieser Hauptaspekte / Prozesse beitragen soll, decken einige der untersuchten Systeme Randbedingungen ab, die für verschiedene Endlagerkonzepte im Kontext der nuklearen Entsorgung von großer Relevanz sind. Die experimentellen Ergebnisse geben Aufschluss über das Rückhalte- und potenzielle Migrationsverhalten von Technetium unter solchen endlagerrelevanten Bedingungen. Die Kombination von wissenschaftlicher Grundlagenforschung und potentieller Anwendung wird in der Diskussion der vier Hauptkapitel der Dissertation hervorgehoben. Die Hauptziele dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- i. *Weiterführende Untersuchung der Löslichkeit von Tc(IV) in sulfathaltigen Lösungen mit $I = 0,3 - 5,0 \text{ M NaCl-Na}_2\text{SO}_4$, $I = 13,5 \text{ M MgCl}_2\text{-MgSO}_4$ und $I = 13,5 \text{ M CaCl}_2\text{-CaSO}_4$ in Gegenwart von Reduktionsmitteln.* In einem ersten Schritt, welcher bereits im Rahmen meiner Masterarbeit durchgeführt wurde, wurden die A_m -Werte, die für die genaue Bestimmung der pH_m -Werte in Lösungen mit erhöhter Ionenstärke erforderlich sind, experimentell für Sulfat- und Sulfat-Chlorid-Systeme bestimmt. E_h -, pH_m -Werte sowie die Technetiumkonzentration in den Proben werden in regelmäßigen Zeitabständen fortgeführt und anhand von Pourbaix- und Löslichkeitsdiagrammen ausgewertet. Die Charakterisierung der Festphasen (XRD, REM-EDX, XANES, EXAFS) und die Bestimmung der Speziation in Lösung (XANES) werden ebenfalls durchgeführt. Die experimentelle Studie befasst sich mit dem möglichen Einfluss von Sulfat auf die Löslichkeit von Tc(IV) unter den in tiefengeologischen Endlagern vorgesehenen reduzierenden Bedingungen. Wegen der zu erwartenden starken Konkurrenz zur Hydrolyse-reaktion umfasst die Studie verdünnte bis konzentrierte Sulfat-Systeme mit $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} = 0,001 \text{ bis } 1,0 \text{ M}$ (Kapitel III).

-
- ii. *Untersuchungen des Einflusses von Sulfid auf das Löslichkeitsverhalten von Tc anhand einer Reihe von Löslichkeitsexperimenten, die unter Unter- und Übersättigungsbedingungen in 0,5 und 5,0 M NaCl-Na₂S-Systemen durchgeführt werden. Zusätzlich zu Na₂S wird in ausgewählten Systemen Na₂S₂O₄ als Reduktionsmittel verwendet. Systematische E_h -, pH_m - und Technetiumkonzentrationsmessungen werden durch Festphasencharakterisierungsmethoden (REM-EDX und XPS) ergänzt. Die Kombination von Löslichkeitsexperimenten mit Festphasencharakterisierung soll Hinweise auf die Bildung von Tc-S-Festphasen unter endlagerrelevanten Bedingungen sowie Erkenntnisse über die Relevanz dieser Festphasen relativ zu TcO₂·xH₂O(am) bei der Kontrolle der Löslichkeit von Tc in alkalischen Systemen liefern (Kapitel IV).*
- iii. *Untersuchung der Komplexierung von Tc mit Gluconat unter anoxischen bis stark reduzierenden Bedingungen mit einer Kombination aus Löslichkeitsexperimenten ausgehend von Unter- und Übersättigungsbedingungen und fortgeschrittenen spektroskopischen Techniken (K- und L₃-Kanten-XAFS). Die Experimente decken ein breites Spektrum von Ionenstärken (0,5 - 5,0 M NaCl-NaGLU), Gluconatkonzentrationen ($0,001 \text{ M} \leq [\text{GLU}]_{\text{tot}} \leq 0,5 \text{ M}$) und Redoxbedingungen (definiert durch Sn(II), Na₂S₂O₄, Hydrazin sowie ungepufferte Redoxsysteme) ab. Besonderes Augenmerk wird auf die genaue Bestimmung der Oxidationsstufe von Tc in der wässrigen Phase gelegt, da sowohl Tc(IV)- als auch Tc(V)-GLU-Komplexe bereits in der Literatur beschrieben wurden. Die Kombination von systematischen Löslichkeitsexperimenten mit fortgeschrittenen Charakterisierungstechniken zielt darauf ab, ein grundlegendes Verständnis der Redox- und Komplexierungsreaktionen in diesem System zu erlangen und ein vorläufiges thermodynamisches Modell für Berechnungen unter geochemischen Bedingungen zu erstellen, die für die nukleare Entsorgung relevant sind (Kapitel V).*
- iv. *Untersuchungen der chemischen Analogie zwischen Tc und Re anhand einer umfassenden Reihe von Über- und Untersättigungs-Löslichkeitsexperimenten mit ReO₄⁻ bzw. ReO₂(s) in 0,1 M NaCl-Lösungen, die Sn(II) oder Na₂S₂O₄ als reduzierende Chemikalien enthalten. Die Experimente werden unter analogen Bedingungen wie bei früheren Studien mit Tc(VII) bzw. Tc(IV) durchgeführt, was den direkten Vergleich der Redox Eigenschaften und des Löslichkeitsverhaltens beider Elemente ermöglicht.*

Übersättigungs-Löslichkeitsexperimente mit $[\text{ReO}_4^-]_0 = 10^{-3} \text{ M}$ zielen auf die Untersuchung des Redoxübergangs Re(VII)/Re(IV) innerhalb eines Zeitrahmens von 352 Tagen ab und ermöglichen so die langfristige Beobachtung der Kinetik des in den untersuchten stark reduzierenden Systemen zu erwartenden Reduktionsprozesses. Übersättigungs-Löslichkeitsexperimente mit $\text{ReO}_2(\text{s})$ zielen auf die Ableitung chemischer und quantitativer thermodynamischer Modelle für die Löslichkeit und Hydrolyse von Re(IV) unter sauren bis stark alkalischen Bedingungen ab. Die in dieser Studie erzielten Ergebnisse werden mit früheren experimentellen Daten für Tc(IV) verglichen, aber auch mit den thermodynamischen Daten, die im Rahmen des Thermochemical Database-Projekts der Nuclear Energy Agency (NEA-TDB) für Tc(IV) aufgeführt sind.

II. Allgemeiner experimenteller Teil

Dieser Abschnitt fasst die wichtigsten experimentellen Methoden zusammen, die im Rahmen dieser Dissertation zur Charakterisierung der wässrigen und festen Phasen in den untersuchten Systemen verwendet wurden. Neben dieser allgemeinen Beschreibung werden zusätzliche spezifische experimentelle Einzelheiten in jedem der folgenden Hauptkapitel diskutiert.

2.1. Chemikalien und Analysemethoden

2.1.1. Allgemein verwendete Chemikalien

Für den Ansatz aller Proben wurde Reinstwasser aus einer Millipore Milli-Q[®] Advantage A10 Anlage (18,2 MΩ·cm bei 25 °C, ≤ 5 ppb TOC) bestückt mit einer Millipak[®] 40-Filtereinheit 0,22 μm, verwendet. Durch das Reinstwasser wurde zuvor für mindestens eine Stunde ein kontinuierlicher Argon-Gasstrom geleitet, um Spuren von Sauerstoff und Kohlendioxid aus der Lösung zu verdrängen.

2.1.2. pH - Messungen

Der pH-Wert wird definitionsgemäß als der negative dekadische Logarithmus der Aktivität von Protonen (H⁺) in wässrigen Lösungen beschrieben.

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+}) = -\log(m_{\text{H}^+}) - \log(\gamma_{\text{H}^+}^m) \quad (13)$$

wobei a_{H^+} die Protonenaktivität, $\gamma_{\text{H}^+}^m$ den molalen ($\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{Wasser}}^{-1}$) Aktivitätskoeffizienten und m_{H^+} die molale Protonenkonzentration beschreibt. Da sich die Aktivität der Protonen in Lösung bzw. die Einzelionenaktivitätskoeffizienten nicht separat experimentell ermitteln lassen, wurde eine allgemein gültige pH-Skala definiert, um die Säurekonzentration in Lösungen mit Ionenstärken $I \leq 0,1$ m zu bestimmen. Zur Messung des pH-Wertes empfiehlt die IUPAC (engl. International Union of Pure und Applied Chemistry) die sogenannte Harned Zelle, benannt nach ihrem Erfinder Herbert S. Harned. Diese Zelle besteht aus zwei getrennten Zellen; die eine Zelle ist mit einer mit Wasserstoffgas umspülten Platinelektrode bestückt, die andere besteht aus einer Silber / Silberchlorid Elektrode. Als Puffer dient Schwefel und als Elektrolyt Chloridionen aus Natriumchlorid oder Kaliumchlorid.



Die Reaktion in der Zelle kann folgendermaßen beschrieben werden:



Die Potentialdifferenz E_I in der Zelle kann mit der Nernst Gleichung wie folgt ausgedrückt werden:

$$E_I = E^\circ - \left(\frac{RT}{F} \ln 10\right) \log \left[\left(\frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}{m^\circ}\right) \left(\frac{m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}}{m^\circ}\right) \right], \quad (16)$$

mit E° der Standardpotentialdifferenz der Silber-Silberchlorid-Elektrode, m° der Standard Molalität und γ dem Aktivitätskoeffizienten von H^+ bzw. Cl^- .

Gleichung 16 kann wie folgt umgeschrieben werden:

$$-\log (a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}) = \frac{E_I - E^\circ}{\left(\frac{RT}{F} \ln 10\right)} + \log \left(\frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^\circ}\right) \quad (17)$$

Die Standardpotentialdifferenz E° der Silber-Silberchlorid-Elektrode kann durch die Messung einer reinen 0,01 M HCl bestimmt werden. Der Aktivitätskoeffizient der Chloridionen kann wiederum nicht direkt gemessen werden, weshalb er mit Hilfe der Bates-Guggenheim Konvention, welche auf der Debye-Hückel Theorie beruht, wie folgt berechnet werden kann:

$$\log_{10} \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{-A \sqrt{I_m}}{1 + B a_j \sqrt{I_m}} \quad (18)$$

wobei A und $B a_j$ druck- und temperaturabhängige Konstanten und I_m die molale Ionenstärke beschreiben. Die Bates-Guggenheim Konvention gilt streng genommen nur für 1:1 Elektrolyte und sehr geringe Ionenstärken von $I_m < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{Wasser}}^{-1}$.^[43]

In wässrigen Lösungen mit höherer Ionenstärke ($I \geq 0,1 \text{ m}$) müssen Ionenwechselwirkungsprozesse berücksichtigt werden, da diese einen erheblichen Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions sowie auf das Diffusionspotenzial („liquid junction“) in der Elektrode zwischen der Messlösung und dem Zwischenelektrolyt haben. Zudem kann die Bates-Guggenheim-Konvention bei höheren Ionenstärken nicht mehr angewendet werden. Aus diesem Grund wurde ein empirischer Korrekturfaktor (A-Faktor) eingeführt, der den Beitrag des „liquid junction“ Potentials sowie die Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions berücksichtigt. Der pH_m -Wert kann somit wie folgt aus dem experimentell gemessenen pH-Wert (pH_{exp}) berechnet werden:^[44,45]

$$\text{pH}_m = -\log_{10} m_{\text{H}^+} = \text{pH}_{\text{exp}} + A_m \quad (19)$$

Die A_m -Werte für die wichtigsten Elektrolytsysteme, die in dieser Arbeit von Interesse sind (NaCl, MgCl₂ und CaCl₂), wurden von Altmaier *et al.* übernommen.^[45,46] Die Autoren haben die folgenden A_m -Werte als Funktion der Salzkonzentration experimentell ermittelt:

$$A_m = 0,0988 + 0,1715m_{\text{NaCl}} + 0,0013 \cdot (m_{\text{NaCl}})^2 \quad (20)$$

$$A_m = -0,0887 + 0,4549m_{\text{MgCl}_2} + 0,0172 \cdot (m_{\text{MgCl}_2})^2 \quad (21)$$

$$A_m = 0,1176 + 0,4308m_{\text{CaCl}_2} + 0,0096 \cdot (m_{\text{CaCl}_2})^2 \quad (22)$$

Die A_m -Werte für Na₂SO₄ und NaCl-Na₂SO₄ Lösungen wurden in dieser Arbeit experimentell bestimmt, wie in Kapitel 3.2.2. beschrieben.

Die pH-Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit einer ROSS pH-Kombinationselektrode (Orion, Thermo ScientificTM) durchgeführt. Vor jeder Messung wurde die Elektrode gegen Standard pH-Pufferlösungen (Merck) in einem pH-Bereich von 2 bis 10 kalibriert. In Lösungen bei denen die Hydroxidkonzentration $[\text{OH}^-] \geq 0,01 \text{ M}$ betrug, wurde der pH_m -Wert nicht gemessen, sondern aus der bekannten Hydroxidkonzentration und den $\text{p}K'_w$ Werten für die verschiedenen Hintergrundelektrolytlösungen berechnet.

2.1.3. E_h - Messungen

Zur Messung des E_h -Werts wurde eine Platinkombinationselektrode (Metrohm[®]) mit einer Silber-Silberchlorid-Elektrode als Referenzelektrode (ebenfalls Metrohm[®]), verwendet.

Die gemessenen Redoxpotentiale wurden durch Korrektur des Potentials der Ag/AgCl-Referenzelektrode (+207 mV für 3 M KCl bei 25°C) in E_h -Werte mit Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE, engl. standard hydrogen electrode) umgerechnet.

Während der Messungen wurden all Proben kontinuierlich für 25 Minuten per Hand gerührt.

In Analogie zum pH-Wert kann die Elektronenaktivität

$$\text{pe} = -\log a_{e^-} \quad (23)$$

wie folgt berechnet werden:

$$\text{pe} = 16,9 E_h [\text{V}] \text{ mit } E_h = -\frac{RT \ln(10)}{F} \log a_{e^-}. \quad (24)$$

Die Redoxelektrode wurde in regelmäßigen Abständen anhand von Redox-Standardpufferlösungen (Schott, +220 mV gegen die Ag/AgCl Referenzelektrode) getestet. Die Messungen lieferten stets Werte von $\pm 10 \text{ mV}$ des zertifizierten Wertes.

2.1.4. LSC - Messungen

Zur Bestimmung der Technetiumkonzentration in der wässrigen Phase wurden Flüssigszintillationsmessungen LSC (engl. liquid scintillation counting) durchgeführt. Dafür wurden jeweils 500 μL des Überstandes aus den Probenbehältern entnommen und in Zentrifugengefäße bzw. Ultrafiltrationseinheiten aus Polypropylen (PP) mit integriertem 10 kD Filter aus Polyethersulfon (PES) (OmegaTM, Nanosep[®], Pall Life Science) pipettiert. Die Proben wurden für 5 Minuten zentrifugiert (13500 rpm, 12225 g), um eventuell auftretende Kolloide oder fein suspendierte Festphasenpartikel aus der Lösung abzutrennen. Im Anschluss wurden 400 μL der filtrierten Lösung zu 600 μL einer 1,0 M HCl Lösung gegeben. In einem offenen Handschuhkasten wurde die angesäuerte Lösung dann in 10 mL eines Szintillatorcocktails (Ultima GoldTM XR, PerkinElmer) in einem Zinsser-Schraubdeckelgefäß (PP, 20 mL, Zinsser Analytic) gegeben.

Die Proben wurden jeweils für 30 min an einem LKB Wallac 1220 Quantulus (PerkinElmer) gemessen. Die Nachweisgrenze von $9 \cdot 10^{-10}$ M wurde, aus der dreifachen Standardabweichung von fünf inaktiven Blindproben, berechnet.

2.1.5. ICP-MS-/ ICP-OES-Messungen

Die Rheniumkonzentrationen in den Proben aus den Löslichkeitsexperimenten ausgehend von Untersättigungsbedingungen mit $[\text{Re}] < 10^{-4}$ M wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, engl. inductively coupled plasma- mass spectrometry) an einem Thermo ScientificTM iCAPTM TQs Spektrometer gemessen. Die Konzentration in den meisten der Proben aus der Übersättigung heraus mit $[\text{Re}] \geq 10^{-4}$ M wurden hingegen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, engl. Inductively coupled plasma- optical emission spectrometry) an einem PerkinElmer Optima 8300DV Spektrometer gemessen.

Für die Messung der Proben wurden 500 μL der Flüssigphase nach 10 kD Ultrafiltration mit einer definierten Menge 2 % HNO_3 verdünnt. Aliquote der Lösungen wurden dann an einem der beiden Spektrometer gemessen.

2.2. Festphasensynthese und Charakterisierung

2.2.1. Synthese der $\text{TcO}_2(\text{am,hyd})$ Festphase

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete $\text{TcO}_2(\text{am,hyd})$ -Festphase wurde zu Beginn der Redox- und Löslichkeitsstudien nach elektrochemischer Reduktion einer Tc(VII) Stammlösung (0,6 M) hergestellt. Die Synthese erfolgte unter Argon-Atmosphäre in einem Handschuhkasten, der ausschließlich für die Arbeiten mit ^{99}Tc ausgelegt ist. Für die Synthese der Festphase wurden 100 μL einer 0,6 M NaTcO_4 Lösung in 25 mL 1,0 M Salzsäurelösung in ein Glasgefäß mit Magnetrührer gefüllt. In die Reaktionslösung wurde eine Platinelektrode, eine Platingegenelektrode (Metrohm[®]) sowie eine Silber- / Silberchloridreferenzelektrode (Metrohm[®], mit 3,0 M KCl -Lösung gefüllt) getaucht. Mit dem Princeton Applied Research Potentiostaten (Model 362) wurde das Elektrodenpotential auf -350 mV gegen die Silber- / Silberchlorid-Elektrode eingestellt. Die elektrochemische Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) erfolgte pro Versuchsreihe für ca. 6 Stunden. Die Farbänderung der Lösung während der Reduktion, von farblos über blassgelb, dunkelgelb bis hin zu braun / schwarz, ist in

Abbildung 4 dargestellt.

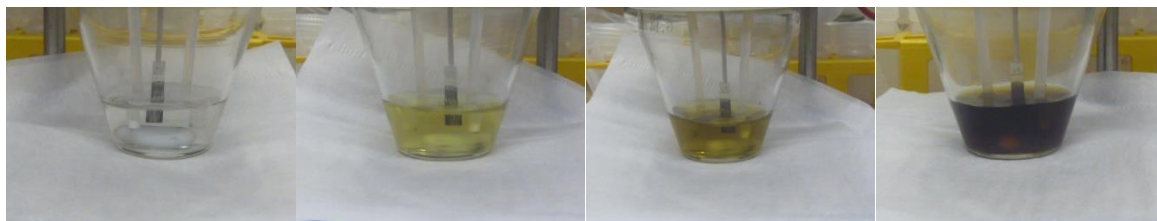


Abbildung 4: *Reaktionslösung im Verlauf der elektrochemischen Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV). Die zu Beginn klare Lösung (linkes Bild) ändert die Farbe über den Verlauf der Reduktion von hellgelb bis dunkelbraun- schwarz (rechtes Bild).*

2.2.2. Röntgendiffraktometrie XRD

XRD- (engl. X-ray diffraction) Messungen erlauben die Identifikation der Kristallstruktur des zu untersuchenden Feststoffes.

Zur Probenvorbereitung wurde jeweils ca. 1 mg Feststoff aus ausgewählten Proben entnommen und fünfmal mit wenigen mL Ethanol gewaschen. Die Waschschrte dienten der Entfernung der Salzmatrix des Hintergrundelektrolyten, die bei der Messung der Reflektionen der Tc bzw. Re- Festphasen stören würden. Im Anschluss wurde der Feststoff in etwa 20 μL Ethanol suspendiert und auf den Probenträger (Siliziumeinkristall mit Verschlusskappe, Bruker)

aufgetragen. Nach Abdampfen des Ethanols wurde die Probe luftdicht verschlossen, mittels einer Verschlusskuppel die auf den Probenträger geschraubt wurde und außerhalb des Handschuhkastens an einem D8 Advance Röntgenpulverdiffraktometer von Bruker AXS gemessen.

Die Festphasen der Proben aus dem Tc-Sulfat-System wurden mit einem Messwinkel von $\theta = 5^\circ - 60^\circ$ mit inkrementellen Schritten von $0,02^\circ - 0,04^\circ$ und einer Messdauer von 3 - 8 s pro Schritt gemessen.

Die Festphasen der Proben aus den Experimenten mit Gluconat wurden zwischen $\theta = 2^\circ - 80^\circ$ mit inkrementellen Schritten von $0,02^\circ$ und einer Messdauer von 1 s pro Schritt gemessen.

Bei den Proben mit Rhenium betrug der Messwinkel ebenfalls $\theta = 2^\circ - 80^\circ$, die inkrementellen Schritte $0,02^\circ - 0,04^\circ$ und die Messdauer 1 s pro Inkrement.

Nach der Messung wurden die erhaltenen Diffraktogramme mit in der Literatur dokumentierten Diffraktogrammen (PDF, engl. powder diffraction files) aus der JCPDS-ICDD Datenbank verglichen.^[47]

Zusätzlich wurden einige der Festphasen des Tc-Sulfat- und Tc-Sulfids-Systems mittels REM-EDX (Rasterelektronenmikroskop - energiedispersive Röntgenspektroskopie) untersucht, um die Struktur und Zusammensetzung der Proben zu ermitteln.

Das hierfür verwendete Gerät war ein FEI QUANTA 650 FEG Spektrometer (Thermo Fisher Scientific) mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV, einem Strahlstrom von 1 nA sowie einer Informationstiefe von 1 μm .

2.2.3. XANES-/EXAFS-Messungen

XANES (engl. x-ray absorption near-edge structure) und EXAFS (engl. extended x-ray absorption fine structure) Spektren wurden von ausgewählten Proben des Tc-Sulfat-Systems sowie des Tc-Gluconat-Systems aufgenommen, um näheres über die Koordinationsumgebung herauszufinden. Des Weiteren wurde von den Experimenten aus dem Tc-Gluconat-System erstmals Flüssigproben an der L_3 -Kante gemessen.

Die Messungen wurden an der INE- und der Act-Beamline an der Synchrotronstrahlungsquelle des KIT (KARA, engl. Karlsruher research accelerator) am Campus Nord durchgeführt. Für die Messung der K-Kanten XANES und EXAFS der Fest- und Flüssigphasen der Proben, wurden in einem Argon-Handschuhkasten jeweils 350 μL der Probe als Suspension in ein konisches,

schmales, verschließbares Probenröhrchen (400 μL , PE) gefüllt und für 7 Minuten bei 5900 g zentrifugiert, um Separation der Probe in einen kompakten Bodenkörper und einen klaren Überstand zu erhalten. Die einzelnen Probenröhrchen wurden in einer luftdichten Zelle mit Fenstern aus Kapton[®] (Polyimid-Film, DuPont[™]) montiert und anschließend zur Beamline an die KARA (Karlsruhe Research Accelerator) transportiert. Während der Messungen wurde durch die Zelle ein kontinuierlicher Strom an Helium geleitet.

Für die Messung wurde der Standard TFY XAS Aufbau verwendet.^[48,49] Die Tc K_{α} -Linie wurde durch die Kombination des Signals eines Silizium-4-Pixel- und eines Silizium-1-Pixeldetektors (Vortex 60EX, Hitachi, USA) an der INE-Beamline bzw. eines 5-Pixel-LEGe-Festkörperdetektors (Canberra, Belgien) an der ACT-Beamline, detektiert. An beiden Beamlines wurde die Intensität des Strahls I_0 bei Normaldruck in einer mit Argon gefüllten Ionisationskammer (Poikat, Deutschland), überwacht. Als Doppelkristall-monochromatoren (DCM) wurden Germanium-422 Kristalle (INE-Beamline) bzw. Silizium-311 Kristalle (ACT-Beamline), verwendet. Die Tc-Spektren wurden gegen den Wendepunkt des K-Kanten Absorptionsspektrums einer Molybdänfolie (20 μm) ($E_{1s}(\text{Mo}^0) = 20,0 \text{ keV}$) kalibriert.

Die Messung der Flüssigphasen an der L_3 -Kante erfolgte in speziellen PEEK-Küvetten (Polyetheretherketon) mit einem 13 μm dünnen Kapton[®]-Fenster, welche von Vitova *et al.* am INE entwickelt wurden.^[50] Das Probenvolumen pro Küvetten lag bei ca. 200 μL . Der exakte Messaufbau sowie die das Vorgehen bei der Energiekalibrierung ist im Detail in Dardenne, Duckworth *et al.* beschrieben.^[51]

Die Datenauswertung, Normierung und Energiekalibrierung der einzelnen Spektren erfolgte mit dem Computerprogramm DEMETER (Version 0.9.26).^[52]

III. Einfluss von Sulfat auf die Löslichkeit von Tc(IV) in salinaren, reduzierenden Lösungen

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits größtenteils als Publikation in der Fachzeitschrift *Radiochimica Acta* unter dem Titel “Impact of sulfate on the solubility of Tc(IV) in acidic to hyperalkaline aqueous reducing systems” veröffentlicht.^[53]

Teile der in diesem Kapitel aufgeführten Löslichkeits- und Redoxproben wurden bereits während meiner Masterarbeit zum Thema “Impact of sulfate on the solubility of Tc(IV) in reducing, dilute to concentrated NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions” angefertigt. Während meiner Dissertation wurden Langzeit-Beprobungen (pH, E_h , und [Tc], $t \geq 428$ Tage) durchgeführt sowie neue Proben angesetzt und regelmäßig gemessen. Die Probenvorbereitung, Messungen an der Beamline und Datenauswertung für die XAFS der Proben des Tc-Sulfat-Systems wurden ausschließlich im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt.

3.1. Thermodynamischer Hintergrund und Komplexierung mit Sulfat

In vielen natürlichen Grundwässern ist Sulfat ein Bestandteil und tritt für gewöhnlich in Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 mM auf.^[54,55] In manchen Gebieten können jedoch auch Konzentrationen von 250 mg/L oder höher auftreten.^[56] Neben Chlorid spielt es eine wichtige Rolle in Salzlösungen, welche sich, z.B. bei einem möglichen Wassereintritt in ein Endlager für radioaktiven Abfall, bilden können. Bei Salzgestein als Wirtsgestein für ein denkbare Endlager können potentiell Sulfatkonzentrationen von bis zu 0,2 M auftreten.^[57–60]

Die Korrosion zementierter Abfälle nach Wasserzutritt führt vor allem in konzentrierten MgCl₂-haltigen Lösungen ($\text{pH}_m \approx 9$) unter bestimmten stöchiometrischen Voraussetzungen zu einem starken Anstieg des pH-Wertes ($\text{pH}_m \approx 12$) sowie zu erhöhten Calciumkonzentrationen von bis zu 2 M.^[57,61] Bedingt durch die Erhöhung der Calciumkonzentration ist die Konzentration der Sulfationen in Lösung durch die Bildung und Ausfällung von Gips (CaSO₄·2H₂O) stark verringert und beträgt maximal ≤ 1 mM.

Nach dem HSAB Prinzip (hard and soft acid and bases) gilt Sulfat, trotz seiner zweifach negativen Ladung, als eine schwache Base und schwach koordinierender Ligand. Komplexierungsreaktionen mit Radionukliden, insbesondere auch des im Rahmen dieser

Arbeit betrachteten Technetiums, können bei hohen Konzentrationen an Sulfat im Endlager nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Die Bildung von Sulfatkomplexen hat potenziell Auswirkung auf die Löslichkeit und das Sorptionsverhalten von Technetium.

Bisher wurde neben der Hydrolysereaktion hauptsächlich der Einfluss anorganischer Liganden und das Komplexierungsverhalten von Technetium in Chlorid- und Carbonat-haltigen Lösungen untersucht.^[16,23,41,62–64] Zum Einfluss von Sulfat auf Technetium sind bis heute nur wenige Studien in der Literatur veröffentlicht worden. Sie beschränken sich fast ausschließlich auf die Untersuchung von Sulfat unter sauren Bedingungen. Die wenigen Arbeiten, welche einen Tc-Sulfatkomplex postulieren oder von der Bildung eines solchen Komplexes ausgehen, werden im Folgenden diskutiert.

Bereits 1976 berichteten Spitsyn *et al.* über die Bildung eines braunen Tc(IV)-Sulfatkomplexes nach elektrochemischer Reduktion von Tc(VII) in 0,71 M Schwefelsäure.^[65] Anhand von UV-vis-, IR- und Elektrophorese-Daten schlugen die Autoren die Stöchiometrie $[\text{Tc}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ für den Tc-Sulfatkomplex vor, welcher jedoch nur bei einem $\text{pH} \leq 4$ stabil ist.^[65]

Bei der Untersuchung der photochemischen Zersetzung von TcCl_6^{2-} in drei verschiedenen Säuren (1 M HClO_4 , 1 M HCl und 1 M H_2SO_4) konnten Ianovici *et al.* zeigen, dass je nach Dauer der Bestrahlung mit ultra-violettem Licht, $\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, TcO_4^- , kationische sowie ungeladene, neutrale Tc-Komplexe in unterschiedlichen Ausbeuten gebildet werden.^[66] Im Fall von Salzsäure konnte nach 1000 Stunden Bestrahlung eine Mischung aus kationischen Tc-Spezies sowie wenig Pertechnetat (TcO_4^-) nach Trennung durch Elektrophorese mittels UV-vis Spektroskopie detektiert werden. In Perchlorsäure hingegen, war nach 800 Stunden ausschließlich TcO_4^- in Lösung vorhanden. Im Gegensatz dazu, wies die Probe in 1 M Schwefelsäure nach 800 Stunden nur geringe Mengen an TcO_4^- auf. Der Hauptbestandteil war ein bräunlich gefärbter, neutraler Tc-Komplex, welcher im UV-vis Spektrum charakteristische Absorptionsbanden bei 250 nm und 320 nm aufwies. Ein vergleichbares UV-vis Spektrum wurde ebenfalls nach der Reaktion von frisch gefälltem $\text{TcO}_2(\text{s})$ in 1 M H_2SO_4 erhalten. Die Autoren schlugen für den entstandenen bräunlichen Komplex wahlweise die Bildung einer kolloidalen Tc(IV)-Spezies oder eines Tc-Sulfato-Komplexes vor.^[66] Die Bildung dieses neutralen, braunen Komplexes steht im Widerspruch zu den Untersuchungsergebnissen von Spitsyn *et al.*, die unter ähnlichen chemischen Bedingungen anionische Tc-Sulfato-Komplexe postulierten. Bei den durchgeführten Untersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, engl. x-ray absorption spectroscopy) von Tc(IV) in reinen Na^+ - SO_4^{2-} und

gemischten $\text{Na}^+\text{-Cl}^- / \text{SO}_4^{2-}$ -Lösungen stellten Vichot *et al.* fest, dass die Spektren lediglich Charakteristika für Tc-Tc und Tc-O Wechselwirkungen aufwiesen. Es wurden jedoch keine Hinweise auf eine Beteiligung von Tc-S Interaktionen gefunden.^[67] Daraus schlossen Vichot *et al.*, dass sich in den untersuchten sulfathaltigen Lösungen, unabhängig von dem Hintergrundelektrolyten und den vorhandenen Anionen in Lösung, polynukleare Tc(IV)-Komplexe mit einer Struktur die dem $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sehr ähnlich sind bildeten.^[67] Weitere Arbeiten derselben Gruppe mittels UV-vis Spektroskopie ergaben, dass es sich bei dem oligomeren Tc-Komplex wahrscheinlich um einen trimeren Tc-Komplex ($\text{Tc}_3\text{O}_4^{4+}$) handelt.^[68] Dieser kationischer Komplex bildet in sulfathaltigen Lösungen mit $[\text{SO}_4^{2-}] \leq 0,1 \text{ M}$ unter sehr sauren Bedingungen $0 \leq \text{pH} \leq 1,5$ den neutralen $\text{Tc}_3\text{O}_4(\text{SO}_4)_2(\text{aq})$ -Komplex aus.^[68] 2018 veröffentlichten Parker *et al.* eine Studie über das Komplexierungsverhalten von Tc(IV) mit Sulfat.^[69] In ihren Experimenten, welche bei konstanter Ionenstärke von 1 M in $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen mit $0,075 \text{ M} \leq [\text{SO}_4^{2-}] \leq 0,25 \text{ M}$ und einem pH_c -Wert von $1,51 \pm 0,05$ ($\text{pH}_c = -\log[\text{H}^+]$) durchgeführt wurden, beschrieben sie die Bildung eines anionischen $\text{TcO}(\text{OH})\text{SO}_4^-$ -Komplexes. Die von ihnen verwendeten pH_c -Werte wurden aus den gemessenen pH-Werten, sowie einer empirischen Gleichung, welche in 1,0 M NaCl Lösung entwickelt wurde, berechnet. Es gilt zu bedenken, dass die direkte Anwendung dieser Gleichung auf gemischte $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen zu größeren Fehlerwerten bei der Berechnung des pH_c -Wertes führen kann, da entsprechende Korrekturfaktoren erforderlich werden. Mit Hilfe von Flüssig-Flüssigextraktion mit HDEHP (Bis(-2ethylhexyl)phosphorsäure) und TOPO (Trioctylphosphinoxid) zur Tc-Redoxspeziation konnten die Autoren erstmals mit der Annahme, dass $\text{TcO}(\text{OH})^+$ die dominierende Tc-Hydrolysespezies in Lösung ist, die Stabilitätskonstante von $\beta' = 13 \pm 1$ bzw. $\log \beta' = 1,13 \pm 0,04$ bestimmen.^[69]

Auf Grund der nur wenigen verfügbaren thermodynamischen Daten für das Sulfat-System in der Literatur, sind bisher auch keine Studien in das Nachschlagewerk für Thermodynamische Daten der Atomenergiebehörde NEA (engl. nuclear energy agency) aufgenommen worden.^[15,11,12] Die oben diskutierten Studien beschränkten sich ausnahmslos auf sehr saure pH-Bedingungen. Diese sind jedoch für ein potenzielles Endlager nicht von Relevanz, da davon ausgegangen werden kann, dass hier leicht bis sehr alkalische Bedingungen im Nahfeld vorherrschen werden. Eines der Ziele dieser Arbeit ist es daher, diese vorhandene Wissenslücke zu füllen, und den Einfluss von Sulfat auf die Löslichkeit und chemische Speziation von Tc(IV) genauer und unter Endlager relevanten Bedingungen, mit Fokus auf den alkalischen pH-Bereich zu untersuchen.

3.2. Spezifische experimentelle Informationen zum Tc-Sulfat System

3.2.1. Verwendete Chemikalien

Zur Untersuchung des Einflusses von Sulfat auf die Löslichkeit von Tc wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Chemikalien verwendet.

Tabelle 3: *Liste der verwendeten Chemikalien für die Löslichkeitsstudien in sulfathaltigen Lösungen.*

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Calciumchlorid Dihydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	p.a.	Merck
Eisenpulver (10 μm Korngröße)	Fe	p.a.	Merck
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99,9%	VWR Chemicals
Magnesiumchlorid Hexahydrat	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	p.a.	Merck
Magnesiumsulfat Heptahydrat	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	p.a.	Merck
Magnesiumhydroxid	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\geq 99\%$	Fluka
Natriumchlorid	NaCl	p.a.	Merck
Natriumdithionit, wasserfrei	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$\geq 87\%$	Merck
Natriumhydroxidlösung 1 M	NaOH	Titrisol [®]	Merck
Natriumsulfat, wasserfrei	Na_2SO_4	p.a.	Merck
Salzsäure 1 M	HCl	Titrisol [®]	Merck
Tetraphenylphosphoniumchlorid (TPPC)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$	98%	Sigma-Aldrich
Zinn(II)chlorid	SnCl_2	98%	Sigma-Aldrich
1,4-Piperazindiethansulfonsäure Dinatriumsalz (PIPES)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure Hydrat (MES)	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,5\%$	Sigma-Aldrich

Alle in der Tabelle 3 aufgeführten Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung für die Probenvorbereitung verwendet. Die Einstellung des pH-Wertes für das NaCl-Na₂SO₄-System erfolgte mit Hilfe verdünnter Natronlauge (NaOH, Titrisol® Merck) sowie Salzsäure (HCl, Titrisol® Merck). Für das MgCl₂-MgSO₄-System wurde zur pH-Einstellung in die alkalischen Proben Mg(OH)₂(s) hinzugefügt. Für die Einstellung der CaCl₂-CaSO₄-Lösungen wurde frisch gefälltes Calciumhydroxid Ca(OH)₂(s) verwendet. Dieses wiederum wurde durch die Titration einer 2,0 M CaCl₂ Lösung mit 1,0 M NaOH Lösung hergestellt. Das frisch gefällte Ca(OH)₂(s) wurde im Anschluss 5-mal mit destilliertem, demineralisiertem Wasser (Milli-Q®) gewaschen, bevor es verwendet wurde.

3.2.2. pH_m- und E_h-Messungen in sulfathaltigen Lösungen

Die Messungen der pH-Werte im Sulfat-System erfolgte mit einer, nur für die Experimente mit Sulfat verwendeten, ROSS Kombinations-pH-Elektrode (Thermo Scientific, Orion™), welche gegen Standardpufferlösungen von Merck (pH = 2 bis 10) vor jeder Messung kalibriert wurde.

In meiner Masterarbeit, auf der diese Dissertation zum Teil aufbaut, wurden die für diese Arbeit verwendeten A_m -Werte – ein empirischer Wert, um den gemessenen pH-Wert (pH_{exp}) zu korrigieren ($\text{pH}_m = \text{pH}_{\text{exp}} + A_m$) – erstmals für Na₂SO₄ sowie gemischte NaCl-Na₂SO₄ Lösungen bestimmt. In der Literatur wird der A_m -Wert häufig im Sauren, anhand von Referenzlösungen mit bekannter Protonenkonzentration ($[\text{H}^+]$), bestimmt. Diese Vorgehensweise konnte in dieser Arbeit für die Bestimmung des A_m -Wertes in Na₂SO₄ Lösungen nicht verwendet werden, da im sauren Milieu HSO₄⁻ gebildet und somit die freie Protonenbilanz verändert wird. Da das SO₄²⁻ Anion in wässrigen Lösungen Protonen aufnimmt, ist eine Berechnung des A_m -Wertes aus der Differenz der bekannten H⁺-Konzentration und des experimentell gemessenen pH_{exp} nicht ohne Weiteres möglich. Zwar ließen sich die freie Protonenkonzentration $[\text{H}^+]_{\text{free}}$ und die $[\text{HSO}_4^-]$ mit Hilfe des Pitzermodells und anhand thermodynamischer Daten berechnen (als Beispiel siehe Rai *et al.*), jedoch wurde in der vorliegenden Arbeit ein anderer Ansatz verfolgt.^[70]

Für das reine Na₂SO₄ und das gemischte NaCl–Na₂SO₄-System wurden jeweils verschiedene Referenzlösungen mit bekannten Hydroxidkonzentrationen angesetzt. Der erwartete pH_m-Wert für jede Lösung bzw. Elektrolytkonzentration wurde aus der bekannten zugesetzten Hydroxidionenkonzentration $[\text{OH}^-]$ und dem jeweiligen $\text{p}K'_w$ Wert berechnet.

Diese Vorgehensweise ermöglicht es für stark alkalische Bedingungen die Protonenkonzentration $[H^+]$ anhand der zugesetzten, bekannten Hydroxidionenkonzentration $[OH^-]$ wie folgt zu berechnen:



$$\log K_w^\circ = \log a_{H^+} + \log a_{OH^-} = -14 \quad (26)$$

mit $\log K_w^\circ$ dem dekadischen Logarithmus der Stabilitätskonstante von Wasser und a den Aktivitäten der Protonen bzw. Hydroxidionen in Lösung.

Für Lösungen mit einer Ionenstärke ungleich Null, lässt sich Gleichung 26 umformulieren zu:

$$\log K_w'(I \neq 0) = \log [H^+] + \log [OH^-] = \log K_w^\circ + \log a_w - \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{OH^-} \quad (27)$$

Daraus konnten der A_m -Wert für Na_2SO_4 und gemischte $NaCl$ - Na_2SO_4 -Lösungen mit bekannter $[OH^-]$ folgendermaßen berechnet werden:

$$A_m = pH_m - pH_{exp} = -\log [H^+] - pH_{exp} = -\log K_w' + \log [OH^-] - pH_{exp} \quad (28)$$

mit pH_{exp} dem experimentell gemessenen pH-Wert und den $[H^+]$ bzw. $[OH^-]$ in mol/kg_{H₂O}. Die benötigten konditionalen Stabilitätskonstanten K_w' wurden für die Na_2SO_4 und $NaCl$ - Na_2SO_4 Lösungen mit dem Computerprogramm PhreeqC und den Daten aus der thermodynamischen Datenbank THEREDA berechnet.^[39,40,71] Die Zusammensetzung der einzelnen Referenzlösungen ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Schema der einzelnen Probenzusammensetzungen für die Bestimmung des A_m -Wertes in Na_2SO_4 und gemischten NaCl - Na_2SO_4 -Lösungen.

Einzelsschritte	Zusammensetzung der Lösungen	[NaOH]
1	10 mL Stammlösung A ^[1]	$1,00 \cdot 10^{-2}$
2	10 mL Stammlösung A ^[1] + 10 mL Stammlösung B ^[2]	$5,00 \cdot 10^{-3}$
3	10 mL Lösung aus 2.Schritt + 10 mL Stammlösung B ^[2]	$2,50 \cdot 10^{-3}$
4	10 mL Lösung aus 3.Schritt + 10 mL Stammlösung B ^[2]	$1,25 \cdot 10^{-3}$
5	10 mL Lösung aus 4.Schritt + 10 mL Stammlösung B ^[2]	$6,25 \cdot 10^{-4}$
6	10 mL Lösung aus 5.Schritt + 10 mL Stammlösung B ^[2]	$3,13 \cdot 10^{-4}$

[1] die Stammlösungen A für das reine Sulfat-System waren wie folgt zusammengesetzt: 0,01 M NaOH + 0,096 M Na_2SO_4 ; 0,01 M NaOH + 0,33 M Na_2SO_4 ; 0,01 M NaOH + 0,83 M Na_2SO_4 ; 0,01 M NaOH + 1,66 M Na_2SO_4 . Für die gemischten Sulfat-/Chlorid-Systeme wurden folgende Lösungen angesetzt: 0,01 M NaOH + 0,01 M Na_2SO_4 + 0,26 M NaCl, 0,01 M NaOH + 0,01 M Na_2SO_4 + 0,26 M NaCl, 0,01 M NaOH + 0,01 M Na_2SO_4 + 0,96 M NaCl, 0,01 M NaOH + 0,1 M Na_2SO_4 + 0,69 M NaCl, 0,01 M NaOH + 0,1 M Na_2SO_4 + 4,69 M NaCl, 0,01 M NaOH + 0,5 M Na_2SO_4 + 3,49 M NaCl, 0,01 M NaOH + 1,0 M Na_2SO_4 + 1,99 M NaCl.

[2] Stammlösung B für das reine Sulfat-System hatte folgende Zusammensetzung: 0,1 M Na_2SO_4 , 0,333 M Na_2SO_4 , 0,833 M Na_2SO_4 , bzw. 1,67 M Na_2SO_4 und für die gemischten Sulfat-/Chlorid-Systeme: 0,01 M Na_2SO_4 + 0,27 M NaCl, 0,01 M Na_2SO_4 + 0,97 M NaCl, 0,1 M Na_2SO_4 + 0,7 M NaCl, 0,1 M Na_2SO_4 + 4,7 M NaCl, 0,5 M Na_2SO_4 + 3,5 M NaCl, 1,0 M Na_2SO_4 + 2,0 M NaCl.

Für die anderen untersuchten Systeme $\text{MgCl}_2/\text{MgSO}_4$ und $\text{CaCl}_2/\text{CaSO}_4$ konnte die beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung der A_m -Werte nicht herangezogen werden, da bei höheren pH-Werten und höheren MgCl_2 -Konzentrationen $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ - oder chloridhaltige Sorelphasen aus den Lösungen ausfallen würden. Deshalb wurde für die Berechnung des $\text{MgCl}_2/\text{MgSO}_4$ -Systems die A_m -Werte für reine MgCl_2 -Lösungen verwendet.^[45] Um dem Rechnung zu tragen, wurde ein größerer Fehler bei den Messungen von $\pm 0,25$ pH-Einheiten angenommen.

$$A_m = -0,0887 + 0,4549m_{\text{MgCl}_2} + 0,0172 \cdot (m_{\text{MgCl}_2})^2 \quad (29)$$

Für das $\text{CaCl}_2/\text{CaSO}_4$ -System wurden, auf Grund der geringen Sulfatkonzentration in den Lösungen, ebenfalls die A_m -Werte für reine CaCl_2 -Lösungen verwendet.^[46]

$$A_m = 0,1176 + 0,4308m_{\text{CaCl}_2} + 0,0096 \cdot (m_{\text{CaCl}_2})^2 \quad (30)$$

Für die Messungen der E_h -Werte wurde wie in Kapitel 2.1.3. beschrieben, vorgegangen.

3.2.3. Redox- und Löslichkeitsstudien in verdünnten bis konzentrierten salinaren sulfathaltigen Lösungen

3.2.3.1. Löslichkeit in verdünnten bis konzentrierten NaCl–Na₂SO₄-Lösungen

Um den Einfluss von Sulfat auf die Löslichkeit von Technetium unter reduzierenden Bedingungen zu untersuchen, wurde eine systematische Reihe von Experimenten durchgeführt. Alle Versuchsreihen wurden aus der Untersättigung durchgeführt, d. h. der Einfluss auf die Löslichkeit wurde nach Zugabe einer TcO₂(s) Festphase und der nachfolgenden Einstellung entsprechender Löslichkeitsgleichgewichte untersucht. Die zugegebene Festphase wurde, wie in Kapitel 2.2.1. beschrieben, hergestellt und für mindestens drei Monate vorequibriert, bevor sie in den Experimenten verwendet wurde.

Insgesamt wurden 37 Proben, unterteilt in drei Experimentreihen, mit jeweils konstanter Ionenstärke hergestellt:

$I = 0,3 \text{ M}$ (0,27 M NaCl + 0,01 M Na₂SO₄, bzw. 0,1 M Na₂SO₄)

$I = 1,0 \text{ M}$ (0,97 M NaCl + 0,01 M Na₂SO₄, bzw. 0,7 M NaCl + 0,1 M Na₂SO₄)

$I = 5,0 \text{ M}$ (4,7 M NaCl + 0,1 M Na₂SO₄, bzw. 3,5 M NaCl + 0,5 M Na₂SO₄, bzw. 2,0 M NaCl + 1,0 M Na₂SO₄).

Der pH_m -Wert in den Proben wurde mit Hilfe von HCl und NaOH ohne Veränderung der Ionenstärke auf Werte im Bereich $0,9 \leq \text{pH}_m \leq 12,4$ eingestellt.

Um sicherzustellen, dass während des Experiments reduzierende Bedingungen in Lösung vorherrschten und die Tc(IV)-Festphase nicht zu Tc(VII) oxidiert wurde, wurde den Proben entweder 2 mM Sn(II) oder circa 7 mg Fe(0)-Pulver zugefügt. Zahlreiche Studien, unter anderem von Kobayashi *et al.*, Yalçintaş *et al.* und Baumann *et al.* zeigten, dass sich reduzierende Bedingungen über sehr lange Zeiträume (bis zu einigen Jahren) durch Zugabe von Sn(II) oder Fe(0) aufrecht erhalten lassen.^[16,23,35,41,64]

Sn(II) ist bekannt für sein amphoterer Verhalten in wässriger Lösung. So werden in leicht sauren bis alkalischen Lösungen die schwerlöslichen Feststoffe Sn(OH)₂(s) oder auch Sn₆O₄(OH)₄(s) gebildet.^[72] Aus diesem Grund lag, in fast allen der untersuchten Proben, Sn(II) als Festphase vor.

Das verwendete Fe(0)-Pulver wurde vor Zugabe zu den Proben für 30 Minuten mit verdünnter Salzsäure ($\text{pH} \approx 2$) gewaschen, um eine möglicherweise gebildete Oxidschicht auf der Oberfläche zu entfernen. Vor Zugabe der Technetiumfestphase wurden die inaktiven Proben

für mindestens 14 Tage in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten equilibriert und der pH- sowie E_h -Wert kontrolliert. In der Tabelle A-1 im Anhang sind die genauen Zusammensetzungen der einzelnen Proben mit den jeweiligen Ausgangs- E_h - und pH_m -Werten aufgeführt.

Nachdem sichergestellt wurde, dass konstante pH-Werte und stabile reduzierende Bedingungen in Lösung vorherrschten, wurde die Tc(IV)-Festphase zu den einzelnen Proben hinzugefügt.

Dafür wurde die Tc-Festphase dreimal mit je 1 mL der Hintergrundelektrolytlösung gewaschen und anschließend in ein verschließbares Zentrifugenröhrchen (NalgeneTM, Thermo Scientific) zu 25 mL Probelösung zugegeben. Die Konzentration an Technetium in Lösung wurde, nach Ultrafiltration durch einen 10 kD-Filter (Nanosep[®], OmegaTM, Pall Life Science), in regelmäßigen Intervallen bestimmt. Die pH_m - sowie die E_h -Werte wurden ebenfalls in regelmäßigen Abständen, für einen Zeitraum von bis zu 428 Tagen nach Ansetzen der Probe, gemessen. Die Quantifizierung der Tc-Konzentration in Lösung erfolgte durch Flüssigszintillationsmessungen (LSC, engl. Liquid Scintillation Counting) (siehe Kapitel 2.1.4.).

3.2.3.2. Tc(IV) Löslichkeit in konzentrierten MgCl₂-MgSO₄ und CaCl₂-CaSO₄-Lösungen

Neben Na₂SO₄ wurde, in dieser Arbeit, auch der Einfluss von MgSO₄ und CaSO₄ auf das Löslichkeitsverhalten von Tc weiter untersucht.

Für die Untersuchung des Tc-MgCl₂/MgSO₄-Systems, wurden insgesamt 16 Proben mit einer konstanten Ionenstärke von 13,5 M und einem pH_m -Wert von $6,7 \leq pH_m \leq 9,3$ angesetzt. Der pH-Wert der Lösungen wurde entweder mit MgSO₄-HCl-Lösungen geeigneter Ionenstärke oder durch Zugabe von Mg(OH)₂(s) als Feststoff eingestellt. Um die Lösungen bei einem konstanten pH_m -Wert von 7 bzw. 8 zu puffern, wurde den Proben mit $pH_m \approx 7$ jeweils 0,33-1,33 mM MES (ausgehend von einer 1,0 M Stammlösung) und den Proben mit $pH_m \approx 8$ jeweils 10 mM PIPES (ausgehend von einer 0,5 M Stammlösung) hinzugefügt. Die höchsten Sulfatkonzentrationen im System wurden so gewählt, dass sie unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Magnesiumsulfat lagen. Wie bereits für die NaCl-Na₂SO₄ Proben beschrieben, wurde entweder Sn(II) oder Fe(0) den Proben zugesetzt, um eine Oxidation des Tc(IV)-Feststoffes zu Tc(VII) zu verhindern und reduzierende Bedingungen während des Versuchszeitraumes in den

Lösungen zu gewährleisten. Eine genaue Zusammensetzung der Proben vor Zugabe von Tc ist in der Tabelle A-2 des Anhangs zu finden.

Zu 11 der insgesamt 16 Proben wurde $\text{TcO}_2(\text{s})$ als Feststoff hinzugefügt. Die restlichen 5 Proben verblieben inaktiv (d.h. ohne Zusatz von Tc), um Vergleichswerte zwischen aktiven und inaktiven Proben zu erhalten.

Um einen Vergleich des Einflusses verschiedener Kationen auf das Löslichkeitsverhalten von Technetium zu erhalten, wurde neben den bereits erwähnten MgCl_2 - MgSO_4 Proben auch drei Proben mit CaCl_2 - CaSO_4 angesetzt. Die Ionenstärke in diesen Proben betrug $I = 13,5 \text{ M}$ bei einem pH_m -Wert von $5,8 \leq \text{pH}_m \leq 12,0$. Für diese Proben wurde ausschließlich Sn(II) als Redoxpuffer verwendet (siehe Tabelle A-3 im Anhang). Der Ansatz der Proben erfolgte analog zu den Proben des Na_2SO_4 -Systems, welcher ausführlich in Kapitel 3.2.3.1. beschrieben ist.

3.3. Ergebnisse und Diskussion des Tc-Sulfat Systems

3.3.1. A_m -Wertbestimmung in NaCl - Na_2SO_4 -Lösungen

In Abbildung 5 sind die experimentell ermittelten A_m -Werte für reine Na_2SO_4 Lösungen gegen die molale Salzkonzentration aufgetragen. Neben den in dieser Arbeit erhaltenen A_m -Werte sind weitere A_m -Werte für die verschiedenen Salze MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl sowie NaNO_3 aus der Literatur abgebildet.^[45,46,73] Zum Vergleich wurden auch die von Rai und Felmy, ebenfalls unter alkalischen Bedingungen, bestimmten A_m -Werte für Na_2SO_4 Lösungen dargestellt.^[70]

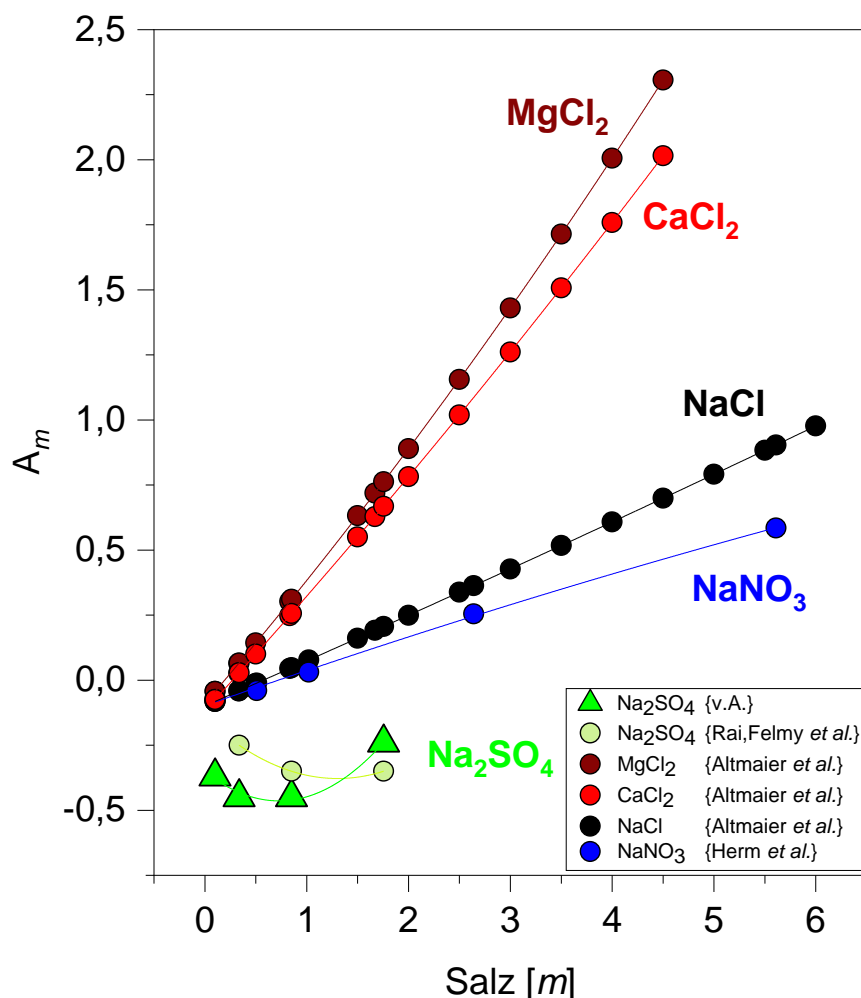


Abbildung 5: In wässrigen NaCl–Na₂SO₄ Lösungen und unter alkalischen Bedingungen bestimmte A_m -Werte, zusammen mit literaturbekannten A_m -Werten für MgCl₂, CaCl₂, NaCl, NaNO₃ und Na₂SO₄ Lösungen.^[45,46,70,73]

Im Gegensatz zu den anderen Salzen, die einen linearen Anstieg des A_m -Wertes mit steigender Salzkonzentration aufweisen, gleicht der Verlauf bei reinen Natriumsulfatlösungen eher einer Parabel. Die ermittelten A_m -Werte liegen für den untersuchten Konzentrationsbereich von $0,1 \text{ m} \leq [\text{Na}_2\text{SO}_4] \leq 1,75 \text{ m}$ bei -0,24 bis -0,45 (siehe

Abbildung 5 und Tabelle 5) und somit in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Rai, Felmy *et al.*^[70]

Die Auftragung der Aktivitätskoeffizienten für H⁺ (siehe Abbildung 6) in Lösungen der verschiedenen Salze MgCl₂, CaCl₂, NaCl, NaNO₃ sowie Na₂SO₄ gegen die jeweilige Salzkonzentration verdeutlichen die Besonderheit des Sulfats. Die Aktivitätskoeffizienten wurden mit Hilfe der „specific ion interaction theory“ (SIT) bestimmt.^[12,33]

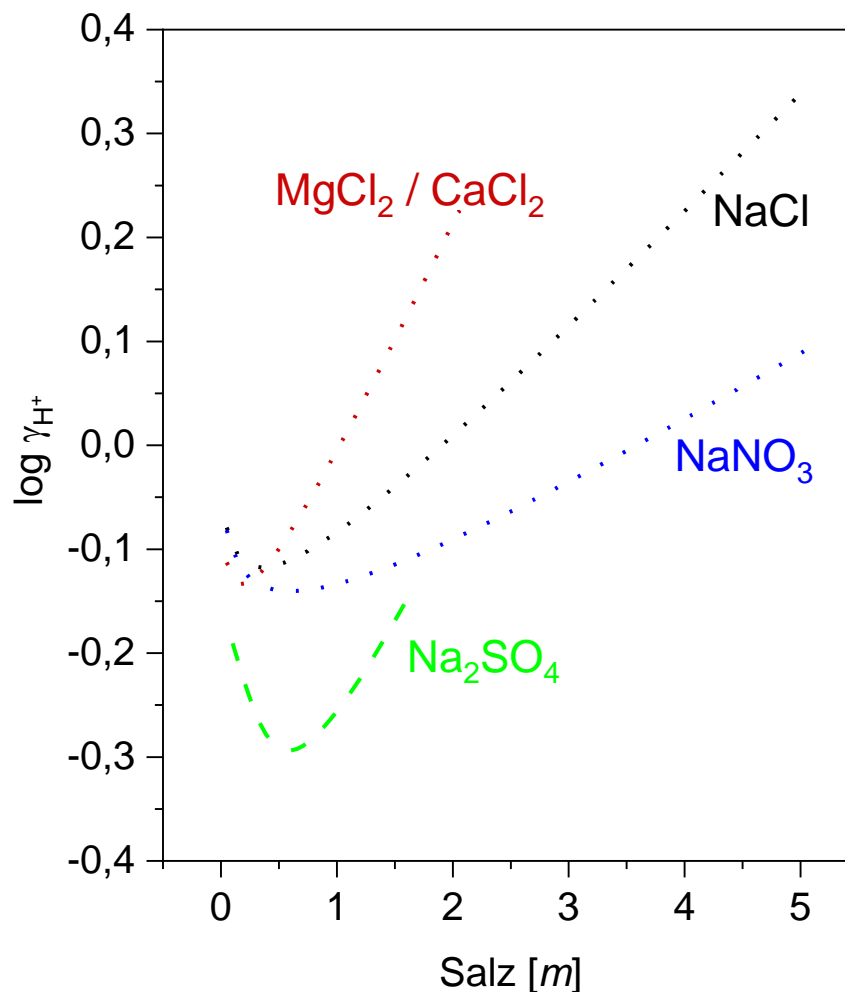


Abbildung 6: Aktivitätskoeffizienten $\log \gamma_{H^+}$ berechnet mit den SIT Koeffizienten der NEA-Datenbank für die verschiedenen Salze ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, $NaNO_3$), sowie für Na_2SO_4 .^[11]

Im Vergleich zu den anderen Salzen weist Sulfat ein unterschiedliches Verhalten in Bezug auf den Aktivitätskoeffizienten auf. Während bei allen anderen Salzen der $\log \gamma_{H^+}$ stetig mit steigender Salzkonzentration zunimmt, ist bei Sulfat zunächst ein Abfall bis zu einem minimalen Wert von ca. -0,3 und anschließend ein steiler Anstieg mit steigender Salzkonzentration zu beobachten. Da der Aktivitätskoeffizient zu einem großen Anteil den A_m -Wert ausmacht, und im Fall von Sulfat mindestens die Hälfte des Wertes auf den Aktivitätskoeffizienten entfällt (siehe Tabelle 5), ist dies eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der A_m -Werte in den verschiedenen Salzlösungen.

Tabelle 5: *In dieser Arbeit experimentell bestimmte A_m - und $\log \gamma_{H^+}$ Werte für die untersuchten 0,1 m–1,75 m Na_2SO_4 -Lösungen.*

$[Na_2SO_4]$ [m]	A_m	$\log \gamma_{H^+}$
0,1	–0,37	–0,19
0,336	–0,45	–0,27
0,851	–0,45	–0,28
1,75	–0,24	–0,14

In Abbildung 5 ist zu erkennen, dass die in dieser Arbeit ermittelten A_m -Werte teilweise um bis zu 0,2 Einheiten von denen von Rai *et al.* bestimmten abweichen. Außerdem nimmt der A_m -Wert bei Rai *et al.* mit zunehmender Sulfatkonzentration ab, während das Gegenteil für die in dieser Arbeit ermittelten Werte der Fall ist. Dies kann zum Teil durch die unterschiedlichen Pitzerparameter (siehe Tabelle 6), welche für die Berechnung der Ionenaktivitäten im untersuchten $Na^+ - H^+ - HSO_4^- - OH^- - SO_4^{2-}$ -System verwendet wurden, begründet werden. Da diese Parameter für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten $\log \gamma_{H^+}$ und $\log \gamma_{OH^-}$ benötigt werden, haben Unterschiede in dem verwendeten Pitzermodell einen direkten Einfluss auf die berechneten A_m -Werte.

Tabelle 6: *Vergleich zwischen den in dieser Arbeit (THEREDA Datenbank) verwendeten Pitzerparametern zur Berechnung von $\log \gamma_{H^+}$ und $\log \gamma_{OH^-}$ und der Parameter in Rai *et al.* (Harvie *et al.*).^[39,40,70]*

Spezies	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^Φ
$Na^+ - SO_4^{2-}$	0,01958	1,113	0,0000	0,00497
$Na^+ - HSO_4^-$	0,0454 / 0,1058	0,398 / 0,0208	0,0000	0,0000 / -0,0058
$Na^+ - OH^-$	0,0864 / 0,1044	0,253 / 0,1246	0,0000	0,0044 / 0,0022
$H^+ - SO_4^{2-}$	0,0298 / 0,091	0,0000	0,0000	0,0438 / 0,0552
$H^+ - HSO_4^-$	0,2065 / 0,2104	0,5556 / 0,4411	0,0000	0,0000

Harvie *et al.*^[a] / **THEREDA Datenbank**^[b]

[a] Datenbank in Rai, Felmy *et al.*, [b] verwendete Datenbank

In der Tabelle A-4 im Anhang sind alle in dieser Arbeit ermittelten A_m -Werte für reine Na_2SO_4 sowie gemischte $NaCl - Na_2SO_4$ -Lösungen zusammengefasst.

Die Bestimmung des A_m -Wertes für das MgCl_2 – MgSO_4 -System hingegen war unter alkalischen Bedingungen nicht möglich. Die Löslichkeit von MgCl_2 ist im Basischen bis zu einem maximalen pH-Wert von $\text{pH}_{\text{max}} \approx 9$ beschränkt, da bei höheren pH-Werten Mg als $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ (oder $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in Lösungen mit $[\text{MgCl}_2] \geq 2 \text{ m}$) ausfällt. Deshalb wurde für die Berechnung des A_m -Wertes für das MgCl_2 – MgSO_4 der A_m -Wert für das reine MgCl_2 -System verwendet. Für das CaCl_2 – CaSO_4 -System wurde, auf Grund der relativ geringen Sulfatkonzentration (1,0 mM) im Vergleich zur Chloridkonzentration (4,5 M) ebenfalls vom A_m -Wert für das reine CaCl_2 -System ausgegangen.

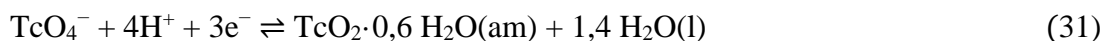
Ungeachtet dessen, wurde ein Fehler von $\pm 0,25$ pH-Einheiten, im Vergleich zu den sonst gewählten $\pm 0,05$ pH-Einheiten, für den pH_m -Wert in den Löslichkeits- und Redoxexperimenten im MgCl_2 – MgSO_4 -System angenommen, um die oben erwähnten Unsicherheiten zu reflektieren. Für das NaCl – Na_2SO_4 -System wurde von einem Fehler von $\pm 0,20$ pH-Einheiten ausgegangen, welcher unter anderem, den Unterschied zwischen dem A_m -Wert von Rai *et al.* und dem in der vorliegenden Arbeit berechneten A_m -Wert berücksichtigt.

3.3.2. Redoxmessungen und Pourbaix-Diagramme

Für die Untersuchung redoxempfindlicher Systeme, wie beispielsweise Technetium, liefert die Auftragung der experimentell gemessenen pH_m - und E_h -Werte in $\text{pe} + \text{pH}_m$ -Diagrammen, den sogenannten „Pourbaix“-Diagrammen, wertvolle Informationen über z.B. die erwartete dominierende Oxidationsstufe in Lösung.

In dieser Arbeit sind die experimentell erhaltenen Daten für das NaCl – Na_2SO_4 -System, sowie die beiden anderen untersuchten Sulfat-Systeme MgCl_2 – MgSO_4 und CaCl_2 – CaSO_4 in solchen Pourbaix-Diagrammen dargestellt (siehe Abbildung 7 und Abbildung 8). Die Pourbaix-Diagramme wurden anhand thermodynamischer Daten und des SIT-Aktivitätsmodells von Yalçıntaş *et al.* für die verschiedenen Ionenstärken ($I = 0,3 \text{ M}$, $1,0 \text{ M}$, $5,0 \text{ M}$ und $13,5 \text{ M}$) berechnet. Zwar ist das SIT-Aktivitätsmodell im Allgemeinen nicht bei sehr hohen Ionenstärken gültig, jedoch konnten Yalçıntaş *et al.* zeigen, dass zumindest für die Ca- und Mg-Systeme keine signifikanten Abweichungen gegenüber Pitzer auftraten.^[16]

Die dunkelblaue durchgezogene Linie stellt die Gleichgewichtslinie zwischen dem Redoxpaar Tc(VII)/Tc(IV) (50:50% Verteilung der beiden Tc Spezies) dar und wurde für eine Ionenstärke von $I = 0$ wie folgt berechnet:



Daraus lässt sich die Stabilitätskonstante $\log {}^*K^\circ$ berechnen:

$$\log {}^*K' = -\log \{[\text{TcO}_4^-]\gamma_{\text{TcO}_4^-}\} - 4\log \{[\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}\} \quad (32)$$

Für Ionenstärken von $I \neq 0$ muss die konditionale Stabilitätskonstante für die Berechnung berücksichtigt werden:

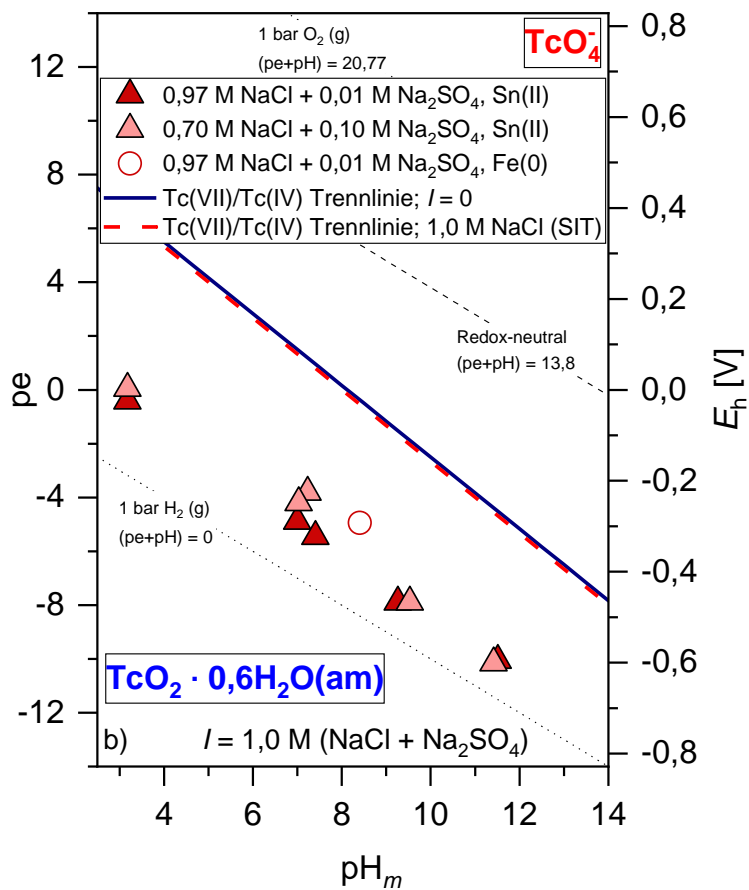
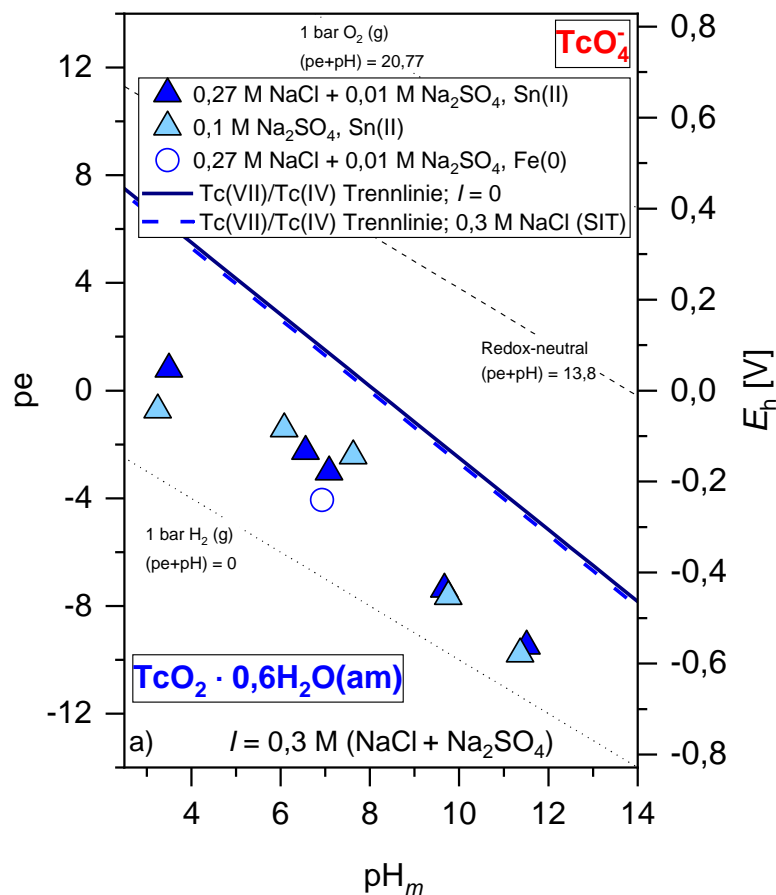
$$\log {}^*K^\circ = \log K' - \log \gamma_{\text{TcO}_4^-} - 4\log \gamma_{\text{H}^+} - 3\text{pe} + 1,4\log a_w \quad (33)$$

Die farbigen, gestrichelten Linien wurden mit Hilfe von Gleichung 31 für die verschiedenen Ionenstärken unter Berücksichtigung des SIT Modells und der thermodynamischen Daten berechnet. Um die Aktivitätskoeffizienten ($\log \gamma$) zu erhalten, wird der Interaktionskoeffizient ε benötigt. Da in der Literatur bisher weder SIT-Interaktionskoeffizienten für Pertechtetat noch für Sulfat vorhanden sind, wurde für die Berechnung von einem reinen Chlorid-System ausgegangen. Die chemische Analogie von TcO_4^- und ClO_4^- wurde herangezogen, um die Aktivitätskoeffizienten $\log \gamma$ anhand der Interaktionskoeffizienten (siehe Tabelle 7) zu berechnen.^[11] Die Aktivitätswerte des Wassers für die verschiedenen verdünnten bis konzentrierten NaCl-, MgCl₂- sowie CaCl₂-Lösungen, wurden direkt aus den Tabellen der NEA-TDB entnommen.^[11]

Tabelle 7: *Verwendete Interaktionskoeffizienten ε für die Berechnung der jeweiligen Aktivitätskoeffizienten $\log \gamma$.*

ε	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
$(\text{TcO}_4^-, \text{Na}^+) = (\text{ClO}_4^-, \text{Na}^+)$	$(0,01 \pm 0,01)^{[12]}$
$(\text{TcO}_4^-, \text{Mg}^{2+}) = (\text{ClO}_4^-, \text{Mg}^{2+})$	$(0,33 \pm 0,03)^{[12]}$
$(\text{TcO}_4^-, \text{Ca}^{2+}) = (\text{ClO}_4^-, \text{Ca}^{2+})$	$(0,27 \pm 0,03)^{[12]}$
$(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$	$(0,12 \pm 0,01)^{[12]}$

Die gemessenen pH_m - und E_h - Werte in den untersuchten NaCl-Na₂SO₄-, MgCl₂-MgSO₄- und CaCl₂-CaSO₄-Lösungen liegen weit unterhalb der Gleichgewichtslinie für das Tc(IV)/Tc(VII)-Redoxpaar, d.h. im Stabilitätsbereich von Tc(IV). Da die Messdaten sich zu keiner Zeit während des Experiments der Grenzlinie annäherten oder sie überschritten, ist davon auszugehen, dass Tc(IV) die dominierende Spezies in Lösung ist. Demzufolge wurden reduzierende Bedingungen entweder durch Zugabe von Sn(II) oder Fe(0) für die Dauer der Experimente gewährleistet.



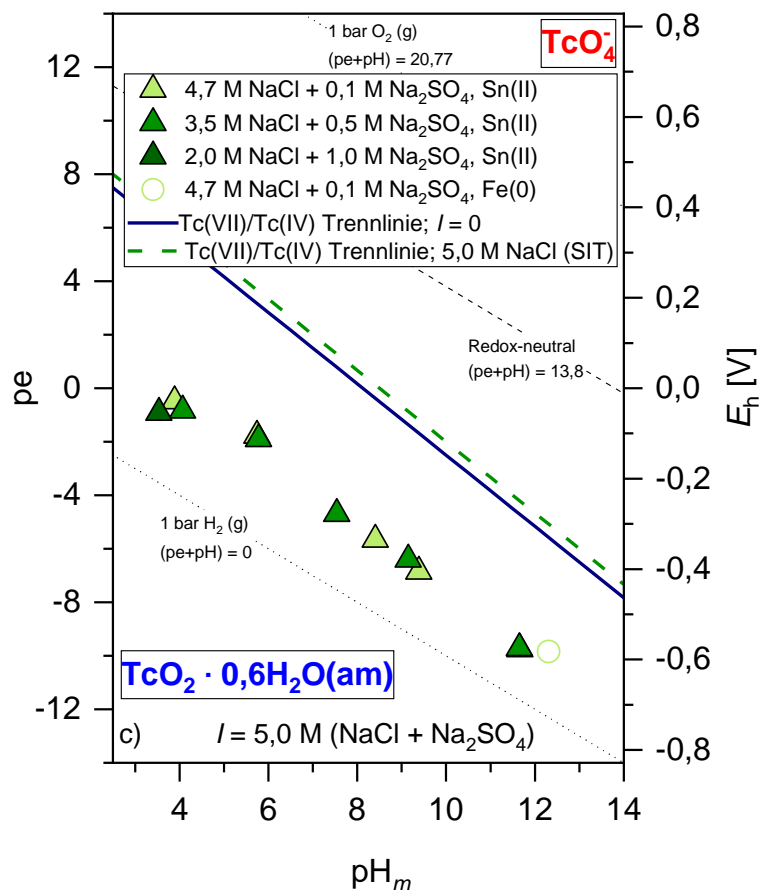


Abbildung 7: Experimentell erhaltene pH_m - und E_h -Werte in NaCl + Na₂SO₄-Lösungen mit einer Ionenstärke von a) $I = 0,3$ M, b) $I = 1,0$ M und c) $I = 5,0$ M aufgetragen in einem Pourbaix-Diagramm. Die dunkelblaue, durchgezogene Linie stellt die Grenzlinie des Tc(IV)/Tc(VII) Redoxpaares dar und wurde für $I = 0$ berechnet. Die farbigen, gestrichelten Linien stellen ebenfalls die Grenzlinien des Tc-Redoxpaares dar und wurden für die jeweiligen Ionenstärken mit Hilfe des SIT Modells und den thermodynamischen Daten aus Yalçintaş et al. berechnet.^[16] Die Datenpunkte stellen die gemessenen Werte nach bis zu 60 Tagen Equilibrierungszeit dar.

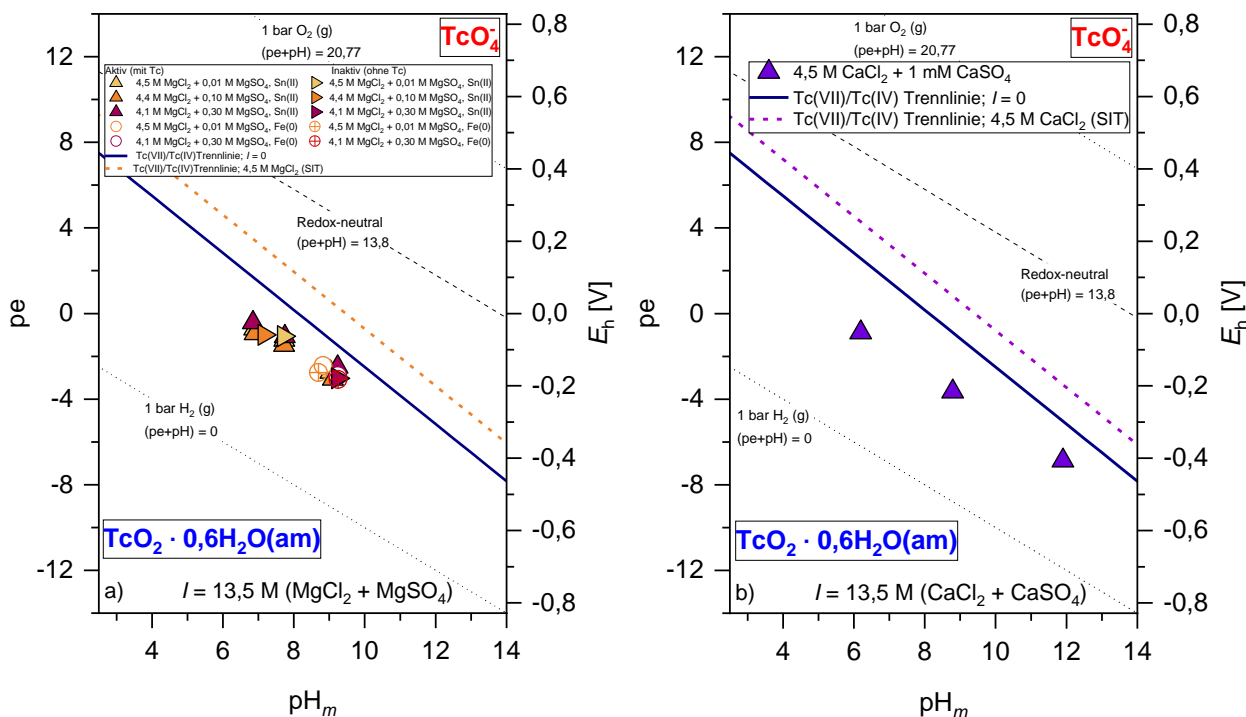


Abbildung 8: Experimentell erhaltene pH_m - und E_h -Werte in a) $MgCl_2$ - $MgSO_4$ -Lösungen mit einer Ionenstärke $I = 13,5 M$ und b) in $CaCl_2$ - $CaSO_4$ -Lösungen mit einer Ionenstärke $I = 13,5 M$ dargestellt in einem Pourbaix-Diagramm. Die dunkelblaue, durchgezogene Linie stellt die Grenzlinie des Tc(IV)/Tc(VII) Redoxpaares dar und wurde für $I = 0$ berechnet. Die farbigen, gestrichelten Linien stellen ebenfalls die Grenzlinien des Redoxpaares dar und wurden für die jeweiligen Ionenstärken mit Hilfe des SIT Modells und thermodynamischer Daten aus Yalçintaş et al. berechnet.^[16] Die Datenpunkte stellen die gemessenen Werte nach 30- 60 Tagen Equilibrierungszeit dar.

Der Vergleich der inaktiven $MgCl_2$ - $MgSO_4$ Referenzproben mit den aktiven (Zugabe von Tc) Proben zeigt, dass Technetium wie erwartet keinen Einfluss auf die Aufrechterhaltung der reduzierenden Bedingungen hat. Ein ähnliches Redoxverhalten in Anwesenheit von Sn(II) oder Fe(0) als Redoxpuffer wurde bereits in früheren Studien mit Technetium beobachtet.^[16,35,64] Lediglich die Probe bei $pH_m = 12$ und $4,7 M NaCl + 0,1 M Na_2SO_4$ und Fe(0) als Redoxpuffer weist einen signifikant niedrigeren E_h -Wert im Vergleich zum reinen Tc-Chloridsystem von Yalçintaş et al. auf.^[16] Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich Fe(0) in Lösungen mit sehr hohen pH-Werten mit der Zeit in Magnetit (gemischtes Eisen(II, III)Oxid) umwandelt und somit passiviert wird.^[74,75] Das Ausbleiben dieses Effekts in der vorliegenden Arbeit könnte mit dem Einfluss von Sulfat auf das Löslichkeitsverhalten von Fe erklärt werden.

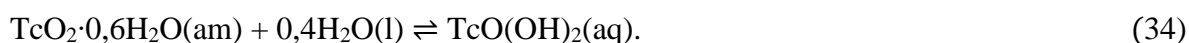
3.3.3. Löslichkeit von Tc(IV) in sulfathaltigen Lösungen

3.3.3.1. Löslichkeitsverhalten von Tc in verdünnten bis konzentrierten NaCl-Na₂SO₄-Lösungen

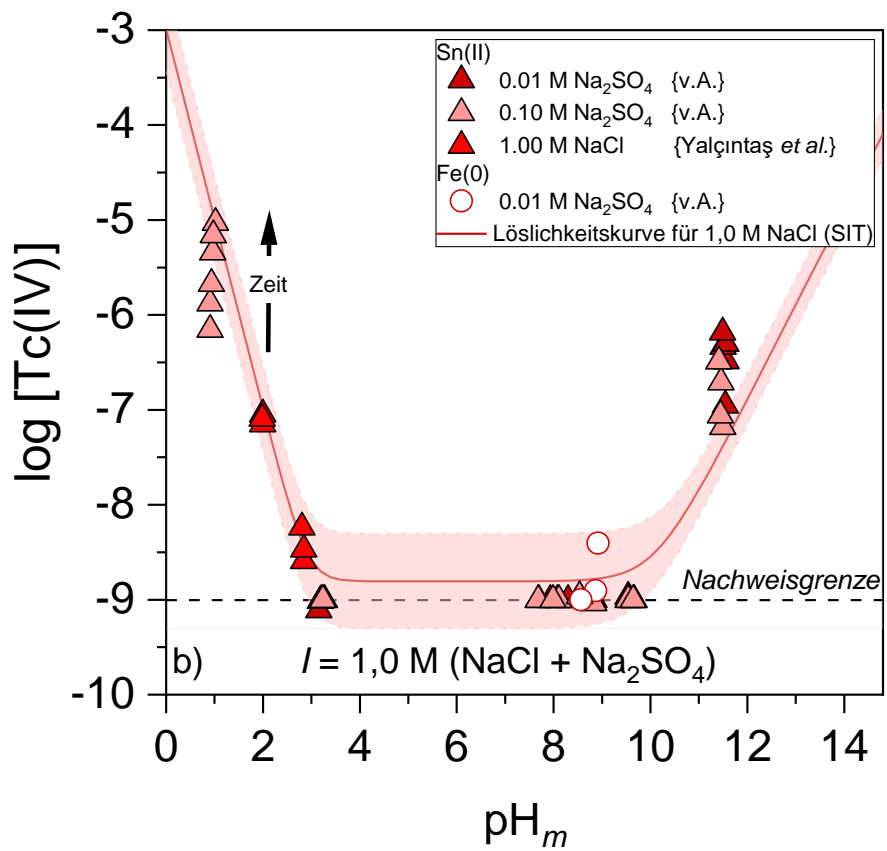
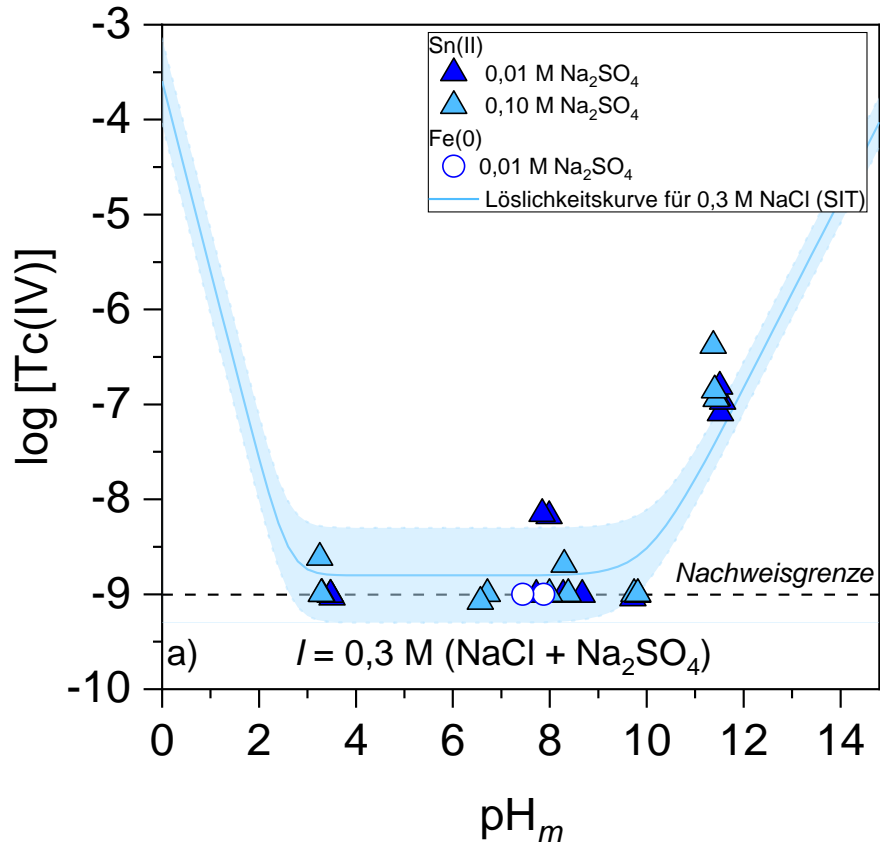
In Abbildung 9 sind die Löslichkeitsdaten für die verschiedenen untersuchten verdünnten bis konzentrierten NaCl-Na₂SO₄-Lösungen dargestellt. Die einzelnen Datenpunkte wurden über einen Zeitraum von $t \leq 428$ Tagen gemessen. Neben den in dieser Arbeit erhaltenen Löslichkeitsdaten wurde ein Vergleich mit den Daten von Yalçintaş *et al.*, welche das Löslichkeitsverhalten von Technetium in Abwesenheit von Sulfat in reinen Tc-Chlorid-Systemen untersuchte, vorgenommen.

Die in den Abbildungen aufgetragenen farbigen Löslichkeitskurven stellen die Löslichkeit von TcO₂·0,6H₂O(am) dar, berechnet für die drei verschiedenen Ionenstärken ($I = 0,3$ M, 1,0 M bzw. 5,0 M). Wie bereits für die Berechnung der Pourbaix-Diagramme, wurden auch hier für die Berechnung der Löslichkeitskurven das SIT-Modell, sowie thermodynamische Daten aus Baumann *et al.* und Yalçintaş *et al.* verwendet.^[16,23] Die farbigen Bereiche stellen den Fehlerbereich der berechneten Löslichkeitskurve dar, welcher sich aus dem oberen und unteren Fehlerwerten der Löslichkeitskonstanten ergibt.

Das Löslichkeitsverhalten in den drei unterschiedlich konzentrierten Salzlösungen weist mehrere Ähnlichkeiten auf. So ist im leicht sauren bis leicht alkalischen pH-Bereich $3 \leq \text{pH}_m \leq 10$ ein vom pH-Wert unabhängiges Löslichkeitsverhalten zu beobachten. Die ermittelten Daten stimmen zudem mit dem Löslichkeitsverhalten von Tc in reinen NaCl-Systemen (siehe Daten in Abbildung 9) gut überein.^[16] Unter der Annahme, dass Tc(IV) in diesem pH-Bereich die dominierende Spezies ist, lässt sich das pH unabhängige Löslichkeitsverhalten mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:



Für einen neutralen, ungeladenen Komplex wie in (34) dargestellt, wird erwartet, dass weder die Konzentration des Hintergrundelektrolyten noch seine Zusammensetzung einen Einfluss auf die Löslichkeit hat. Die leichten Schwankungen der Datenpunkte in diesem Bereich sind typisch für Lösungen mit neutralen Komplexen und geringen Metallkonzentrationen und wurden bereits in weiteren Tc-Löslichkeitsstudien berichtet.^[16,23] Sie resultieren aus Problemen bei der Phasenseparation oder Spurenanalytik und sind nicht als echte Löslichkeits- oder Gleichgewichtseffekte zu interpretieren.



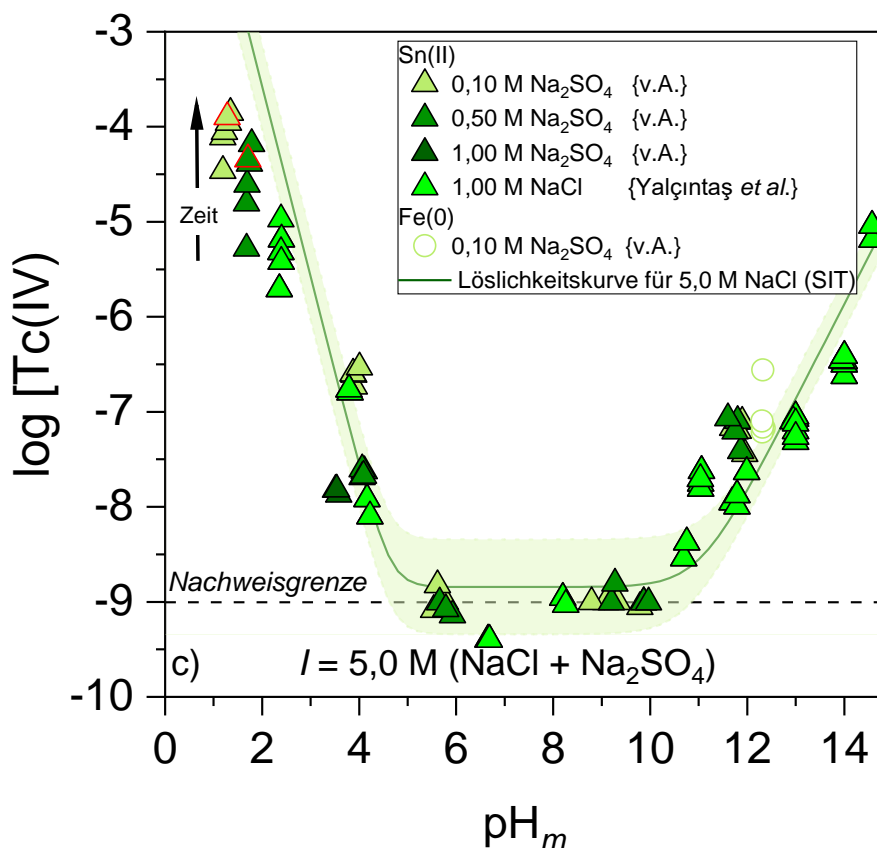


Abbildung 9: Tc(IV)- Löslichkeitsdaten in den verschiedenen NaCl-Na₂SO₄-Lösungen mit den Ionenstärken a) 0,3 M, b) 1,0 M sowie 5,0 M und einer Sulfatkonzentration von $0,1 \text{ M} \leq [\text{Na}_2\text{SO}_4] \leq 1,0 \text{ M}$. Für Vergleichszwecke wurden die Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. in reinen NaCl-Lösungen mit gleicher Ionenstärke dargestellt.^[16] Die gemessenen Daten wurden nach 10 - 52 Tagen Equilibrierungszeit erhalten. Ausgewählte Proben wurden über einen Zeitraum von bis zu 420 Tagen gemessen. Die rot umrandeten Proben wurden mittels XAFS charakterisiert.

Für die höher konzentrierten Lösungen mit einer Ionenstärke von $I = 1,0 \text{ M}$ und $5,0 \text{ M}$ ist im pH_m -Bereich von $\text{pH}_m \leq 5$ ein steiler Anstieg der Löslichkeit zu beobachten. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf die Bildung kationischer Tc(IV)-Hydrolysekomplexe in Lösung.

In der Auflage der Datenbank der NEA (NEA-TDB) von 2003 wird die Bildung zweier kationischer Tc(IV)-Komplexe (TcO^{2+} und $\text{TcO}(\text{OH})^+$) beschrieben, welche das Löslichkeitsverhalten in diesem pH-Bereich bestimmen.^[11] In einer späteren Studie von Yalçintaş et al. wird hingegen die Bildung eines trimeren Tc-Komplexes ($\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+}$) für diesen pH-Bereich postuliert.^[16] Im Gegensatz dazu, wird in der überarbeiteten, neuesten Auflage der NEA-TDB die Bildung eines dimeren $\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{OH})_2^{2+}$ -Komplexes als dominierende Spezies vorgeschlagen.^[12] Die Löslichkeit von Tc(IV) lässt sich, auf Grundlage der chemischen Modelle von Yalçintaş et al. und Grenthe et al. (NEA-TDB) und ihrer Definition von wässrigen

Tc-Spezies mit der Ladung +2 im sauren pH-Bereich, mit einer Steigung von -2 beschreiben. In der vorliegenden Arbeit wurden die Löslichkeitskurven anhand der Daten des trimeren Tc-Komplexes berechnet.

Der Vergleich der Löslichkeitsdaten, in An- und Abwesenheit von Sulfat bei $\text{pH}_m \approx 4$ und $0,1 \text{ M} \leq [\text{Na}_2\text{SO}_4] \leq 1,0 \text{ M}$ bei einer Ionenstärke von $I = 5,0 \text{ M}$, liefert eine mäßige bis gute Übereinstimmung. Deshalb ist davon auszugehen, dass für den Fall der Bildung von Tc-Sulfato-Komplexen, diese in diesem pH-Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die Löslichkeit haben.

Bei noch niedrigeren pH-Werten $0 \leq \text{pH}_m \leq 2$ wird eine langsame Löslichkeitskinetik beobachtet. Gleichgewichtsbedingungen wurden trotz einer Equilibrierungszeit von bis zu 428 Tagen noch nicht erreicht. Ähnlich lange Equilibrierungszeiten wurden bereits z. B. in reinen NaCl-Systemen von Hess *et al.* sowie Yalçıntaş *et al.* berichtet.^[16,22] Die Bildung von Tc(IV)-Sulfato-Komplexen, wie sie von Vichot *et al.* und Parker *et al.* bei sehr niedrigen pH_m -Werten $\text{pH}_m \leq 1,5$ und Sulfatkonzentrationen von $[\text{Na}_2\text{SO}_4] \geq 0,1 \text{ M}$ beschrieben wurden, konnte auf der Basis der, in der vorliegenden Arbeit erhobenen Löslichkeitsdaten nicht bestätigt werden.

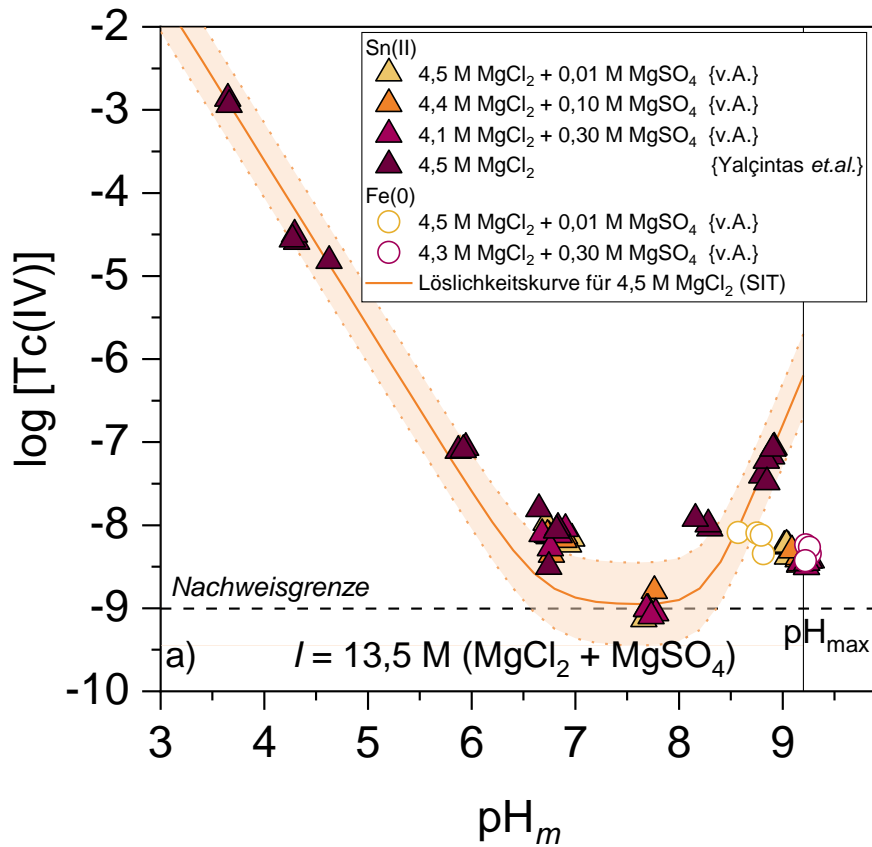
Neben dem starken Anstieg der Löslichkeit im niedrigen pH-Bereich, wurde auch bei stark alkalischen Bedingungen $\text{pH}_m \geq 11$ mit steigendem pH-Wert ein linearer Anstieg der Löslichkeit beobachtet. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Verhalten in sulfatfreien NaCl-Lösungen und stimmt mit der Bildung der anionischen Hydrolysespezies $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$, wie sie unter anderem in der NEA-TDB beschrieben ist, überein.^[11,12]

Wie bereits in Kapitel 3.3.1. erwähnt, weisen die gemessenen pH_m -Werte in dem NaCl- Na_2SO_4 -System im Vergleich zu sulfatfreien Lösungen einen größeren Fehler auf. Ungeachtet dessen zeigt der Vergleich, der aus thermodynamischen Daten berechneten Löslichkeitskurve für das reine NaCl-System mit den in dieser Arbeit erhaltenen Löslichkeitsdaten eine hohe Übereinstimmung. Daraus lässt sich schließen, dass in beiden Systemen die gleiche Tc-Festphase ($\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$) die Löslichkeit in dem untersuchten pH-Bereich bestimmt und keine signifikante Konzentration von Tc(IV)-Sulfato-Komplexen in Lösung vorliegt.

Obwohl kein signifikanter Einfluss von Sulfat auf die Löslichkeit von Tc(IV) in leicht sauren bis stark alkalischen Lösungen festgestellt werden konnte, ist die Bildung von schwachen Tc-Sulfato-Komplexen, anhand der ermittelten Löslichkeitsdaten, jedoch nicht vollständig auszuschließen.

3.3.3.2. Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in konzentrierten MgCl₂-MgSO₄- und CaCl₂-CaSO₄-Lösungen

In Abbildung 10 sind die aus den LSC-Messungen erhaltenen Löslichkeitsdaten von Tc(IV) in konzentrierten ($I = 13,5 \text{ M}$) MgCl₂-MgSO₄-Lösungen (Abbildung a) und CaCl₂-CaSO₄-Lösungen (Abbildung b) für die verschiedenen Sulfatkonzentrationen dargestellt.



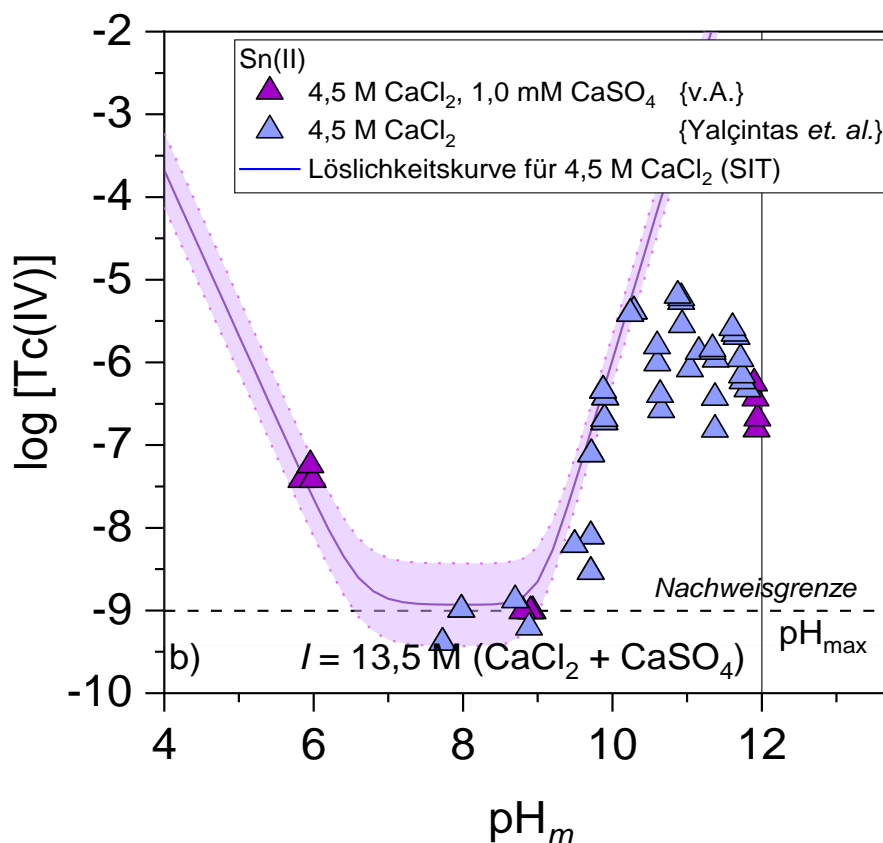


Abbildung 10: *Tc(IV)*-Löslichkeitsdaten in a) $MgCl_2$ - $MgSO_4$ -Lösungen und b) $CaCl_2$ - $CaSO_4$ -Lösungen mit einer Ionenstärke von jeweils $I = 13,5$ M. Die Löslichkeitsdaten von Yalçintas et al. in reinen $MgCl_2$ - bzw. $CaCl_2$ -Lösungen mit gleicher Ionenstärke wurden zum Vergleich eingefügt.^[16] Die einzelnen Datenpunkte wurden über einen Zeitraum von 7 - 62 Tagen nach der Zugabe von Technetium gemessen. Die Löslichkeitskurve sowie der farbige Bereich um die Löslichkeitskurve, wurde anhand des Aktivitätsmodells und mit den thermodynamischen Daten von Yalçintas et al. berechnet.^[16]

Die in dieser Arbeit ermittelten Löslichkeitsdaten für $I = 13,5$ M und pH_m -Werten von $pH_m = 6,7$ bzw. $7,7$ sowie Sulfatkonzentrationen von $[SO_4^{2-}] \leq 1,0$ M stimmen sehr gut mit den publizierten Daten in reinen $MgCl_2$ -Lösungen überein.^[16] Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass wie im reinen $MgCl_2$ -System, $TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$ die löslichkeitsbestimmende Tc-Festphase ist und keine dominanten Tc-Sulfato-Komplexe gebildet werden.

Bei der Analyse der experimentell gemessenen Daten bei $pH_m \approx 7,7$ fällt auf, dass eine sehr niedrige Löslichkeit im Bereich der Nachweisgrenze ermittelt wurde. Wie bereits für das $NaCl$ - Na_2SO_4 -System diskutiert, kann die Löslichkeit in diesem pH-Bereich als pH unabhängig angesehen und mit Hilfe von Gleichung 34 beschrieben werden.

Während in dem verdünnten NaCl-Na₂SO₄-System ein Anstieg der Löslichkeit bei $\text{pH}_m \leq 3$ zu beobachten war (siehe Abbildung 9), macht sich im Falle des Mg- und auch des Ca-Systems dieser steile Anstieg der Löslichkeit bereits bei $\text{pH}_m \leq 7$ bemerkbar. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die gebildeten, kationischen Hydrolysespezies, welche für den Anstieg verantwortlich sind, bei sehr hohen Salzkonzentrationen bzw. Ionenstärken in Lösung, durch die stärkeren Ionen-Ionenwechselwirkungen zunehmend stabilisiert werden. Dadurch ist die Bildung der kationischen Hydrolysespezies bereits bei höheren pH-Werten zu beobachten.

Bei höheren pH_m -Werten $\text{pH}_m \geq 8,0$ steigt die Löslichkeit um etwa eine Zehnerpotenz an. Einen noch steileren Löslichkeitsanstieg beobachtete Yalçıntaş *et al.*, welche in Abwesenheit von Sulfat unter sonst gleichen Bedingungen die Löslichkeit von Tc(IV) untersuchten und dies der Bildung einer zuvor literaturunbekannten Tc-Mg-Spezies ($\text{Mg}_3[\text{TcO}(\text{OH})_5]^{3+}$) zuschrieben.

Für das Ca-System wurde das Löslichkeitsverhalten lediglich im pH-Bereich bis maximal $\text{pH}_m = 12$ bei einer Sulfatkonzentration von 1 mM untersucht, da bei höheren Konzentrationen oder höheren pH-Werten das Calcium als Calciumsulfat (Gips) oder Hydroxid gefällt wird.

Wie sich anhand Abbildung 10b erkennen lässt, stimmt das Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in konzentrierten Lösungen, mit 1 mM Sulfat und im pH-Bereich von $\text{pH}_m \approx 6$ bis 9, hervorragend mit der berechneten Löslichkeit für reine CaCl₂-Lösungen mit gleicher Ionenstärke überein. Dies spricht dafür, dass die Zugabe von Sulfat auch im Ca-System keinerlei Einfluss auf die Löslichkeit von Tc(IV) im beobachteten pH-Bereich hat.

Im stark alkalischen Bereich $\text{pH}_m \approx 12$ wurden im Vergleich zur berechneten Löslichkeit, welche die Bildung eines ternären Komplexes ($\text{Ca}_3[\text{TcO}(\text{OH})_5]^{3+}$) vorsieht, eindeutig niedrigere Löslichkeitsdaten erhalten.^[16] Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich in diesem pH-Bereich noch keine Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben. In einem ähnlichen System bei pH-Werten von $\text{pH} \geq 10,5$ wurde auch nach bis zu 500 Tagen kein Gleichgewicht erreicht.^[16] Dies lässt darauf schließen, dass im sehr alkalischen Bereich auch sehr langsame Löslichkeitskinetiken vorherrschen.

3.3.4. Tc(IV)-Festphasencharakterisierung in sulfathaltigen Lösungen

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen, sowie der E_h -Messungen, deuten darauf hin, dass TcO₂·0,6H₂O(am) die löslichkeitsbestimmende Festphase in den untersuchten Lösungen darstellt. Um dies zu überprüfen, wurde eine Reihe von verschiedenen analytischen Techniken für die Charakterisierung angewandt.

3.3.4.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Nach Einstellung der Gleichgewichtsbedingungen, d.h. nach Erreichen konstanter Löslichkeits- E_h - und pH-Werte, wurden für vier ausgewählte Proben, sowie für die Anfangsfestphase, Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Die einzelnen Proben werden in Abbildung 11 dargestellt. Untenstehend ist die genaue Probenzusammensetzung aufgeführt.

1. 0,3 M MgSO_4 + 4,1 M MgCl_2 ($\text{pH}_m = 9,3$)
2. 0,1 M Na_2SO_4 ($\text{pH}_m = 11,4$)
3. 0,5 M Na_2SO_4 + 3,5 M NaCl ($\text{pH}_m = 11,8$)
4. 1,0 M Na_2SO_4 + 2,0 M NaCl ($\text{pH}_m = 3,5$)
5. Tc Festphase zu Beginn der Messungen ($\text{pH}_m \geq 12$).

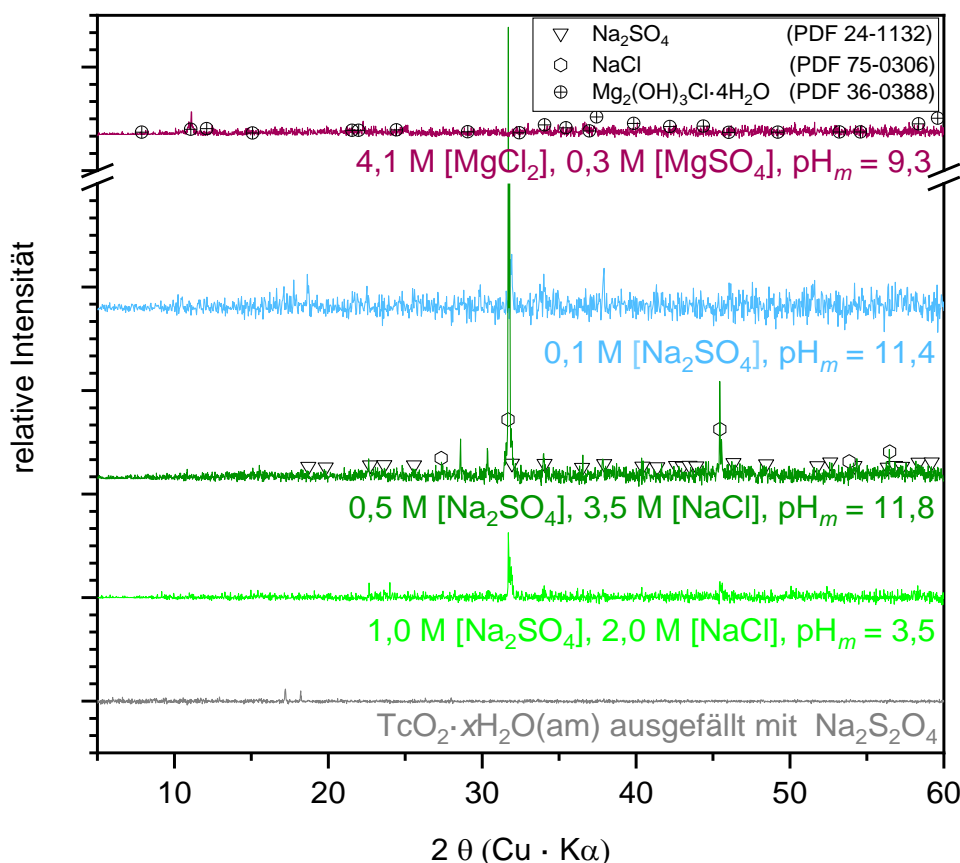


Abbildung 11: Diffraktogramme von ausgewählten Proben des NaCl - Na_2SO_4 -Systems und des MgCl_2 - MgSO_4 -Systems. Die Ausgangsfestphase ist ebenfalls abgebildet. Als Referenz sind die Beugungsdiagramme von NaCl , Na_2SO_4 und $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Symbole dargestellt.^[76]

Alle drei in NaCl-Na₂SO₄-Lösungen aufgenommenen Diffraktogramme weisen dieselben wenigen, jedoch scharfen Reflexe auf, wobei sich die Intensität in den einzelnen Proben unterscheidet. Sie lassen sich ausnahmslos den Reflexen der verwendeten Salze Na₂SO₄ (PDF 24-1132) sowie NaCl (PDF 75-0306) aus den Hintergrundelektrolytlösungen zuordnen. Die Reinigungsschritte, welche der Messung vorausgegangen sind, waren vor allem in den Proben mit hoher Ionenstärke offenbar unzureichend, um die Salze vollständig zu entfernen.

Der Vergleich mit dem Diffraktogramm der amorphen Festphase (siehe graues Diffraktogramm in Abbildung 11) deutet jedoch daraufhin, dass in allen drei Proben TcO₂·xH₂O(am) die alleinige Festphase ist.

Für die Tc(IV)-Festphase in 0,3 M MgSO₄ + 4,1 M MgCl₂ Lösung bei pH_m = 9,3, dargestellt im obersten Diffraktogramm in Abbildung 11, lassen sich die wenigen Reflexe der dominierenden Mg-Festphase Mg₂(OH)₃Cl·4H₂O(cr) (PDF 36-0388) in diesem pH-Bereich, zuordnen. Auch hier weist das sonst reflexarme Diffraktogramm auf die Anwesenheit der amorphen Tc(IV)-Festphase hin.

3.3.4.2. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Neben der Charakterisierung mittels XRD wurden die gleichen Festphasen ebenfalls mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert.

In Abbildung 13 sind die aufgenommenen REM-Bilder der untersuchten Festphasen in 3,5 M NaCl + 0,5 M Na₂SO₄ (pH_m = 11,8), 2,0 M NaCl + 1,0 M Na₂SO₄ (pH_m = 3,5), 0,3 M MgSO₄ + 4,1 M MgCl₂ (pH_m = 9,3) sowie der Ausgangsfestphase dargestellt.

Die Festphase „1“, welche in ähnlicher Form in allen untersuchten Proben auftrat, konnte mittels EDX einer amorphen Tc-Festphase zugeordnet werden. Dies bestätigt die Ergebnisse der XRD-Messungen, wonach TcO₂·xH₂O(am) die dominierende Festphase in den untersuchten Proben ist.

Die würfelförmige Festphase „2“, welche in den Bildern b) und d) gut zu erkennen ist, konnte mit Hilfe von EDX als NaCl identifiziert werden. Die nadelförmige Festphase „3“ entspricht höchstwahrscheinlich einer Na₂SO₄-Festphase. Das Auffinden der Festphasen der verschiedenen Salze deutet darauf hin, dass die Waschschrte bei der Probenvorbereitung nicht ausgereicht haben, was anhand der XRD Diffraktogramme bereits anzunehmen war.

In Abbildung 13e) ist das REM-Bild der Tc-Festphase aus der untersuchten 0,3 M MgSO₄ + 4,1 M MgCl₂ Lösung dargestellt. Die erkennbaren langen Nadeln lassen sich einer Mg-OH-Cl Festphase zuordnen und stimmen mit dem Auftreten einer Mg₂(OH)₃Cl·4H₂O Festphase im XRD Diffraktogramm überein. Die Analyse der amorphen Festphase mit EDX (siehe Abbildung 12) deutet auf TcO₂·xH₂O(am) als dominierende Festphase hin.

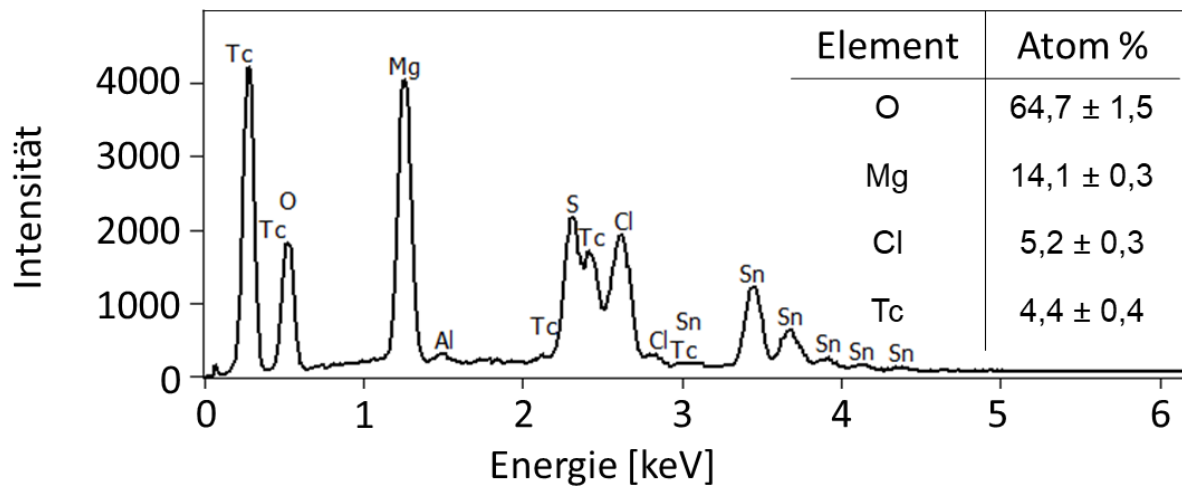


Abbildung 12: EDX Spektrum der Probe mit 0,3 M MgSO₄ + 4,1 M MgCl₂ mit $pH_m = 9,3$.

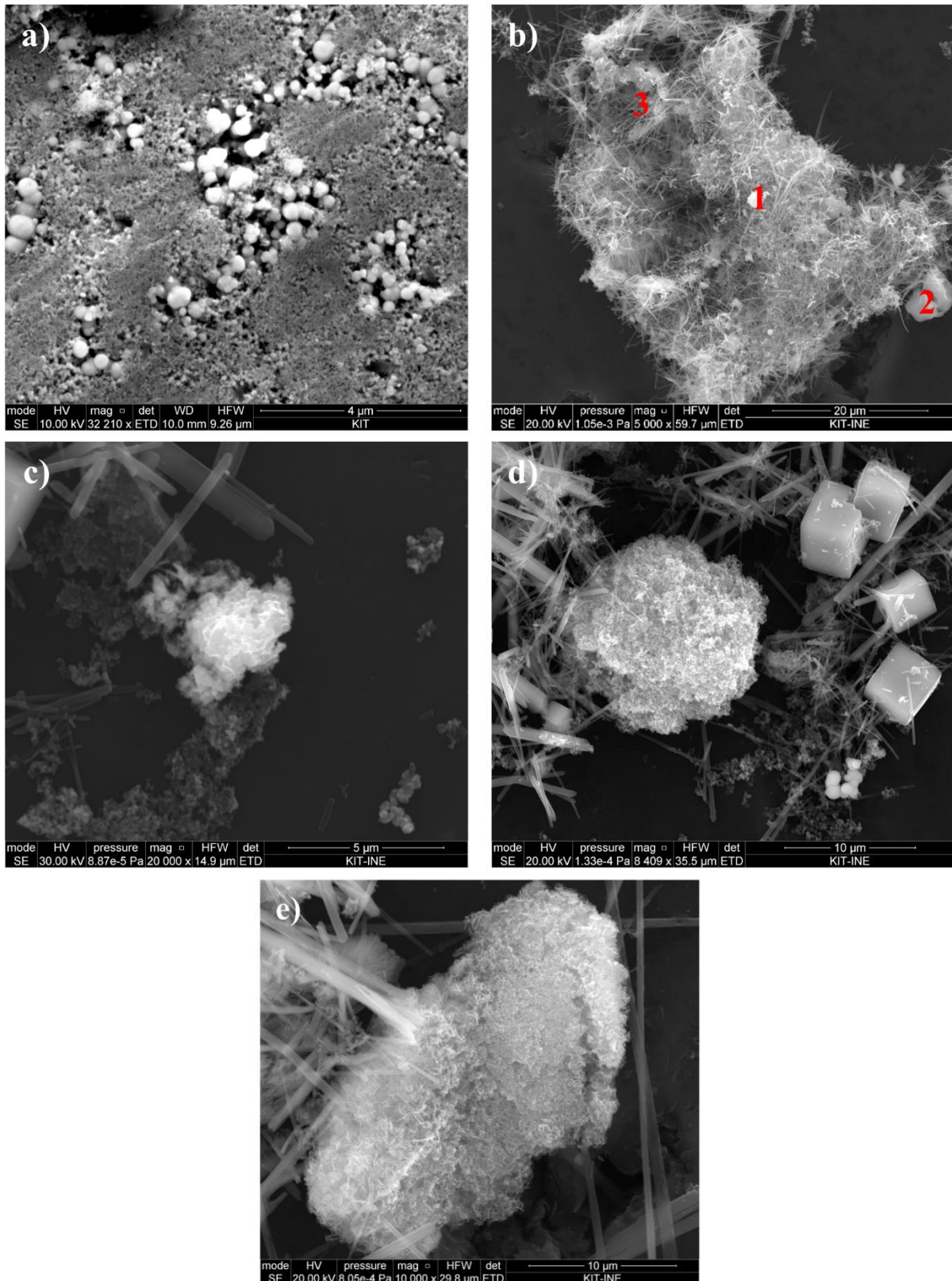


Abbildung 13: REM-Bilder der Festphasen a) Ausgangsfestphase gefüllt mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($\text{pH}_m \geq 12,0$), b) $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 3,5 \text{ M NaCl}$ ($\text{pH}_m = 11,8$), c) $1,0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ M NaCl}$ ($\text{pH}_m = 3,5$), d) $1,0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 2,0 \text{ M NaCl}$ ($\text{pH}_m = 3,5$) sowie e) $0,3 \text{ M MgSO}_4 + 4,1 \text{ M MgCl}_2$ ($\text{pH}_m = 9,3$).

3.3.4.3. XANES- und EXAFS-Messungen von Tc(IV) in NaCl-Na₂SO₄-Lösungen

Um ein optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen, müssen die gemessenen Proben relativ hohe Konzentrationen an Tc(IV) aufweisen. Aus diesem Grund konnten in dieser Arbeit nur für die, für diese Arbeit zusätzlich angefertigten Proben mit 3,4 NaCl + 0,5 M Na₂SO₄ und $\text{pH}_m = 1,7$, sowie mit 4,6 NaCl + 0,1 M Na₂SO₄ und $\text{pH}_m = 1,3$, Messungen durchgeführt werden.

In Abbildung 14 sind die K-Kanten XANES Spektren der gemessenen Flüssig- und Festphasen zusammen mit jeweils einem Tc(IV) und einem Tc(VII) Referenzspektrums dargestellt.

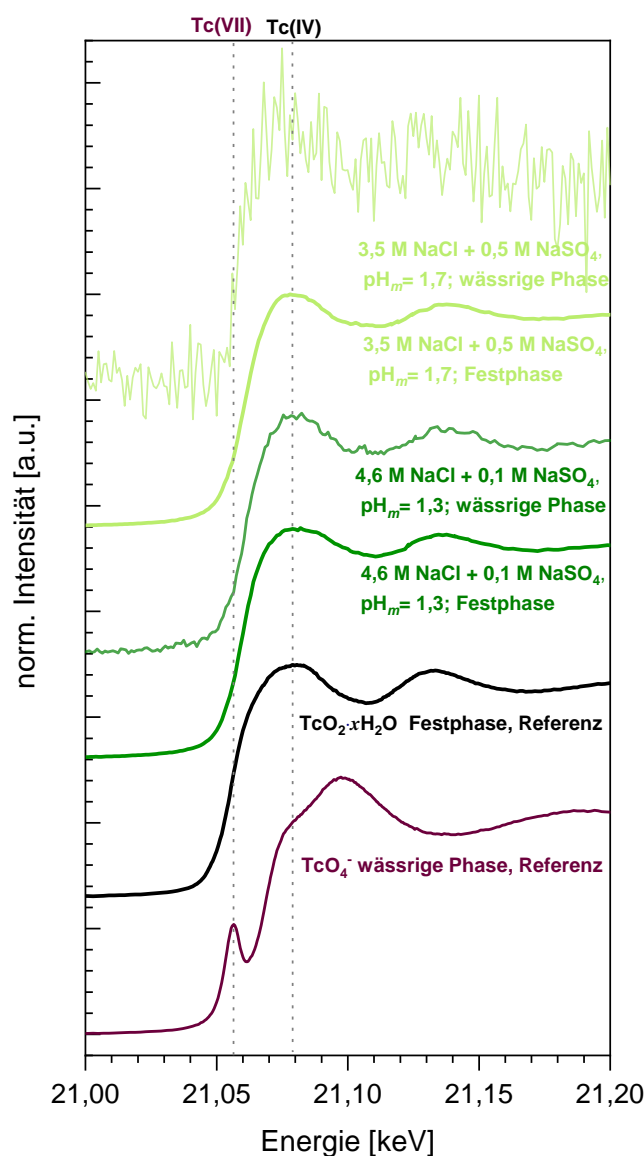


Abbildung 14: Tc K-Kanten XANES Spektren der beiden Flüssig- und Festphasen der Proben des NaCl-Na₂SO₄-Systems. Als Referenz wurden die Spektren der Tc(IV) Festphase sowie Tc(VII) Flüssigphase aus Yalçıntaş et al. miteingefügt.^[16]

In den gemessenen Spektren der Flüssig- als auch der Festphasen stimmen sowohl die Form als auch die Energieposition der Wendepunkte sehr gut mit dem Tc(IV) Referenzspektrum überein. Die Bildung einer Tc(VII) Spezies, welche im Spektrum durch einen deutlichen Vorpeak bei etwa 21,06 keV ersichtlich wäre, kann somit ausgeschlossen werden. Dieser Befund sowie die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen und die der XRD- und REM-EDX-Messungen sprechen für die alleinige Existenz einer Tc(IV)-Festphase in den untersuchten Lösungen.

Die k^2 -gewichteten EXAFS Spektren der beiden gemessenen Festphasen mit Sulfatkonzentrationen von $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1$ bzw. $0,5$ M sowie die zugehörigen Fourier-Transformationen (FT) sind in Abbildung 15 gezeigt.

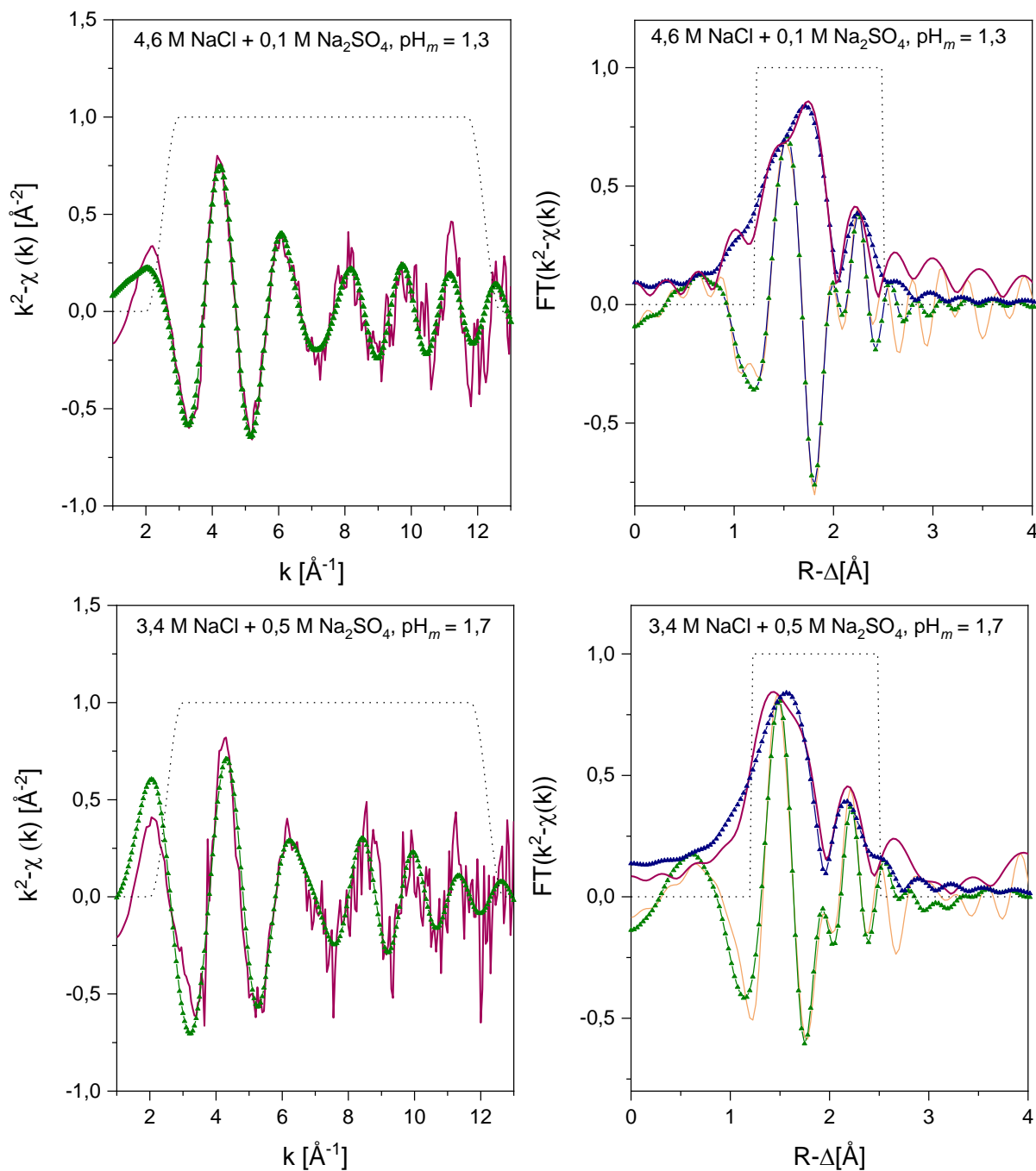


Abbildung 15: k²-gewichtete EXAFS Spektren (links) und die Fourier-Transformationen (rechts) der beiden Festphasen aus den Löslichkeitsproben. Oben: Probe mit [Na₂SO₄] = 0,1 M und pH_m = 1,3 und Unten: [Na₂SO₄] = 0,5 M und pH_m = 1,7.

Die experimentellen Daten sind durch dunkelrote bzw. orange Linien repräsentiert, während die berechneten Fits entweder durch dunkelgrüne oder blaue Linien mit kleinen Dreiecken dargestellt sind. Die gepunkteten Linien entsprechen den für die Berechnung des EXAFS Fits benötigten FT Fenstern.

Die Tc-O sowie Tc-Tc Abstände von 2,11 bzw. 2,62 Å sowie die Koordinationszahl von 6,0 in der Probe mit $\text{pH}_m = 1,7$ stimmen sehr gut mit den Literaturdaten für die $\text{TcO}_2(\text{am,hyd})$ Festphase überein (siehe Tabelle 8).

Für den EXAFS Fit der Probe mit $\text{pH}_m = 1,3$ und $4,7 \text{ M NaCl} + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ war die Berücksichtigung einer weiteren Schale im Abstand von 2,4 Å für die Berechnung erforderlich. Obwohl sowohl S als auch Cl als rückstreuende Elemente zufriedenstellende Fits lieferten, wurde angenommen, dass eher die Tc(IV)-O/OH-Cl Festphase die dominierende Festphase in Lösung ist. Bei einer sulfathaltigen Tc-Festphase werden im allgemeinen längere Tc-S Abstände erwartet.

In der Tat wurde die Bildung einer Tc(IV)-O/OH-Cl Festphase bei sehr niedrigen pH-Werten $\text{pH } 0,2$ und $[\text{Cl}^-] = 1,0 \text{ M}$ sowie ähnlichen Strukturparametern wie in dieser Arbeit bereits von Hess *et al.* postuliert.^[22] Zudem wurden vergleichbare Tc-Cl Abstände von 2,24 - 2,50 Å in Tc(IV)Cl₄(cr)-Komplexen, welche in der Größenordnung des berechneten Tc-Cl Abstandes in dieser Arbeit liegt, gefunden. Trotz der nicht eindeutigen Strukturaufklärung der Tc-Festphase mittels EXAFS Analyse für die Proben in den untersuchten Lösungen bei $\text{pH}_m = 1,3$ und $4,7 \text{ M NaCl} + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ bzw. der laut Auswertung Dominanz einer Tc-Cl-Festphase, kann davon ausgegangen werden, dass in den anderen Proben des untersuchten NaCl-Na₂SO₄-Systems diese Spezies nicht auftritt, da diese zum einen höhere pH-Werte und zum anderen auch keinerlei Veränderungen in den XRD oder REM-EDX Daten aufweisen.

Tabelle 8: Aus der Auswertung der EXAFS-Daten erhaltene Strukturparameter für die, in dieser Arbeit gemessenen Tc-Festphasen, sowie die Parameter für die Daten von Hess *et al.*^[22]

Probe	Bindung	Koordinations- zahl	Abstand R (Å)	Debye Waller Parameter σ^2 [Å ²]	ΔE_0 [eV]
Tc(IV) Festphase in 3,5 M NaCl+0,5 M Na ₂ SO ₄ pH _m = 1,7	Tc – O	6,0	2,11	0,010	0,4
	Tc – Tc	1,0 ^a	2,62	0,005	
Tc(IV) Festphase in 4,7 M NaCl+0,1 M Na ₂ SO ₄ pH _m = 1,3	Tc – O	3,3	2,11	0,013	–6,0
	Tc – Cl	2,9	2,35	0,010	
	Tc – Tc	1,0 ^a	2,63	0,004	
TcO ₂ Festphase (Yalçıntaş <i>et al.</i>) ^[16]	Tc – O	6,7	2,07	0,01	–5,15
	Tc – Tc	1,0 ^a	2,59	0,002	
Tc Festphase, pH = 1,6 [Cl] = 5 M (Hess <i>et al.</i>) ^[22]	Tc – O ₁	4,6 ± 1,1	2,07 ± 0,02	0,10 ± 0,02	5,3 ± 2,7
	Tc – O ₂	1,8 ± 0,5	2,71 ± 0,02	0,00 ± 0,00	6,2 ± 2,9
	Tc – Tc	1,0 ± 0,3	2,59 ± 0,2	0,09 ± 0,01	–9,4 ± 4,2
Tc Festphase, pH = 0,2 [Cl] = 1 M (Hess <i>et al.</i>) ^[22]	Tc – O ₁	4,3 ± 1,2	2,19 ± 0,04	0,15 ± 0,02	6,7 ± 2,4
	Tc – O ₂	1,0 ± 0,3	2,66 ± 0,02	0,00 ± 0,00	2,0 ± 3,7
	Tc – Cl	2,0 ± 0,5	2,27 ± 0,02	0,09 ± 0,01	2,5 ± 3,2

Fehlerbereich für die einzelnen Parameter: KZ: ± 20%, R: ± 0,01 Å, σ^2 : ± 0,001 Å².^a Werte wurden für die Berechnung festgesetzt.

IV. Einfluss von Sulfid auf die Löslichkeit von Tc(IV) und Tc(VII) in salinaren Lösungen

4.1. Komplexierungsverhalten von Sulfid mit Tc

Sulfid ist in der Natur häufig in Form von verschiedenen Metallsulfidverbindungen wie beispielsweise Pyrit (FeS_2) zu finden. Durch seine reduzierenden Eigenschaften kann es eine bedeutende Rolle bei der Immobilisierung und Rückhaltung von mobilen TcO_4^- -Spezies in einem Endlager spielen.

Die Grenzlinie des Redoxpaares $\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-$ liegt bei etwas stärker reduzierenden Bedingungen als die Grenzlinie von $\text{TcO}_4^- / \text{TcO}_2(\text{s})$ (siehe Abbildung 16), obwohl die Sulfatreduktion zu Sulfid als Mehrelektronenübergang kinetisch gehindert ist und überwiegend in Gegenwart von sulfatreduzierenden Bakterien stattfindet.^[77]

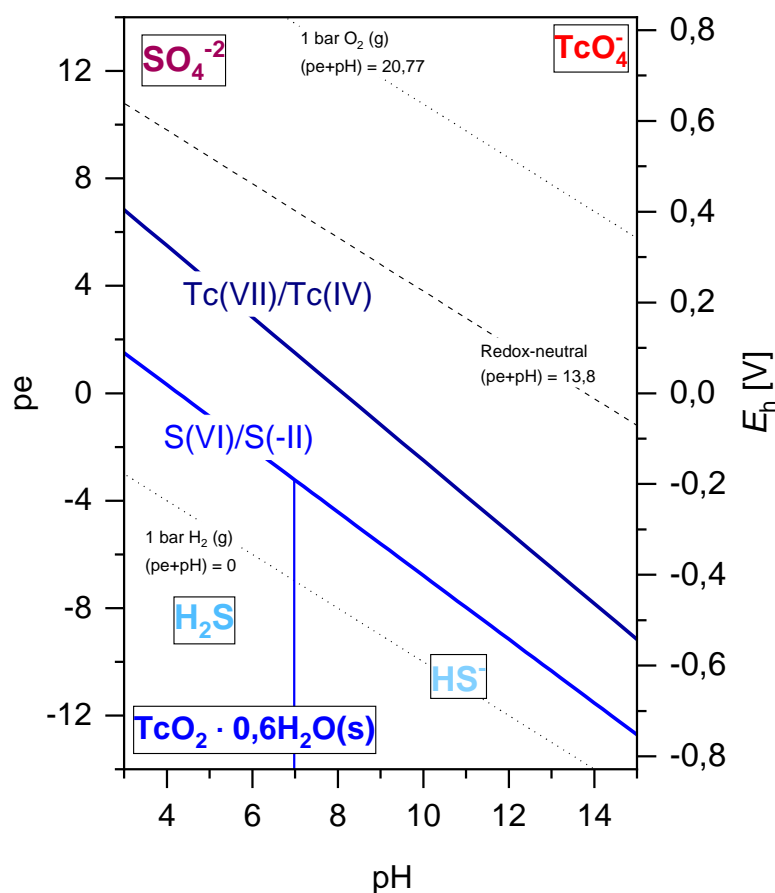


Abbildung 16: Pourbaixdiagramm der Redoxpaare $\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-$ und Tc(VII)/Tc(IV) berechnet für $I = 0$.

Der Einfluss von Sulfid auf die Löslichkeit von Tc wurde bereits Ende der Siebziger- Anfang der Achtzigerjahre des 20. Jahrhunderts von Bondietti und Lee untersucht.^[78] Dabei beschrieben sie die Bildung einer schwarzen, amorphen Festphase in Lösungen mit Tc(VII) in Anwesenheit von Sulfid.^[78] Die Autoren gaben ein molares Tc/S Verhältnis von 0,31 für die gebildete Festphase an und schlugen Tc_2S_7 als Struktur vor. Des Weiteren nahmen die Autoren an, dass Tc in der Oxidationsstufe von +VII in dieser Festphase vorliegt.^[78]

Spätere EXAFS Studien von Lukens *et al.* von TcO_4^- -Lösungen in Anwesenheit von Na_2S konnten jedoch zeigen, dass die Tc(VII)-Ausgangssubstanz zu Tc(IV) reduziert wird und sich Tc_xS_y -Festphasen mit einer Tc_3S_{10} -Struktur bilden.^[79]

Auch German *et al.*, welche die Bildungskinetiken von Technetiumsulfidfestphasen in einem pH-Bereich zwischen 8 bis 12 untersuchten, konnten die Bildung von Tc_3S_{10+x} -Festphasen bestätigen. Die Autoren fanden zudem heraus, dass die Löslichkeit von Tc abhängig von der Sulfidkonzentration in Lösung ist.^[80] Neben „ Tc_2S_7 “-Festphasen kann Tc auch als Technetiumdisulfid-Festphase auftreten.

Vor kurzem wurde von Pierce *et al.* festgestellt, dass sich diese Festphasen durch eine geringe Löslichkeit auszeichnen und deshalb zur Rückhaltung von Tc in sulfidreichen Umgebungen eignen könnten.^[81] Trotz der potenziellen Bedeutung solcher Festphasen sind in der Literatur bisher keine thermodynamischen Daten, weder aus Löslichkeits- noch aus thermochemischen Studien, publiziert worden.^[12]

Für die Darstellung amorpher Tc-Sulfidfestphasen sind verschiedene Synthesewege in der Literatur beschrieben worden. Eine Möglichkeit ist das Erhitzen von Tc_2S_7 auf über $1000^\circ C$ unter Ausschluss von Sauerstoff.^[8,82] Weitere Synthesewege erfordern Technetiummetall und elementaren Schwefel oder die Reaktion von K_2TcC_{16} mit H_2S -Gas in verdünnter 0,1 M Schwefelsäure.^[82] Wildervanck und Jellinek beschrieben die Bildung von sehr dünnen Einkristallen von TcS_2 durch eine chemische Transportreaktion entlang eines Temperaturgradienten von $1150^\circ C - 1080^\circ C$. Die anschließende Charakterisierung durch die Autoren ergab eine trikline Struktur der Verbindung. Die Struktur wurde später durch Arbeiten von Lamfers *et al.* bestätigt.^[83] XAFS-Messungen von auf drei verschiedene Arten hergestellten TcS-Proben bestätigten die Bildung von TcS_2 -Festphasen.^[82] Obwohl in neueren Veröffentlichungen weniger drastische Synthesewege vorgeschlagen wurden, gibt es bisher keinen etablierten Weg für die Synthese definierter Tc-Sulfid-Festphasen.^[80,84]

4.2. Spezifische experimentelle Informationen zum Tc-Sulfid System

4.2.1. Verwendete Chemikalien

Zur Untersuchung des Redox- und Löslichkeitsverhaltens von Tc in Lösungen mit Sulfid wurde eine Probenreihe unter Verwendung der nachfolgend aufgelisteten Chemikalien angefertigt.

Tabelle 9: *Liste der verwendeten Chemikalien für die Löslichkeitsstudien im NaCl-Na₂S-System.*

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Natriumchlorid	NaCl	p.a.	Merck
Natriumdithionit, wasserfrei	Na ₂ S ₂ O ₄	≥ 87%	Merck
Natriumhydroxidlösung 1 M	NaOH	Titrisol®	Merck
Natriumsulfid Nonahydrat	Na ₂ S·9H ₂ O	98%	Alfa Aesar

Der Ansatz der Proben erfolgte mit Milli-Q® Wasser. Eine vorherige Reinigung der benötigten Chemikalien war nicht notwendig. Zum Einstellen der alkalischen Bedingungen wurde 1 M bzw. 0,1 M Natronlauge (NaOH, Titrisol® Merck) verwendet. Für die Arbeiten mit Sulfidlösungen wurde in dem Handschuhkasten ein Aktivkohlefilter eingebaut, um möglicherweise gebildetes H₂S-Gas abzufangen.

4.2.2. pH_m- und E_h-Messungen in sulfidhaltigen Lösungen

Wie bereits für die Proben mit Sulfat beschrieben, erfolgte die Messung der pH- und E_h-Werte in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten mit einer Ross pH-Elektrode bzw. einer Platinelektrode (Metrohm®).

Frühere Studien von Whitfield *et al.* haben gezeigt, dass die Verwendung von Platinelektroden in sulfidhaltigen Medien zu Ungenauigkeiten, auf Grund der Bildung von Platin-Sulfid-Festphasen an der Elektrodenoberfläche, bei der Bestimmung der E_h-Werte führt.^[85] Aus diesem Grund wurden die Kontaktzeiten der Elektrode in den Lösungen relativ kurz gehalten.

Die ermittelten E_h -Werte werden als semi-quantitative Werte angenommen, um einen ersten Einblick über das Redoxverhalten von Tc zu gewinnen.

Für die Korrektur des experimentell gemessenen pH-Wertes wurden literaturbekannte A_m -Werte für reine NaCl-Lösungen, auf Grund des Fehlens von A_m -Werten für Sulfidlösungen, verwendet.^[45]

4.2.3. Redox- und Löslichkeitsstudien mit Tc in sulfidhaltigen Lösungen

Neben dem Einfluss von Sulfat auf das Verhalten von Technetium in verdünnten sowie konzentrierten Salzlösungen (Kapitel III) wurde zusätzlich das Verhalten von Tc in sulfidhaltigen Lösungen untersucht. Dafür wurden vornehmlich Proben ausgehend von Tc(VII) und einige wenige mit $TcO_2(am, hyd)$ als Ausgangssubstanz untersucht.

Insgesamt wurden 32 einzelne Proben in zwei Versuchsreihen, die eine mit einer Ionenstärke von 0,5 M und die andere mit einer höheren Ionenstärke von 5,0 M, angesetzt. Die Sulfidkonzentration in den jeweiligen Proben wurde zwischen 1 mM und 0,1 M variiert und der pH-Wert der Proben im alkalischen Bereich von $9,0 \leq pH_m \leq 13,5$ eingestellt. Alle Proben wurden in 50 mL Polyethylenbehältern (NalgeneTM, Thermo Scientific) mit je 20 mL Hintergrundelektrolytlösung angesetzt. 1 M NaOH bzw. verdünnte NaOH-Lösungen wurden zum Einstellen des pH_m -Wertes verwendet. Da Sulfid bereits eine reduzierende Wirkung besitzt, wurde auf die Zugabe weiterer Reduktionsmittel, mit Ausnahme von 6 ausgewählten Proben, bei denen 2 mM $Na_2S_2O_4$ hinzugegeben wurde, verzichtet.

Nach einer Equilibrierungszeit von 2 Wochen wurden die pH_m - sowie E_h -Werte der Hintergrundelektrolytlösungen der Proben gemessen, um sicherzugehen, dass sich reduzierende Bedingungen und konstante pH_m -Werte eingestellt hatten. Nach Erreichen von stabilen pH_m - und E_h -Werten wurde für die Proben mit Tc(VII) die gewünschte Konzentration von 10^{-5} bzw. 10^{-4} M direkt als Flüssigkeit zugegeben. Für die Proben mit Tc(IV) wurden ca. 2 mg der amorphen Tc(IV)-Festphase dreimal mit jeweils 1 mL Hintergrundelektrolytlösung gewaschen und im Anschluss zu 20 mL derselben Lösung zugegeben. Die Technetiumkonzentration in Lösung, pH_m - und E_h -Werte wurden regelmäßig über einen Zeitraum von bis zu 50 Tagen gemessen.

Die Bestimmung der Tc-Konzentration erfolgte, wie bei den Proben in sulfathaltigen Lösungen mit Hilfe von LSC-Messungen. Dafür wurden 500 μ L der Flüssigphase aus den Proben entnommen, durch einen 10 kD Filter (OmegaTM, Nanosep[®], Pall Life Science) filtriert und

zentrifugiert, um gebildete Festphasen zu entfernen. Dann wurden 400 μL dieser Lösung mit 600 μL H_2O verdünnt. Eine Zugabe zu HCl , wie im vorherigen Kapitel beschrieben, erfolgte nicht, da dies auf Grund der aziden Bedingungen zur Bildung von H_2S -Gas führen und somit das Sulfid aus den Proben austreiben würde. 600 μL dieser verdünnten Lösung wurde dann mit 10 mL LSC-Cocktail vermengt und die Proben für je 30 Minuten an einem LKB Wallac 1220 Quantulus (PerkinElmer) gemessen.

Die Nachweisgrenze der LSC-Messungen lag bei $9 \cdot 10^{-10}$ M und wurde aus der dreifachen Standardabweichung von fünf inaktiven Proben berechnet.

Eine genaue Übersicht der Zusammensetzung der Proben des Sulfid-Systems ist in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: *Genauere Zusammensetzung der Proben im untersuchten Tc-Sulfid-System.*

Zusammensetzung der Hintergrundmatrix	Reduktionsmittel	pH _m -Wert	Tc	Anzahl der Proben
(0,496-x) M NaCl + x M NaOH	(0,001 M Na ₂ S)	11,0	10 ⁻⁵ M Tc(VII)	1
		13,0		1
		13,7		1
(0,469-x) M NaCl + x M NaOH	(0,01 M Na ₂ S)	11,0	10 ⁻⁵ M Tc(VII)	1
		13,0		1
		13,7		1
(0,469-x) M NaCl + x M NaOH	(0,01 M Na ₂ S)	11,0	10 ⁻⁴ M Tc(VII)	1
		13,0		1
(0,370-x) M NaCl + x M NaOH	2 mM Na₂S₂O₄ + (0,01 M Na ₂ S)	13,0	10 ⁻⁵ M Tc(VII)	1
		13,7		1
(0,199-x) M NaCl + x M NaOH	(0,1 M Na ₂ S)	11,0	10 ⁻⁵ M Tc(VII)	1
		13,0		1
		13,7		1
(0,100-x) M NaCl + x M NaOH	2 mM Na₂S₂O₄ + (0,1 M Na ₂ S)	13,0	10 ⁻⁵ M Tc(VII)	1
		13,7		1
(4,996-x) M NaCl + x M NaOH	(0,001 M Na ₂ S)	11,9	10 ⁻⁵ M Tc(VII)	1
		13,9		1
		14,4		1
(4,969-x) M NaCl + x M NaOH	(0,01 M Na ₂ S)	11,9	10 ⁻⁵ M Tc(VII)	1
		13,9		1
		14,4		1
(4,870-x) M NaCl + x M NaOH	2 mM Na₂S₂O₄ + (0,01 M Na ₂ S)	13,9	10 ⁻⁵ M Tc(VII)	1
		14,4		1
(4,699-x) M NaCl + x M NaOH	(0,1 M Na ₂ S)	11,9	10 ⁻⁵ M Tc(VII)	1
		13,9		1
		14,3		1
(4,600-x) M NaCl + x M NaOH	2 mM Na₂S₂O₄ + (0,1 M Na ₂ S)	13,9	10 ⁻⁵ M Tc(VII)	1
		14,3		1
(0,469-x) M NaCl + x M NaOH	(0,01 M Na ₂ S)	11,0	ca. 2 mg Tc(IV)	1
		13,0		1
(0,199-x) M NaCl + x M NaOH	(0,1 M Na ₂ S)	11,0	ca. 2 mg Tc(IV)	1
		13,0		1

4.2.4. Charakterisierung der Tc-Festphasen im Na₂S-System

4.2.4.1. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie REM-EDX

In den Proben ausgehend von Tc(VII), in denen sich eine Festphase ausgebildet hatte, sowie von zwei Proben mit Tc(IV) als fester Ausgangssubstanz wurden Messungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt.

Dafür wurden die Proben zentrifugiert, um einen kompakten Bodenkörper zu erhalten. Der erhaltene Feststoff wurde im Anschluss dreimal mit Milli-Q[®] Wasser gewaschen und in wenig Ethanol suspendiert. Die Suspension wurde auf ein Kohlenstoffplättchen in einem verschließbaren Aluminiumprobenhalter gegeben und das Lösungsmittel in dem Handschuhkasten langsam evaporiert. Die REM-EDX-Messungen wurden an einem FEI QUANTA 650 FEG (Thermo Fisher Scientific, Beschleunigungsspannung 15 kV, Strahlstrom 1 nA, 1 µm Informationstiefe) durchgeführt.

4.2.4.2. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Um Informationen über die Oberflächenzusammensetzung der Proben zu erhalten, wurden XPS-Messungen durchgeführt. Die XPS-Analyse bietet eine sehr empfindliche Methode zur Charakterisierung der Oberflächenchemie fester Phasen ohne aufwendige Probenvorbereitung. Die Methode eignet sich zudem zur Charakterisierung der Oxidationsstufe des Elements, unter Voraussetzung des Vorhandenseins geeigneter Referenzproben.

Die Messungen wurden mit einem ULVAC-PHI VersaProbe II-Spektrometer (Mg K α (E = 1,253.6 eV) und Al K α (E = 1,486.7 eV) Strahlungsquellen) durchgeführt, bevor die Proben mittels REM-EDX analysiert wurden (siehe Kapitel 4.2.4.1.). Die XPS-Messungen wurden in einer Ultrahochvakuumkammer innerhalb des Geräts durchgeführt. Die Datenverarbeitung erfolgte mit dem Programm PHI MultiPak. Bei Metallen liegen die Fehler für die Bindungsenergien im Bereich von $\pm 0,1$ eV.

4.3. Ergebnisse und Diskussion des Tc-Na₂S Systems

4.3.1. Pourbaix-Diagramme und experimentelle (pe + pH_m)-Werte in verdünnten und konzentrierten sulfidhaltigen Lösungen

Für die Einschätzung des Redoxverhaltens von Tc bei Anwesenheit von konzentrierten und verdünnten Lösungen mit Sulfid wurden die experimentell erhaltenen Daten in einem Pourbaix-Diagramm veranschaulicht (Abbildung 17)

Die dunkelblaue, durchgezogene sowie die gestrichelte, violette Linie stellen die Grenzlinie des Tc(VII)/Tc(IV) Redoxpaares dar, welche anhand der thermodynamischen Daten und des SIT-Aktivitätsmodells aus Yalçıntaş *et al.* berechnet wurden.^[16] Die hellgrauen Linien grenzen die jeweiligen Stabilitätsbereiche der wässrigen Sulfat/Sulfidspezies ab. Die Größe der verwendeten Symbole nimmt nach Zugabe der Tc-Festphase zu, wobei somit die größten Symbole die Messdaten mit der längsten Equilibrierungszeit repräsentieren (t = 28 Tage).

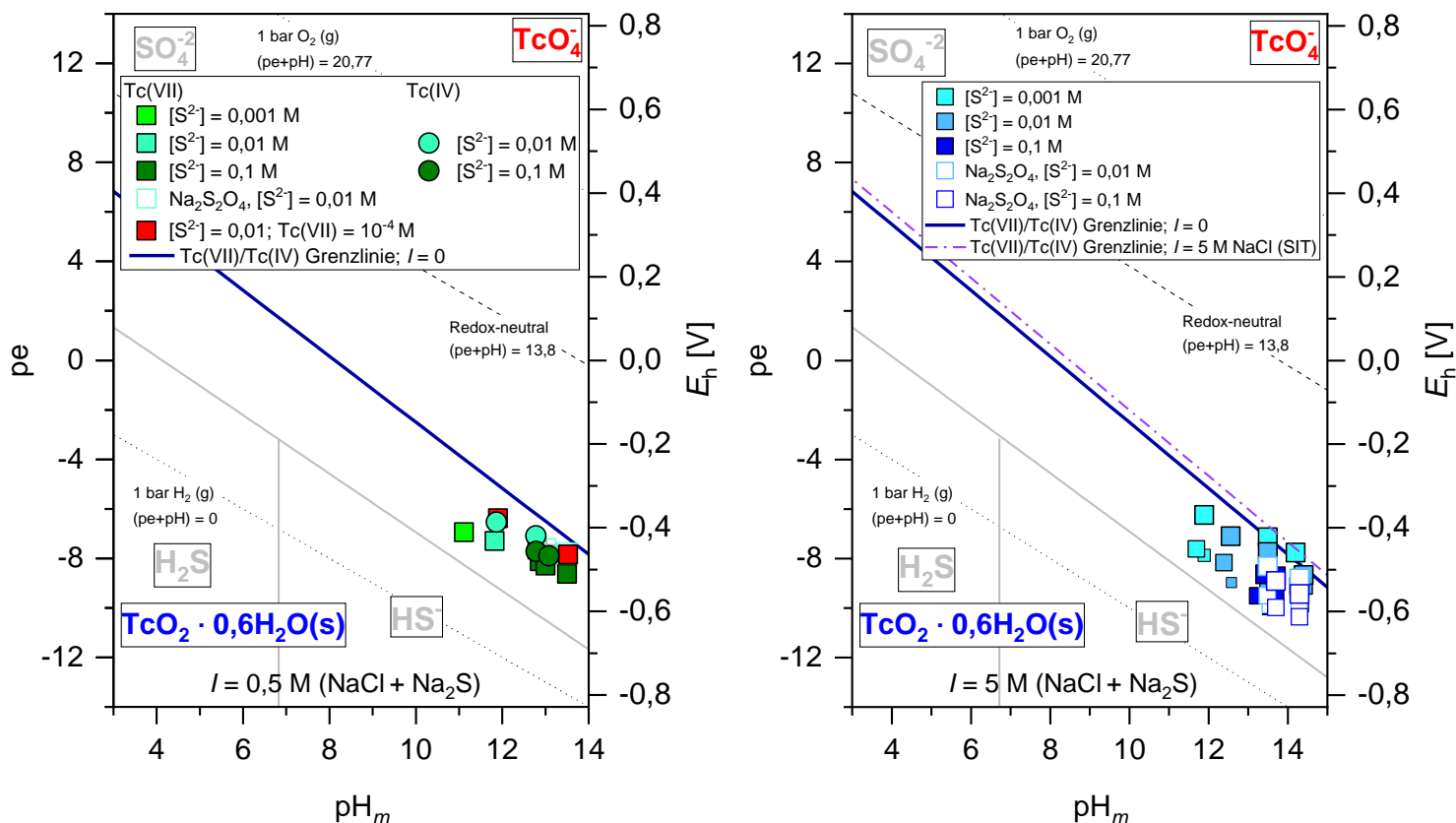


Abbildung 17: Pourbaix-Diagramm mit gemessenen E_h - und pH_m -Werten in NaCl-Na₂S-Lösungen mit einer Ionenstärke von 0,5 M (Abbildung links) und 5,0 M (Abbildung rechts). Die farbigen Grenzlinien stellen die Gleichgewichtslinien für das Redoxpaar Tc(VII)/Tc(IV) dar. Graue Linien repräsentieren die Stabilitätsbereiche von SO_4^{2-} , H_2S und HS^- .

Anhand der Pourbaix-Diagramme lässt sich erkennen, dass sich alle Proben zu Beginn des Experiments im Stabilitätsbereich von Tc(IV) und somit unterhalb der Grenzlinie des Tc(IV)-(VII)-Redoxpaares befinden. Das zugesetzte Sulfid in den Proben war somit bereits in der Lage ausreichend reduzierende Bedingungen und die Prädominanz von Tc(IV) zu gewährleisten. Die gemessenen ($p_e + pH_m$)-Werte liegen oberhalb der SO_4^{2-}/HS^- -Redoxgrenzlinie, da sich in Abwesenheit sulfatreduzierender Bakterien höchstwahrscheinlich keine Gleichgewichtsbedingungen einstellen können. Obwohl im Pourbaix-Diagramm in

Abbildung 17 nicht dargestellt, ist bekannt, dass die Oxidation von Sulfid schrittweise abläuft und zur Bildung verschiedener Polysulfid-Spezies führt, z. B. S_x^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} etc.^[86] Die Proben mit Natriumdithionit als zusätzlichem Reduktionsmittel weisen im Vergleich zu den anderen Proben niedrigere E_h -Werte auf.

Bei den Proben mit höherer Ionenstärke ist im Verlauf des Versuchs ein deutlicher Anstieg des E_h -Wertes in den dithionitfreien Proben zu beobachten.

Die Bildung eines braunen, feinen Niederschlages nach Zugabe der Tc(VII) Lösung in die Hintergrundlösungen deutet darauf hin, dass eine schnelle Reduktion der Tc(VII) Anfangsphase und die Ausfällung einer reduzierten Tc-Festphase vorstattenging.

Auf Basis der Redoxmessungen wurde erwartet, dass in den Löslichkeitsexperimenten ausgehend von Übersättigungsbedingungen eine deutliche Erniedrigung der Löslichkeit mit fortschreitendem Versuchszeitraum zu erkennen sein sollte.

4.3.2. Tc-Löslichkeitsexperimente in verdünnten und konzentrierten sulfidhaltigen Lösungen

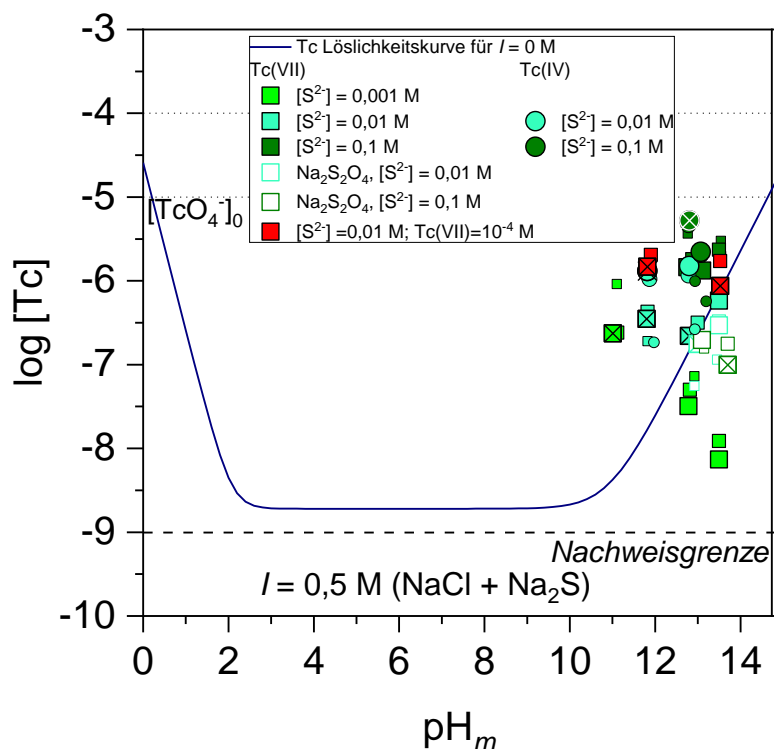
Neben den im vorherigen Kapitel beschriebenen Redoxmessungen wurden neue Tc-Löslichkeitsdaten für die Lösungen mit Ionenstärken von 0,5 M und 5,0 M erhoben. In Abbildung 18 sind die experimentellen Löslichkeitsdaten, welche über einen Zeitraum von 50 Tagen erhalten wurden, gezeigt. Die experimentell gemessenen Daten wurden mit den Löslichkeitskurven von $TcO_2 \cdot xH_2O(am)$, welche für analoge NaCl-Lösungen, in Abwesenheit von Sulfid berechnet wurden, verglichen. Die gezeigten Löslichkeitskurven wurden anhand thermodynamischer Daten und den SIT-Aktivitätsmodellen aus Yalçıntaş *et al.* und Baumann *et al.* berechnet.^[16,23]

Die ermittelten Löslichkeitsdaten zeigen in beiden Versuchsreihen, eine deutliche Erniedrigung der Tc(VII)-Anfangskonzentrationen. Insbesondere die Löslichkeitsproben mit niedrigen Sulfidkonzentrationen und stark alkalischen pH-Werten weisen eine um mehrere Größenordnungen geringere Löslichkeit im Vergleich zu Lösungen in Abwesenheit von Sulfid auf. Bei den Proben mit Tc(IV)O₂(s) als Ausgangssubstanz wurde hingegen eine leichte Erhöhung der Löslichkeit beobachtet.

Anhand der Ergebnisse aus den Redoxmessungen wurde erwartet, dass eine Reduktion des anfänglich vorliegenden TcO₄⁻ stattfindet. Dies wird durch die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen bestätigt. Ebenso lässt sich die erniedrigte Löslichkeit unter stark alkalischen Bedingungen durch die Bildung und Ausfällung einer Tc-Festphase erklären. Vor allem in den Proben mit einer Ionenstärke von 0,5 M wurde die Bildung eines braun-schwarzen Niederschlages bereits kurz nach der Zugabe des Tc(VII) beobachtet.

Die erhöhten Tc-Konzentrationen im Vergleich zu sulfidfreien Systemen, in den Proben mit weniger alkalischen Bedingungen, können durch folgende zwei Hypothesen erklärt werden:

- (i) Mögliche Bildung von wässrigen Tc(IV)-Sulfid-Komplexen, die die Löslichkeit von Tc unter diesen Bedingungen erhöhen;
- (ii) Die Löslichkeitsdaten stellen noch keine Gleichgewichtsbedingungen dar. Zudem wurden für Tc(IV)-Sulfid-Systeme von einer signifikanten Tendenz zur Bildung von Kolloiden berichtet.^[87]



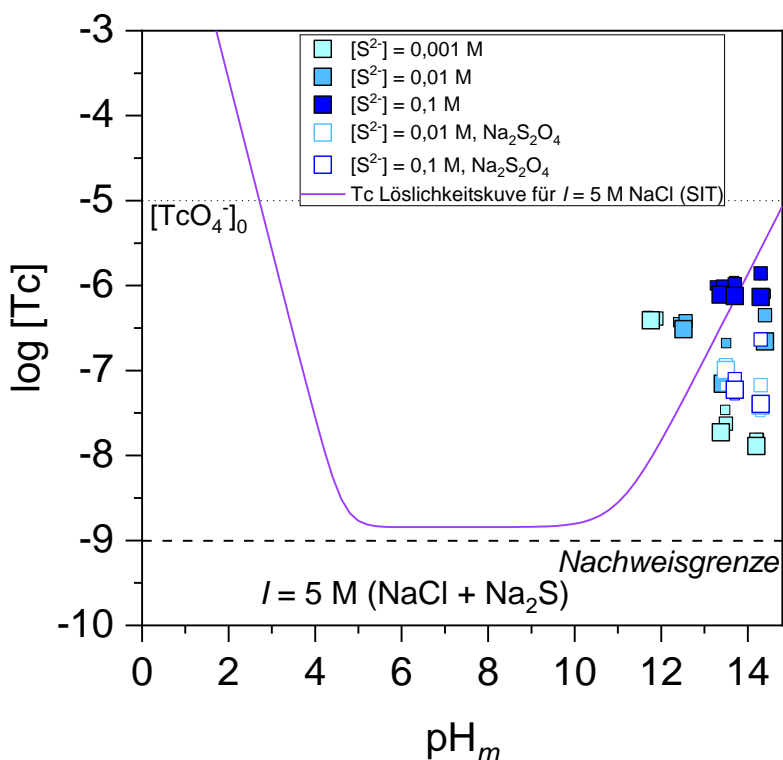


Abbildung 18: Löslichkeitsdaten für das Tc-Sulfid-System. Lösungen mit einer niedrigen Ionenstärke (0,5 M) Abbildung oben und mit hoher Ionenstärke Abbildung unten. Die Löslichkeitskurven wurden entweder für $I = 0$ M bzw. $I = 5$ M NaCl-Lösungen berechnet. Für die mit einem X markierten Proben, wurden REM-EDX- sowie XPS-Messungen durchgeführt.

Für ausgewählte Proben mit einer genügenden Menge an gebildeter Festphase wurden XPS sowie REM-EDX-Messungen durchgeführt, um einen genaueren Einblick über die Zusammensetzung und Stöchiometrie der Tc-Festphase zu erhalten.

4.3.3. Festphasencharakterisierung im Tc-Sulfid System

Zur Charakterisierung der Festphase wurden von einigen ausgewählten Proben XPS sowie REM-EDX-Messungen durchgeführt.

Die mittels REM-EDX gemessenen Festphasen wiesen in allen Proben eine amorphe Struktur auf. Eine exakte Stöchiometrie der Komplexe konnte mittels EDX nicht bestimmt werden. Jedoch deutet die Analyse mittels EDX auf die Bildung von Tc-O/S-Festphasen hin (siehe Abbildung 19).

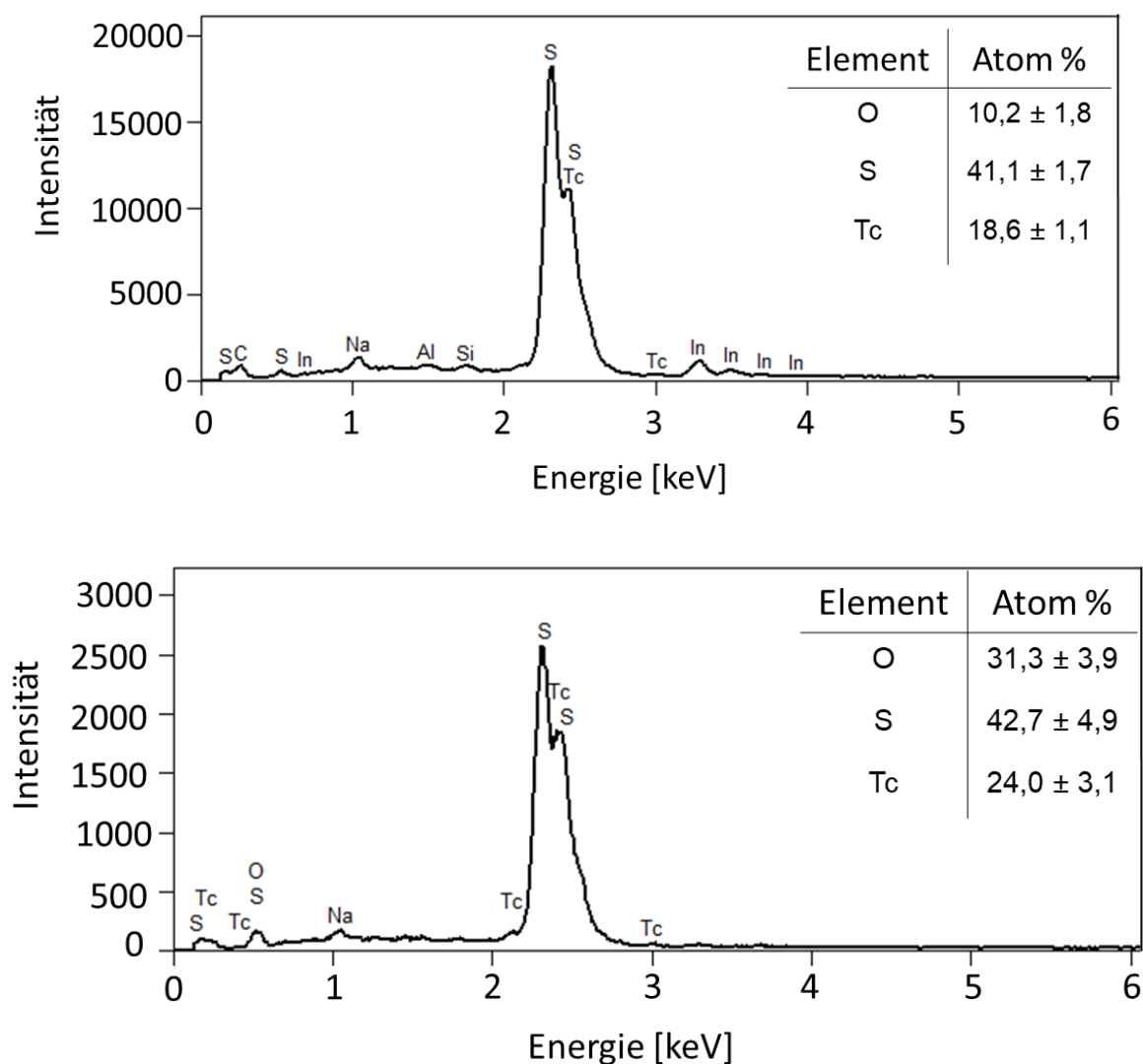


Abbildung 19: EDX Spektren der Probe mit $0,001\text{ M S}^{2-} + 0,496\text{ M NaCl}$, Tc(VII), $pH_m = 11,0$ (oben) und $0,01\text{ M S}^{2-} + 0,469\text{ M NaCl}$, Tc(IV), $pH_m = 11,8$ (unten).

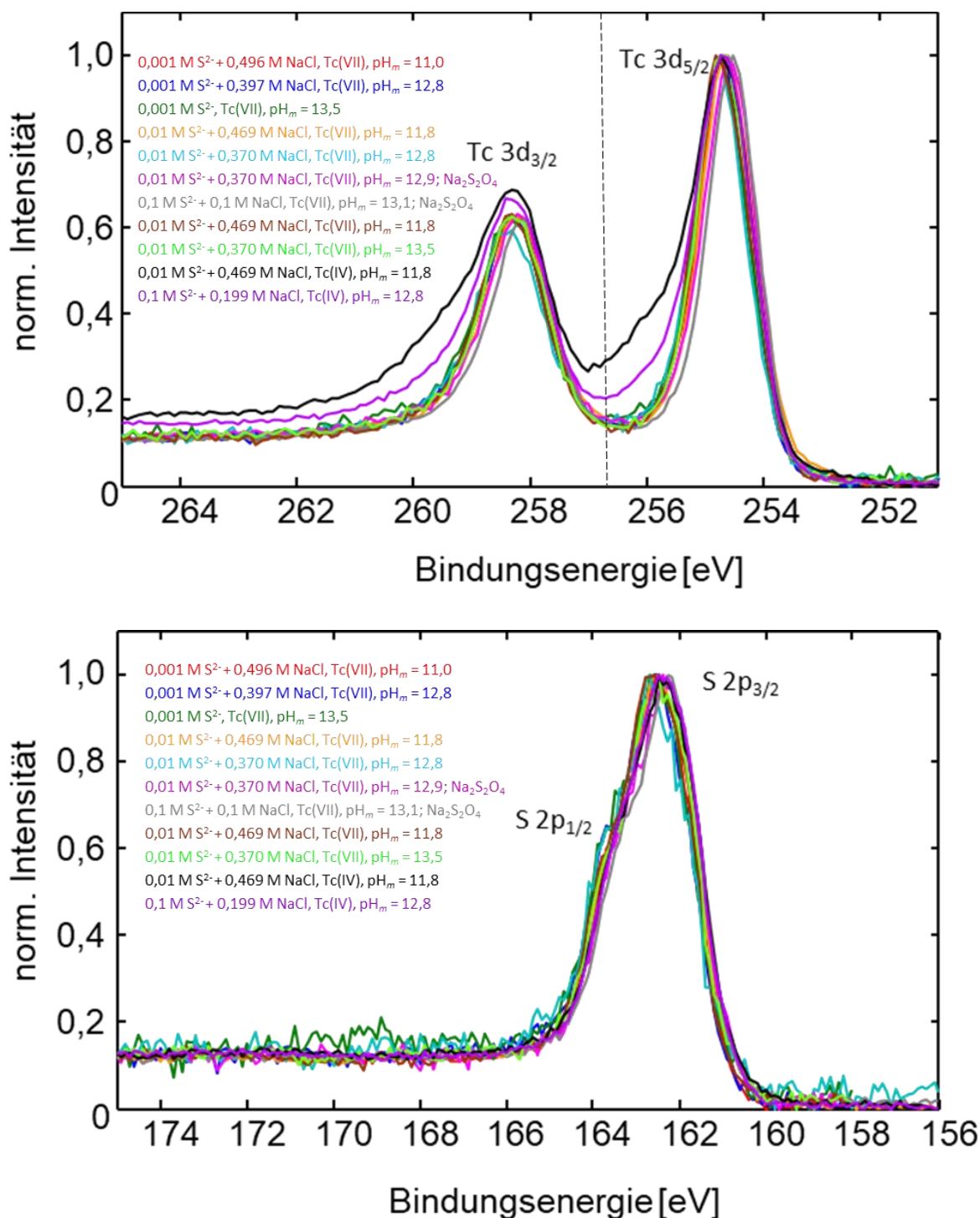


Abbildung 20: XPS Daten für Technetium (oben) und Schwefel (unten) ausgewählter Proben.

Anhand der XPS Daten konnte die Bildung von Tc-Sulfato-Festphasen in den Proben ausgeschlossen werden. Es wurde ausschließlich ein einziger Übergang bei 162,23 eV in allen Proben detektiert, welcher dem Sulfid zugeordnet werden kann. Sulfat- oder Sulfit-Festphasen des Technetiums würden höhere Bindungsenergien von $168,9 \pm 0,6$ eV bzw. $167,4 \pm 1,2$ eV aufweisen.^[88] Die Ausfällung von TcO₂(s) in den Übersättigungsproben kann auf Grund der

niedrigeren Bindungsenergie des $3d_{5/2}$ Übergangs von 254,66 eV im Vergleich zu 256,8 eV ($\text{TcO}_2(\text{s})$) ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse deuten auf die Bildung einer TcS_2 - oder Tc_2S_7 -Festphase in den Lösungen hin. Auch in den Proben ausgehend von $\text{TcO}_2(\text{s})$ wurde eine Veränderung in der Struktur festgestellt. Zwar weisen die beiden Spektren eine leichte Schulter bei ca. 256 keV auf, was auf einen Restanteil an $\text{TcO}_2(\text{s})$ in diesen Proben hindeutet. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich der größere Anteil auf die gleiche Tc-S-Festphase zurückführen lässt wie in den oben genannten Experimenten gefunden wurde.

Um abschließend definitive Aussagen zur Stöchiometrie der vorliegenden Proben treffen zu können, sind weitere spektroskopische Charakterisierungen, wie etwa synchrotronstrahlungsbasierte Strukturanalysen (z.B. XAFS), nötig.

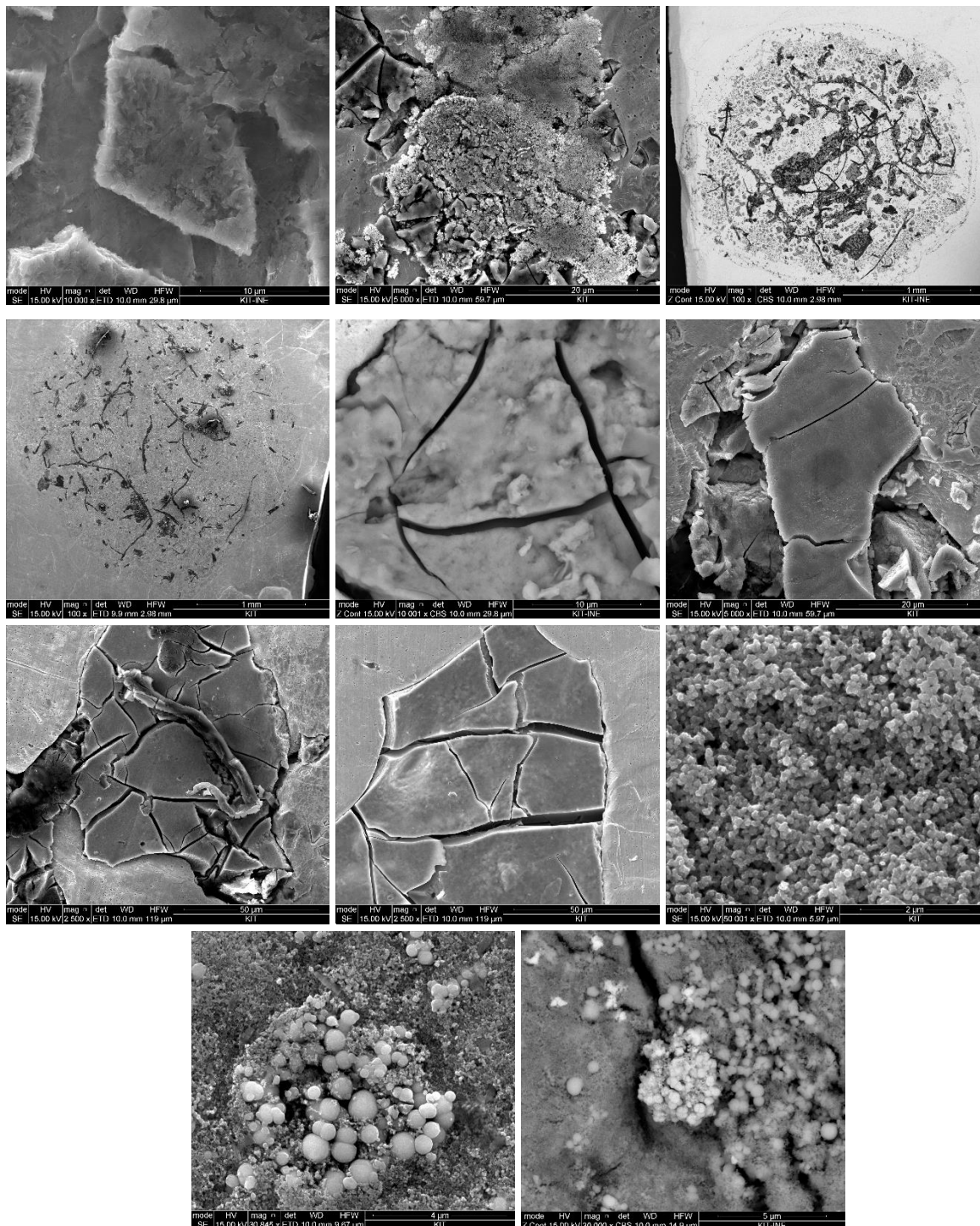


Abbildung 21: REM Bilder der verschiedenen Festphasen im Tc-Sulfid-System. Die Proben weisen nach der Reihe folgende Zusammensetzung auf: $0,001 \text{ M S}^{2-} + 0,496 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $\text{pH}_m = 11,0$; $0,001 \text{ M S}^{2-} + 0,397 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $\text{pH}_m = 12,8$; $0,001 \text{ M S}^{2-}$, Tc(VII), $\text{pH}_m = 13,5$; $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,469 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $\text{pH}_m = 11,8$; $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,370 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $\text{pH}_m = 12,8$; $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,370 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $\text{pH}_m = 12,9$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; $0,1 \text{ M S}^{2-} + 0,1 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $\text{pH}_m = 13,1$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,469 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $\text{pH}_m = 11,8$; $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,370 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $\text{pH}_m = 13,5$. Die beiden letzten REM-Bilder entsprechen den Proben mit TcO_2 als Ausgangssubstanz: $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,469 \text{ M NaCl}$, Tc(IV), $\text{pH}_m = 11,8$; $0,1 \text{ M S}^{2-} + 0,199 \text{ M NaCl}$, Tc(IV), $\text{pH}_m = 12,8$.

Die in diesem Kapitel erzielten Ergebnisse, sowohl für die wässrige als auch für die Festphasen der Proben in sulfidhaltigen Tc-Systemen, weisen eindeutig auf die Wechselwirkung von Tc mit Sulfid hin, wobei sich unter stark alkalischen Bedingungen schwer lösliche Tc-S-Festphasen bilden. Diese haben eine geringere Löslichkeit als $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ unter vergleichbaren Bedingungen. Im Gegensatz dazu untermauern die in Kapitel 3.3. erörterten experimentellen Daten den vernachlässigbaren Effekt von Sulfat auf die Löslichkeit von Tc(IV) über den gesamten untersuchten pH_m -Bereich. Obwohl die Reduktion von Sulfat zu Sulfid unter den stark reduzierenden Bedingungen, die in tiefengeologischen Endlagern vorherrschen, thermodynamisch prinzipiell zu erwarten ist, wird sie in der Literatur oftmals nicht gefunden. Diese Multielektronenumwandlung wird häufig als stark kinetisch gehindert beschrieben.^[89] Es gilt zu beachten, dass die im vorherigen Kapitel besprochenen Langzeit-Löslichkeitsexperimente ($t \leq 428$ Tage) mit Tc und Sulfat unter stark reduzierenden Bedingungen keine Hinweise auf eine Sulfatreduktion lieferten.

V. Einfluss von Gluconat auf das Redox- und Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten wässrigen Lösungen

Der dritte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Eigenschaften von Tc in wässrigen Lösungen in Anwesenheit des organischen, chelatisierenden Liganden Gluconat. Auszüge aus dieser Arbeit, insbesondere die XAFS Ergebnisse, wurden bereits in der Fachzeitschrift *Inorganic Chemistry* unter dem Titel „A Combined Study of Tc Redox Speciation in Complex Aqueous Systems: Wet-Chemistry, Tc K-/L₃-Edge X-ray Absorption Fine Structure, and Ab Initio Calculations“ mit mir als Mitautorin publiziert.^[51]

5.1. Komplexierung von Tc mit organischen Liganden insbesondere Gluconat

Technetium kann, je nach Reaktions- und Redoxbedingungen, in Oxidationsstufen von -I bis +VII auftreten, wobei die Komplexe mit niedrigen Oxidationsstufen in der Regel sehr unbeständig sind.^[10]

In der Oxidationsstufe +I wird Technetium vor allem durch Donorliganden, wie beispielsweise Carbonylliganden (CO) oder Isonitrilliganden (R-NC), stabilisiert.^[13,90,91] Die gebildeten Komplexe sind jedoch, außerhalb ihrer Verwendung in der Radiopharmazie, sehr rar und wurden bisher nur unter sehr harschen Bedingungen in den Flüssigabfalltanks auf der Hanford Site, einer Nuklearanlage an der nordamerikanischen Westküste, gefunden.^[13,92]

Zur Chemie des Tc(II) lassen sich nur vereinzelte Studien in der Literatur finden. Tc(II) wird vor allem durch Diphos-Liganden (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) stabilisiert.^[93]

Tc(III)-Komplexe sind entweder unter sehr sauren Bedingungen, unter welchen sich vor allem polymere Strukturen aus gemischten Tc(IV)/Tc(III) Spezies bilden, oder in Anwesenheit von Liganden, wie Thioharnstoff, EDTA oder anderen Polyaminocarbonsäuren, stabil.^[94–98] Die Synthese dieser Komplexe erfordert im ersten Schritt meist die in-situ Reduktion von TcO₄⁻.^{[94–}

98]

Des Weiteren werden in der Literatur in Anwesenheit chelatisierender Liganden stabile Tc(V) und Tc(VI)-Komplexe postuliert.^[15] Insbesondere im Fall von Tc(V) werden solche Komplexe in großem Umfang für medizinische Anwendungen genutzt.^[99]

Komplexe mit Technetium in der Oxidationsstufe +VII in der Form von Pertechnetat (TcO_4^-) werden vor allem unter aeroben, schwach reduzierenden bis leicht oxidierenden Bedingungen gebildet.^[11,12,100] Unter diesen Bedingungen ist Pertechnetat thermodynamisch sehr stabil.

Die stabilste Oxidationsstufe von Technetium in wässrigen Lösungen in Abwesenheit organischer Chelatliganden und unter anaeroben, stark reduzierenden Bedingungen ist Tc(IV). In wässrigen Lösungen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, fällt unter reduzierenden Bedingungen, welche in einem tiefeingeologischen Endlager erwartet werden, Tc als schwer lösliches $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in der vierwertigen Oxidationsstufe aus. Unter oxidierenden Bedingungen hingegen, wird das mobile, anionische Pertechnetat (TcO_4^-) in wässrigen Systemen gebildet.^[11,12,15]

Gluconat (abgekürzt GLU) ist ein sehr stark chelatisierender Ligand, der unter anderem in der Bauindustrie als Additiv in Zement eingesetzt wird, um die Abbindung zu verzögern oder als Zusatzmittel zur Minimierung der Wassermenge.^[101] Zudem kam er bei der Wiederaufarbeitung von abgebranntem Kernbrennstoff zum Einsatz, um störende Metallionen aus den Extraktionslösungen zu entfernen.^[102] Dadurch und durch das Einlagern von zementierten Abfällen können nicht vernachlässigbare Konzentrationen an Gluconat ihren Weg in ein potenzielles Endlager für radioaktiven Abfall finden.

Es ist bekannt, dass Gluconat mit starken Lewisäuren, wie beispielsweise tetravalenten Actinoiden (An), starke Komplexe bildet.^[103,104] In der Literatur lassen sich Studien zur Bildung von sehr stabilen binären (An(IV)-GLU) und ternären (Ca-An(IV)-GLU)-Komplexen finden. Diese, im Zusammenhang mit der Entsorgung nuklearer Abfälle ebenfalls relevanten, Verbindungen erhöhen potentiell die Actinoidenlöslichkeit und verringern die Sorption von Actinoiden unter alkalischen bis stark alkalischen Bedingungen.^[104–106]

Im Bereich der Radiopharmazie werden Tc-Gluconato-Komplexe verwendet, die in der Lage sind Technetium in der Oxidationsstufe von +V zu stabilisieren und sich als Ausgangssubstanz für die Synthese von weiteren Tc(V)-Komplexen eignen.^[107–109] Für diese Tc(V)-Gluconato-Komplexe wurden bisher noch keine thermodynamischen Daten in der Literatur publiziert. Außerdem ist zu beachten, dass sich die meisten dieser Untersuchungen auf die Verwendung des kurzlebigen Isotops $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2} = 6 \text{ h}$) beziehen und daher auf sehr kurze Zeiträume

beschränkt sind. Daher ist die Stabilisierung von Tc(V) unter diesen Bedingungen möglicherweise nicht im Sinne eines thermodynamischen Gleichgewichtsprozesses anzusehen.

Das Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in gluconathaltigen, wässrigen Lösungen wurde zuerst von Hess *et al.* untersucht.^[102] Die Autoren führten in ihrer Studie Löslichkeitsexperimente ausgehend von Untersättigungsbedingungen, d. h. von der $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festphase, in NaCl-NaGLU-Lösungen im Sauren $\text{pH} = 3,5$ bis stark alkalischen Bereich (5 M NaOH) und einer Gluconatkonzentration von 0,01 M durch. Des Weiteren untersuchten Hess *et al.* den Einfluss von steigenden Gluconatkonzentrationen (0,01 M bis 0,5 M) bei einem festen pH-Wert von 10,5. Hess *et al.* beobachteten einen starken Anstieg der Löslichkeit um bis zu zwei Größenordnungen im Vergleich zu gluconatfreien Lösungen. Außerdem berichteten sie über die Ausfällung eines weißen Feststoffes unter sehr stark alkalischen Bedingungen, welcher der Bildung einer polymerisierten Tc-Spezies zugeschrieben wurde.^[102] Neben Hess *et al.* untersuchten Evans und Mitarbeiter die Löslichkeit einer elektrochemisch frisch reduzierten $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ -Festphase unter alkalischen, reduzierenden Bedingungen in Anwesenheit von Gluconat.^[110] Bei einem pH-Wert von 13,3 beobachteten die Autoren einen linearen Anstieg (Steigung $\approx +1$) der Löslichkeit, welcher der Bildung eines Tc(IV)-Gluconato-Komplexes mit einer Stöchiometrie von 1:1 zugeschrieben wurde. Es gilt jedoch anzumerken, dass die Autoren die Oxidationsstufe von +IV lediglich postulierten und keinen experimentellen Beweis dafür lieferten. Neben Experimenten ausgehend von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ untersuchten Evans *et al.* auch den Einfluss von Gluconat auf Tc(VII) in Anwesenheit des Reduktionsmittels Sn(II). Bei diesen Experimenten wurden im Vergleich zu den Experimenten aus der Untersättigung signifikant höhere Technetiumkonzentrationen gemessen. Die Autoren postulierten die Bildung eines Tc(V)-Gluconato-Komplexes, welcher die höheren Tc-Konzentrationen und Löslichkeit erklären sollte. Jedoch wurde auch für diesen Komplex kein spektroskopischer Beweis für die Oxidationsstufe geliefert.^[110]

In diesem Zusammenhang ist das Ziel dieser Arbeit, weitere Erkenntnisse über die Komplexbildung und Redoxchemie von Tc in alkalischen, reduzierenden, gluconathaltigen Systemen zu gewinnen. Die vorliegende Studie zielt insbesondere auch darauf ab, die experimentellen Bedingungen zu charakterisieren, unter denen die Bildung von Tc(V)-GLU-Komplexen, wie sie vor allem in der Radiopharmazie beschrieben werden, möglich sind und diese spektroskopisch zu bestätigen. Zudem soll anhand der erhaltenen Daten ein erstes thermodynamisches Modell erarbeitet werden.

5.2. Spezifische experimentelle Informationen zum Tc-Gluconat System

5.2.1. Verwendete Chemikalien

Die für die Untersuchung des Redox- und Löslichkeitsverhaltens von Tc in verdünnten bis konzentrierten, gluconathaltigen Lösungen wurden folgende Chemikalien für den Ansatz der Proben verwendet:

Tabelle 11: *Liste der verwendeten Chemikalien für die Löslichkeitsstudien im NaCl-NaGLU-System.*

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Eisenpulver (10 μm Korngröße)	Fe	p.a.	Merck
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99,9%	VWR Chemicals
Hydrazin Monohydrat	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich
Natriumchlorid	NaCl	p.a.	Merck
Natriumdithionit, wasserfrei	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$\geq 87\%$	Merck
Natrium-D-Gluconat	$\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$	98%	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxidlösung 1 M	NaOH	Titrisol [®]	Merck
Zinn(II)chlorid	SnCl_2	98%	Sigma-Aldrich

Die gelisteten Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung für die Probenvorbereitung verwendet. Die verwendete Tc-Festphase wurde wie in Kapitel 2.2.1. beschrieben, synthetisiert und nach mindestens drei Monaten Equilibrierungszeit zu den Proben gegeben. Für die Proben ausgehend von TcO_4^- wurde eine definierte Lösung (0,6 M NaTcO_4) des INE verwendet. Für die Einstellung des pH-Wertes wurde Natronlauge (NaOH, Titrisol[®] Merck) verwendet. Die Probenvorbereitung sowie alle Messungen wurden in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten durchgeführt.

5.2.2. pH_m - und E_h -Messungen in gluconathaltigen Lösungen

Wie bereits in Kapitel 2.1.2. beschrieben, muss der experimentell gemessene pH-Wert (pH_{exp}) in Lösungen mit höheren Ionenstärken ($I_m \geq 0,1 \text{ M}$) um einen Faktor (A_m -Wert) korrigiert

werden. Dieser Korrekturfaktor berücksichtigt sowohl das Diffusionspotential der Elektrode als auch den Aktivitätskoeffizienten von $[H^+]$. Die A_m -Werte für reine NaCl-Lösungen sind bereits literaturbekannt.^[45] Auf Grund des Fehlens der A_m -Werte für reine Natriumgluconatlösungen, sowie für gemischte NaCl-NaGLU-Lösungen, wurden in der vorliegenden Arbeit für die Berechnung des pH_m -Wertes von den A_m -Werten in reinen NaCl-Lösungen ausgegangen. Der Fehlerbereich des so ermittelten pH_m -Wertes, insbesondere von den Proben mit höherer Gluconatkonzentration (bspw. 0,1 M NaGlu, 0,3 M NaGLU sowie 0,5 M NaGLU) wurde von $\pm 0,05$ auf $\pm 0,1$ Einheiten erhöht, um den Unsicherheiten hinsichtlich des A_m -Werts Rechnung zu tragen.

Die Messung der Redoxpotentiale für diese Versuchsreihe erfolgte mit einer Platinkombinationselektrode (Metrohm®) nach der in Kapitel 2.1.3. beschriebenen Vorgehensweise.

5.2.3. Redox- und Löslichkeitsexperimente mit Tc in verdünnten bis konzentrierten, gluconathaltigen Lösungen

Der Einfluss von Gluconat auf das Verhalten von Technetium in verdünnten sowie konzentrierten Salzlösungen wurde jeweils anhand systematischer Probenserien untersucht. Die Proben wurden entweder ausgehend von Untersättigungsbedingungen (Zugabe eines $TcO_2(am, hyd)$ -Feststoffes) oder aus der Übersättigung (Zugabe einer $NaTcO_4$ -Lösung) angesetzt. Für die Versuchsreihe aus der Untersättigung wurden insgesamt 60 unabhängige Proben, unterteilt in drei verschiedene Ionenstärken (0,1 M, 1,0 M und 5,0 M) angesetzt. Die Gluconatkonzentration in den jeweiligen Proben wurde zwischen 1 mM und 0,5 M variiert und der pH-Wert auf einem Bereich von $9,0 \leq pH_m \leq 12,8$ eingestellt.

Um neben den Proben aus der Untersättigung auch eine Aussage über das Redox- und Löslichkeitsverhalten von Tc in gluconathaltigen Lösungen mit Pertechnetat als Ausgangssubstanz geben zu können, wurde eine zusätzliche Probenreihe angesetzt. Für diese Übersättigungsexperimente wurden insgesamt 8 Proben mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von $[Tc(VII)]_0 = 10^{-5}$ M, 10^{-4} M bzw. 10^{-3} M und einer Konzentration an Gluconat von $0,01 \text{ M} \leq [NaGLU] \leq 0,5 \text{ M}$ hergestellt. Die Ionenstärke der Proben betrug entweder 0,1 M oder 0,6 M. Der Fokus des pH-Bereichs lag im stark alkalischen Bereich bei $12,0 \leq pH_m \leq 12,8$, da hier eine mögliche Veränderung der Löslichkeit besser detektiert werden

kann. Zusätzlich wurde eine Probe, mit $[\text{NaGLU}] = 0,5 \text{ M}$ in Abwesenheit jeglicher Reduktionsmittel angesetzt, um die Entwicklung des Oxidationszustands von Tc zu verfolgen.

Alle Proben dieser Versuchsreihe wurden in 50 mL Polyethylenbehältern (Nalgene™, Thermo Scientific) mit je 22 mL Hintergrundelektrolytlösung angesetzt. NaOH-NaCl-Lösungen mit entsprechender Ionenstärke wurden zum Einstellen der pH_m -Werte verwendet. Ausreichend stark reduzierende Bedingungen wurden durch die Zugabe verschiedener Redoxpuffer (2 mM Sn(II), 2 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 7 mg Fe(0)-Pulver oder 2 mM Hydrazinlösung) sichergestellt.^[16,23,35,64] Das verwendete Eisenpulver wurde vor Zugabe mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um Verunreinigungen der Oberfläche zu entfernen. Das Reduktionsmittel Sn(II) wurde als Feststoff in Form von $\text{SnCl}_2(\text{s})$ zugegeben, wobei sich entweder Sn(II)hydroxid oder Sn-Oxido-Hydroxido-Komplexe in Lösung bilden. Bei sehr stark alkalischen Lösungen $\text{pH}_m \geq 12,8$ liegt das Sn(II) hingegen als anionischer Hydrolysekomplex ($\text{Sn}(\text{OH})_3^-$) vor.^[72,111]

Nach einem Zeitraum von etwa 14 Tagen wurden die pH_m - sowie E_h -Werte der Hintergrundelektrolytlösungen der Proben gemessen, um sicherzugehen, dass sich stabile reduzierende Bedingungen und konstante pH_m -Werte eingestellt haben. Nach Erreichen von stabilen pH_m - und E_h -Werten in den Lösungen der Hintergrundelektrolyten wurde ca. 2 mg der amorphen Tc(IV)-Festphase dreimal mit jeweils 1 mL Hintergrundelektrolytlösung gewaschen und im Anschluss zu 22 mL derselben Lösung zugegeben. Die Technetiumkonzentration in Lösung sowie pH_m - und E_h -Werte wurden regelmäßig, über einen Zeitraum von bis zu 626 Tagen gemessen.

Die Bestimmung der Tc-Konzentration in den Lösungen erfolgte mittels LSC-Messung. Dafür wurden 500 μL der flüssigen Phase aus den Proben entnommen, durch einen 10 kD Filter (Omega™, Nanosep®, Pall Life Science) filtriert. Im Anschluss wurden 400 μL dieser Lösung zu 600 μL HCl (1,0 M) hinzugefügt. 600 μL dieser so unterverdünnten Lösung wurde dann in 10 mL LSC-Cocktail gegeben und die Proben für je 30 Minuten an einem LKB Wallac 1220 Quantulus (PerkinElmer) gemessen. Die Nachweisgrenze der LSC-Messungen lag bei $9 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ und wurde aus der dreifachen Standardabweichung von fünf inaktiven Proben berechnet.

Eine genaue Übersicht der Zusammensetzung der Proben des Gluconat-Systems ist in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: *Übersicht der Probenzusammensetzung im Gluconat-System und Oxidationszustand des zugegebenen Technetiums.*

Zusammensetzung der Hintergrundmatrix	Reduktionsmittel	pH _m -Wert	Tc	Anzahl der Proben
0,001 M NaGLU + (0,099-x) M NaCl + x M NaOH	Sn(II)	9,0 – 12,8	TcO ₂ (am,hyd)	6
	Na ₂ S ₂ O ₄	12,0 – 12,8		3
	Fe(0)	9,0 – 10,0		2
0,010 M NaGLU + (0,090-x) M NaCl + x M NaOH	Sn(II)	9,0 – 12,8	TcO ₂ (am,hyd)	6
	Na ₂ S ₂ O ₄	12,0 – 12,8		3
	Fe(0)	9,0 – 10,0		2
	N ₂ H ₄	9,0 – 12,8		6
0,1 M NaGLU + x M NaOH	Sn(II)	11,0 – 12,8	TcO ₂ (am,hyd)	3
	Na ₂ S ₂ O ₄	12,8		1
0,1 mM – 0,1 M NaGLU + (0 - 0,07 M NaCl + 0,03 M NaOH	Sn(II)	12,5	TcO ₂ (am,hyd)	5
	Na ₂ S ₂ O ₄			5
0,3 M NaGLU + (0,7-x) M NaCl + x M NaOH	Sn(II)	9,0 – 12,8	TcO ₂ (am,hyd)	7
	Na ₂ S ₂ O ₄	12,0 – 12,8		2
0,5 M NaGLU + (4,5-x) M NaCl + x M NaOH	Sn(II)	9,0 – 12,8	TcO ₂ (am,hyd)	7
	Na ₂ S ₂ O ₄	12,0 – 12,8		2
0,01 M NaGLU + (0,09-x) M NaCl + x M NaOH	Sn(II)	11,0 – 12,5	10 ⁻⁵ M NaTcO ₄	3
	Sn(II)	12,0	10 ⁻⁴ M NaTcO ₄	1
	Na ₂ S ₂ O ₄			1
0,5 M NaGLU + 0,01 M NaOH	N ₂ H ₄			1
	Sn(II)	12,5	10 ⁻³ M NaTcO ₄	1
	-	12,4		1

5.2.4. Charakterisierung der Tc-Festphasen im NaGLU-System

5.2.4.1. Röntgendiffraktion

Um mögliche Veränderungen der amorphen Ausgangs-Tc(IV)-Festphase zu detektieren, wurden von zwei ausgewählten charakteristischen Proben Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Da sich bereits bei diesen beiden Proben zeigte, dass keine Reflexe sichtbar waren, wurde auf die Messung weiterer Proben mittels XRD verzichtet und die Charakterisierung der Festphase so weit möglich mit XANES und EXAFS Messungen durchgeführt.

5.2.4.2. XANES und EXAFS Messungen

Für eine Reihe von Flüssig- als auch Festphasen des NaGLU-Systems wurden XANES an der Technetium K-Kante aufgenommen, um mehr über die Koordinationsumgebung, sowie die Oxidationsstufe des Technetiums zu erfahren. Neben Messungen an der K-Kante wurden auch zum ersten Mal flüssige Tc-Proben an der L_3 -Kante mittels XANES Messungen untersucht.

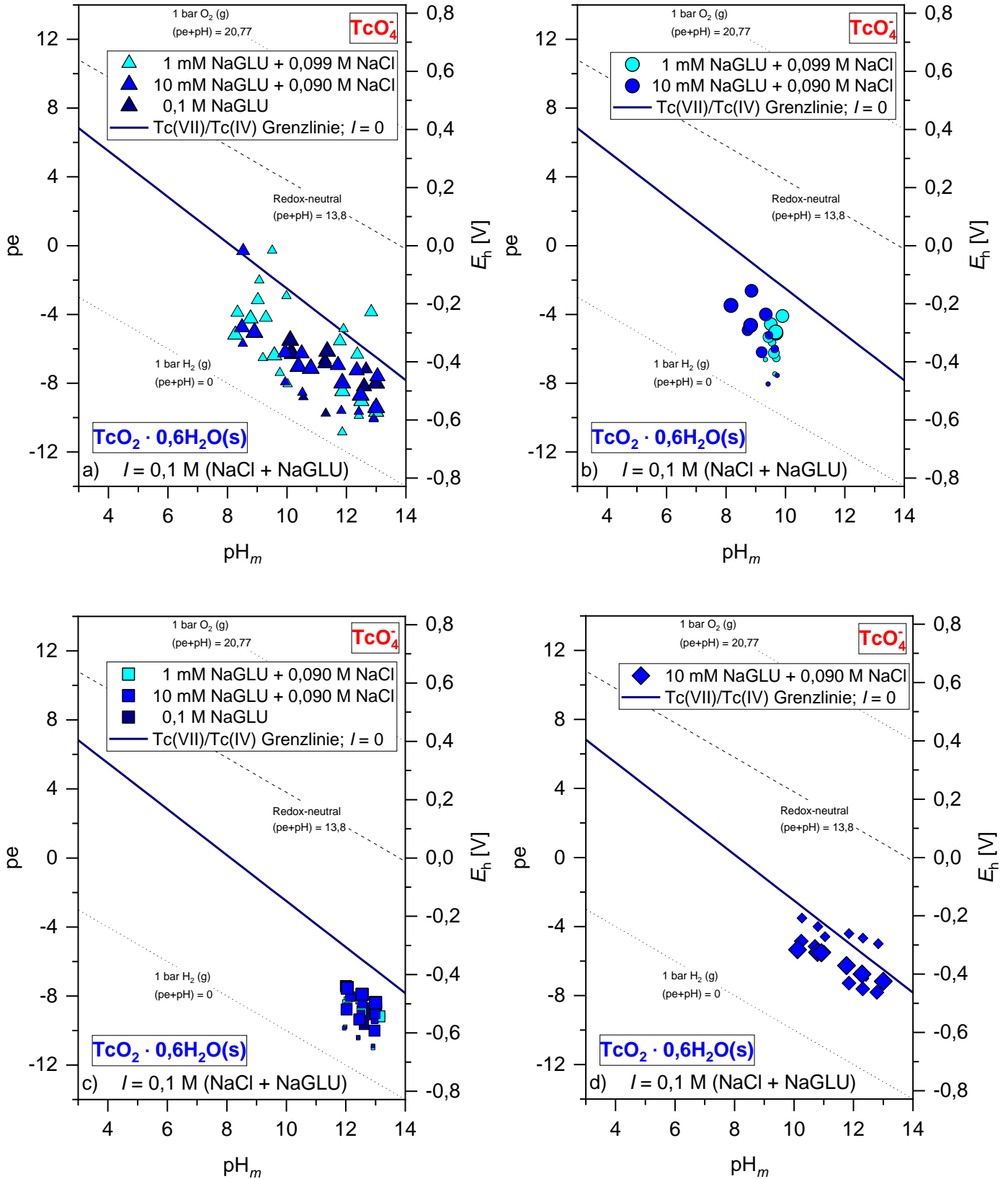
5.3. Ergebnisse und Diskussion des Tc-NaGLU Systems

5.3.1. Experimentelle $pe + pH_m$ Messungen der Untersättigungsproben

Wie bereits in den beiden anderen untersuchten Systemen (Sulfat und Sulfid) erfolgte die Auftragung der experimentell gemessenen pH- und E_h -Daten in ein Pourbaix-Diagramm. In Abbildung 22 sind die gesamten Daten der verschiedenen Versuchsreihen dargestellt. Die dunkelblaue, durchgezogene Linie stellt die Grenzlinie des Tc(VII)/Tc(IV) Redoxpaares dar, welche anhand der thermodynamischen Daten und des SIT-Aktivitätsmodells in Yalçintaş *et al.* berechnet wurde.^[16] Es ist jedoch zu beachten, dass das Pourbaix-Diagramm und die entsprechenden Redox-Grenzlinien erwartungsgemäß durch die Bildung von Tc(IV)- und/oder Tc(V)-GLU-Komplexen beeinflusst werden können. Auf Grund des Fehlens der entsprechenden thermodynamischen Daten können diese Grenzlinien nicht eingezeichnet werden. Um eine bessere Übersicht zu erhalten, wurden die $pe + pH_m$ -Daten der Proben mit einer Ionenstärke von 0,1 M in vier verschiedenen Diagrammen dargestellt, unterteilt entsprechend der jeweils verwendeten Reduktionsmittel a) Sn(II), b) Fe(0), c) $Na_2S_2O_4$ sowie d) N_2H_4 . Die Größe der verwendeten Symbole korrespondiert mit dem zeitlichen Abstand der

Einfluss von Gluconat auf das Redox- und Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten wässrigen Lösungen

Messungen nach Zugabe der Tc-Festphase, wobei die größten Symbole die Messdaten mit der längsten Equilibrierungszeit repräsentieren.



Einfluss von Gluconat auf das Redox- und Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten wässrigen Lösungen

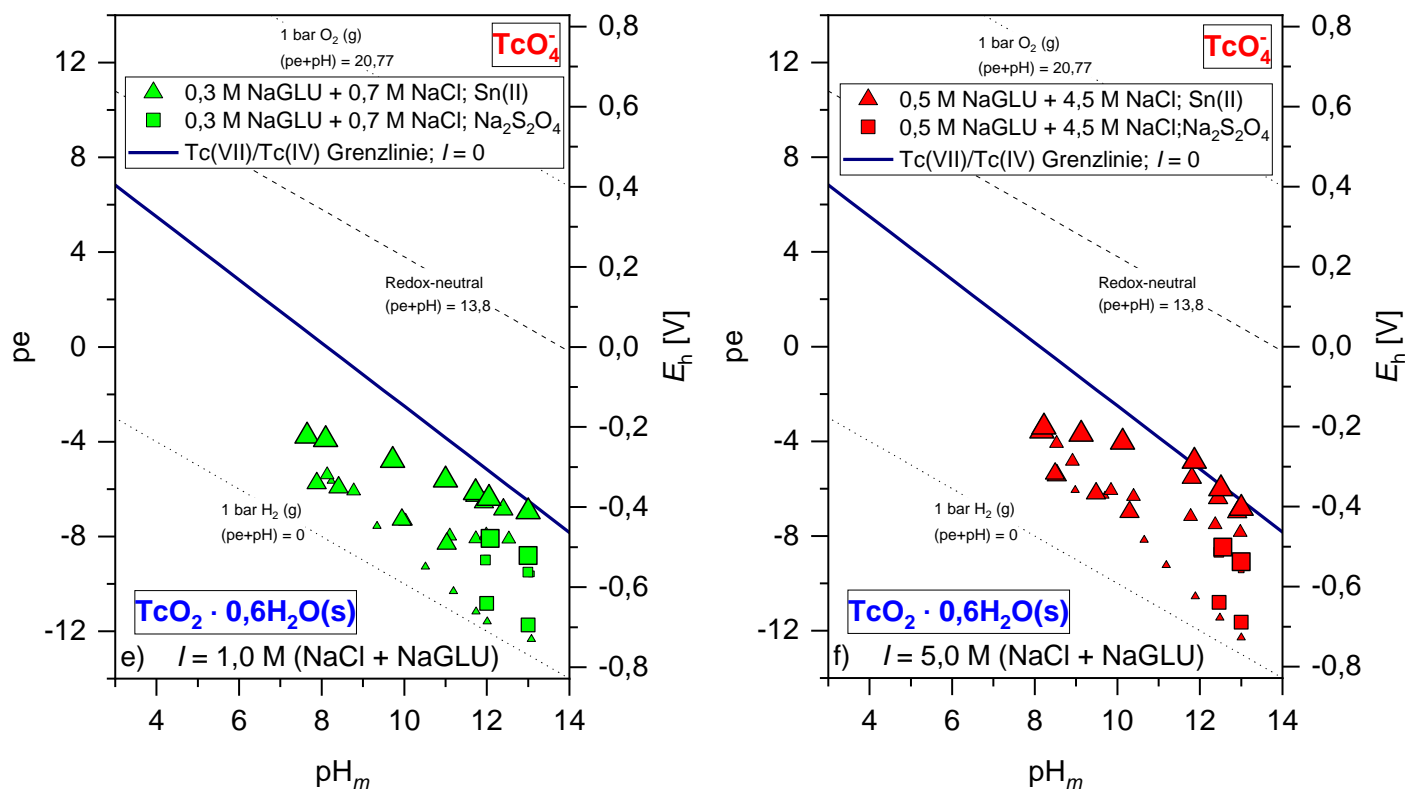


Abbildung 22: Gemessene E_h - und pH_m -Daten des NaGLU-Systems für die jeweilig untersuchten Lösungen unterschiedlicher Ionenstärke. Die Diagramme a) bis d) zeigen die Daten der Lösungen mit den unterschiedlichen Reduktionsmitteln Sn(II) (a), Fe(0) (b), Na₂S₂O₄ (c) sowie N₂H₄ (d). Diagramme e) und f) stellen die Redoxdaten in den beiden Versuchsreihen mit höherer Ionenstärke, dar. Die Größe der Symbole nimmt mit zunehmender Equilibrierungszeit nach Zugabe des Tc zu.

Anhand der Diagramme lässt sich erkennen, dass zu Beginn des Experiments ausreichend reduzierende Bedingungen durch die Anwesenheit der zugegebenen Reduktionsmittel gewährleistet wurden. Dies ist daraus ersichtlich, dass sich alle gemessenen Datenpunkte unterhalb der Tc(VII)/Tc(IV) Stabilitätslinie befinden. Im Verlauf der ≤ 626 Tage des Experiments war ein stetiger Anstieg der ermittelten E_h -Werte, insbesondere in den mit Sn(II) gepufferten Systemen zu beobachten. Im Vergleich dazu, wurden relativ konstante E_h -Werte in den Proben mit Fe(0) und Na₂S₂O₄ gemessen. Diese Beobachtungen könnten ein Hinweis auf den Einfluss von Gluconat auf die Redox Eigenschaften des Sn(II)/Sn(IV)-Systems geben.

5.3.2. Experimentelle ($pe + pH_m$)-Messungen der Proben aus der Übersättigung

Das Pourbaix-Diagramm der Proben, ausgehend von Übersättigungsbedingungen, ist in Abbildung 23 dargestellt. Mit einer Ausnahme wurden allen Proben ein Reduktionsmittel zugesetzt, um reduzierende Bedingungen einzustellen.

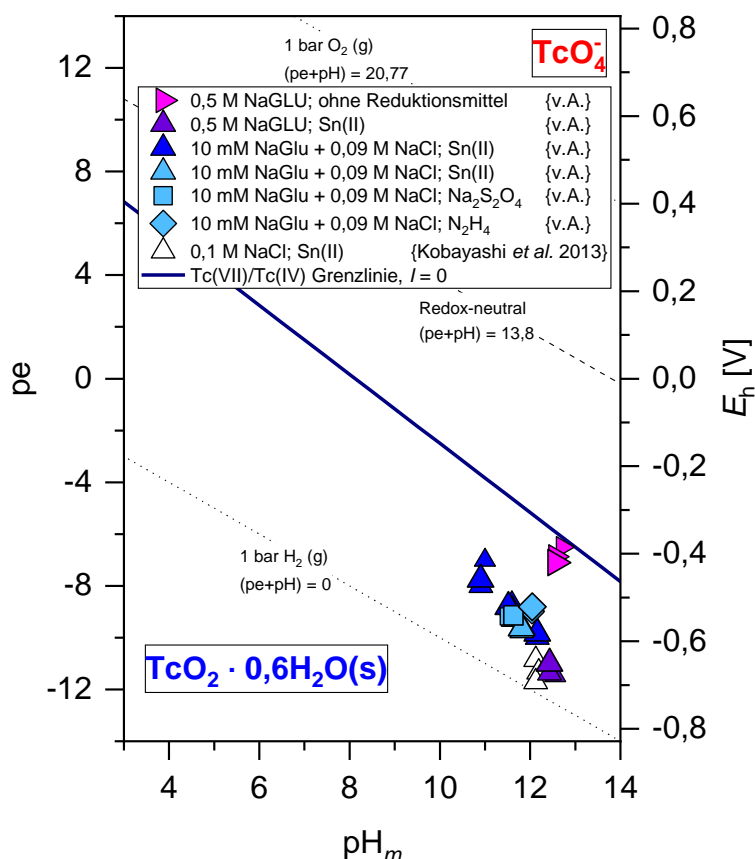


Abbildung 23: Gemessene E_h - und pH_m -Daten des Tc-NaGLU-Systems ausgehend von Übersättigungsbedingungen (Zugabe von Pertechnetat).

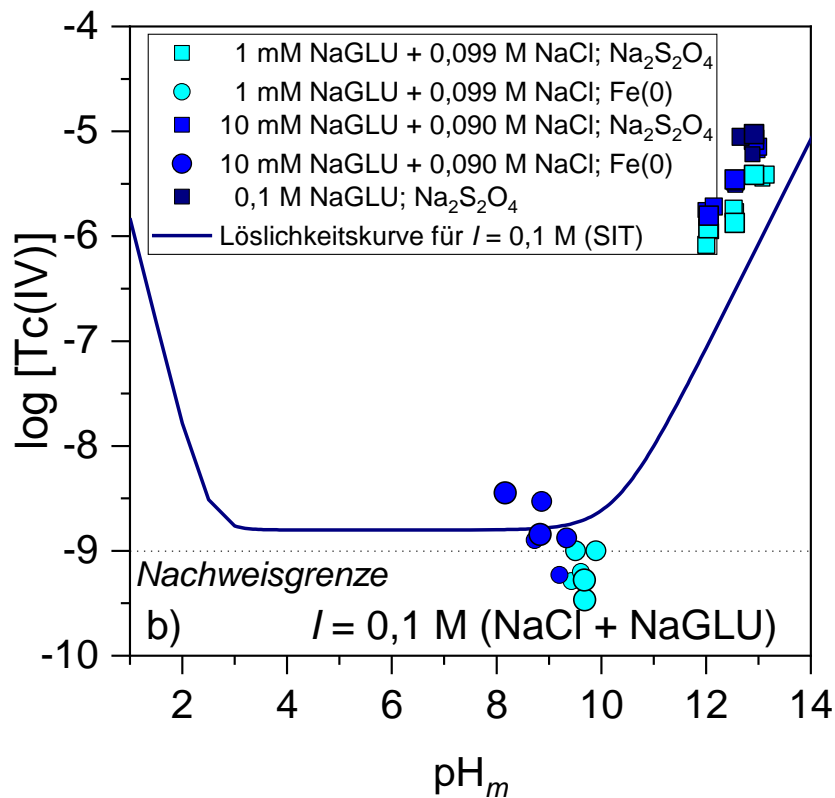
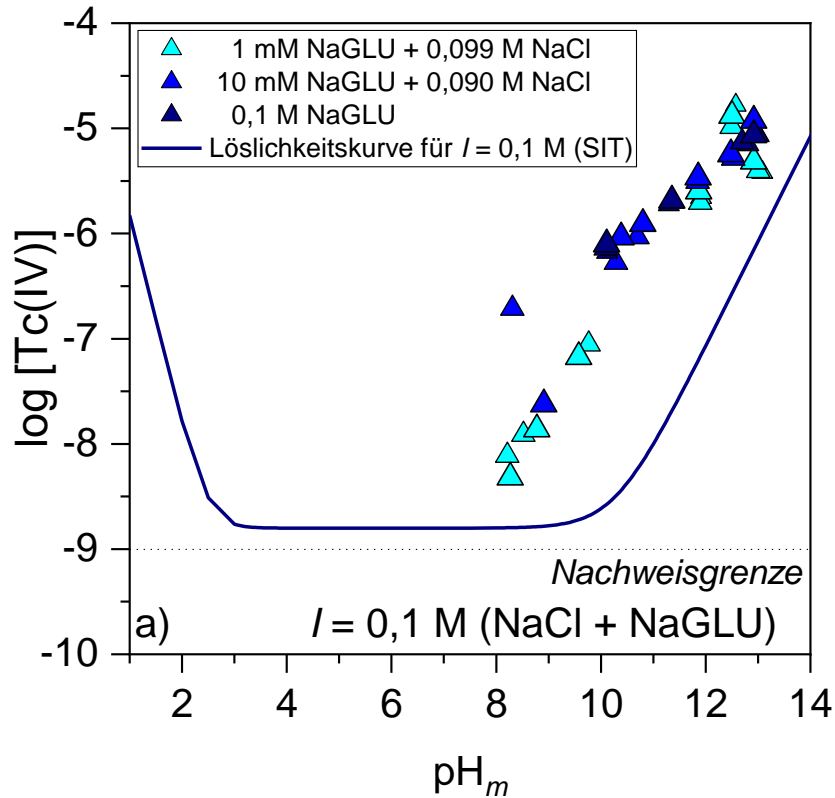
Die Ausgangs- E_h -Werte der Übersättigungsproben sind, wie der Abbildung 23 zu entnehmen, ebenfalls deutlich unter der Stabilitätslinie des Redoxpaares Tc(IV)/Tc(VII). Dies deutet auf eine Reduktion der Tc(VII)-Ausgangssubstanz in allen untersuchten Proben hin. Die rosa Dreiecke in Abbildung 23 stellen die gemessenen Datenpunkte der Probe ohne die Zugabe eines Reduktionsmittels dar. Auch diese Probe liegt leicht unter der Stabilitätslinie des Redoxpaares. Angesichts der Abwesenheit eines zugegebenen Reduktionsmittels ist die Pufferkapazität in dieser Probe sehr gering und die experimentelle Bestimmung der E_h -Werte weniger zuverlässig. Während des gesamten Versuchszeitraums nehmen die E_h -Werte kaum zu und sind vergleichbar zu den Proben in Abwesenheit von Gluconat.^[35]

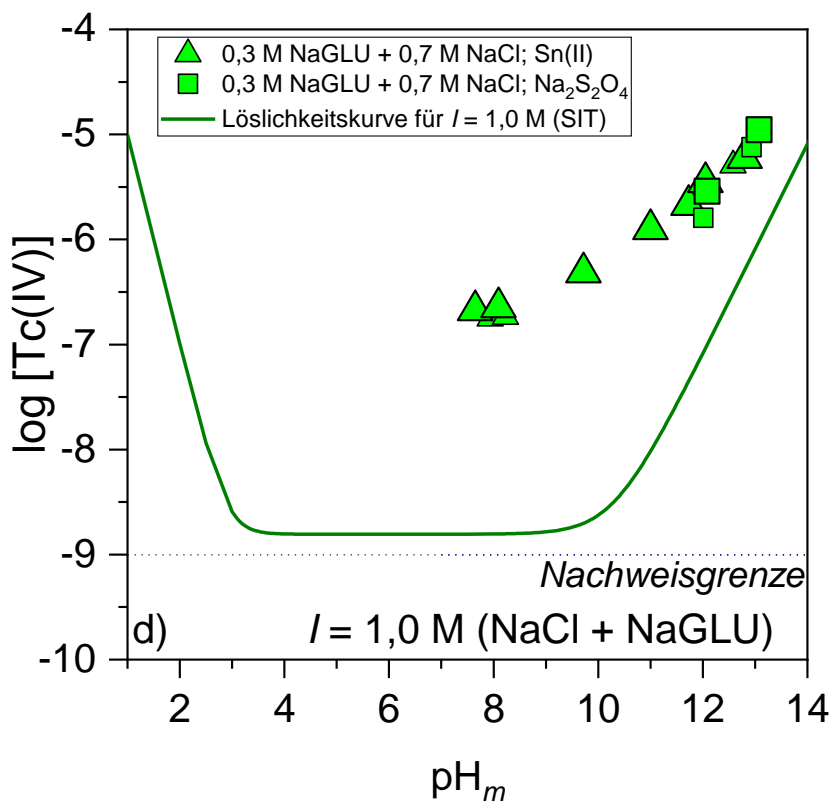
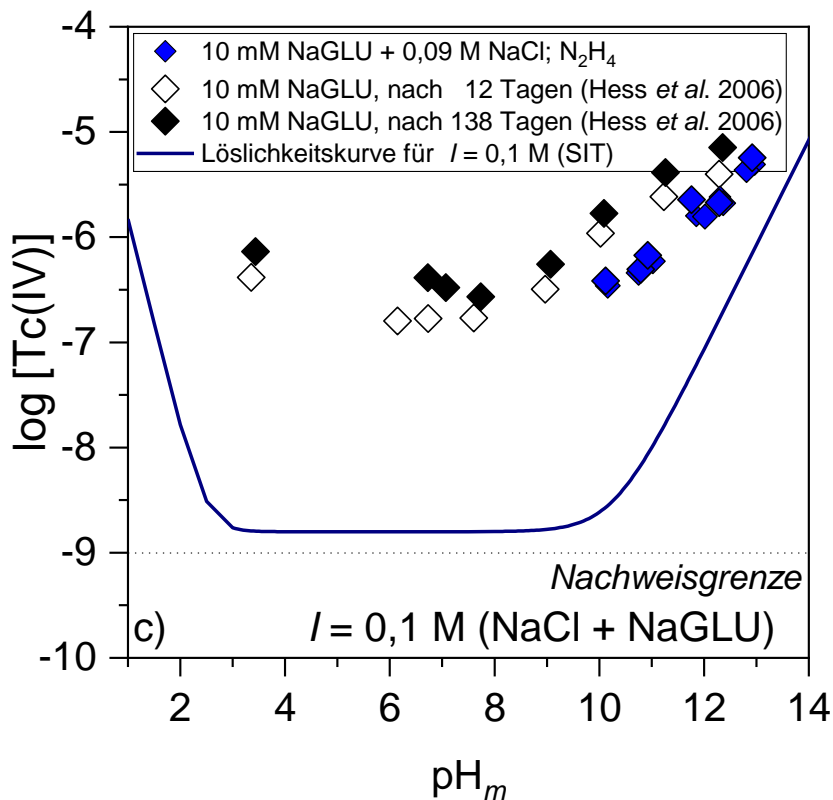
5.3.3. Löslichkeit von Tc in Anwesenheit von Gluconat

5.3.3.1. Löslichkeit von Tc(IV) in den Untersättigungsexperimenten

In Abbildung 24 sind die experimentellen Löslichkeitsdaten von Tc(IV), welche unter Untersättigungsbedingungen in Lösungen mit einer Ionenstärke von $I = 0,1 \text{ M}$, $1,0 \text{ M}$ und $5,0 \text{ M}$ NaCl-NaGLU und $0,001 \text{ M} \leq [\text{GLU}]_{\text{ges}} \leq 0,5 \text{ M}$ equilibriert wurden, gezeigt. Die Erhebung der Messdaten erfolgte über einen Zeitraum von bis zu 626 Tagen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Löslichkeitskurven von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ verglichen, welche für analoge NaCl-Lösungen, in Abwesenheit von Gluconat, unter Verwendung der in Yalçıntaş *et al.* und Baumann *et al.* berichteten thermodynamischen Daten und SIT-Aktivitätsmodellen berechnet wurden.^[16,23]

Die in Lösungen mit $I = 0,1 \text{ M}$, $1,0 \text{ M}$ und $5,0 \text{ M}$ NaCl-NaGLU erhaltenen Löslichkeitsdaten zeigen in allen Fällen einen deutlichen Anstieg der Löslichkeit im Vergleich zu gluconatfreien Systemen. Ähnliche Tendenzen in der Löslichkeit werden unabhängig vom verwendeten Reduktionsmittel (Sn(II), Fe(0), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, N_2H_4) und unterschiedlichen ($p_e + p\text{H}_m$)-Werten beobachtet, was darauf hindeutet, dass das Löslichkeitsgleichgewicht nicht durch Redoxprozesse beeinflusst wird. Diese Beobachtungen sprechen für die Bildung von Tc(IV)-GLU-Komplexen in den untersuchten reduzierenden Systemen. Hess *et al.* berichteten über ähnliche Beobachtungen in einer Reihe von Löslichkeitsexperimenten in Gegenwart von Gluconat und unter Verwendung von Hydrazin als Reduktionsmittel. Zum Vergleich sind in Abbildung 24c die in dieser Arbeit erhaltenen Daten und die von Hess *et al.* publizierten Daten abgebildet.^[102] Während die Steigung der Tc-Löslichkeit in der vorliegenden Arbeit und in Hess *et al.* sehr ähnlich ist, spiegeln die leichten Abweichungen in der Gesamtlöslichkeit wahrscheinlich Unterschiede in den Alterungsgraden der verwendeten Tc(IV)-Festphasen wider. So verwendeten Hess *et al.* eine frisch gefällte und nur drei Tage gealterte Tc-Festphase, während in dieser Arbeit die Festphase für mindestens drei Monate gealtert wurde.





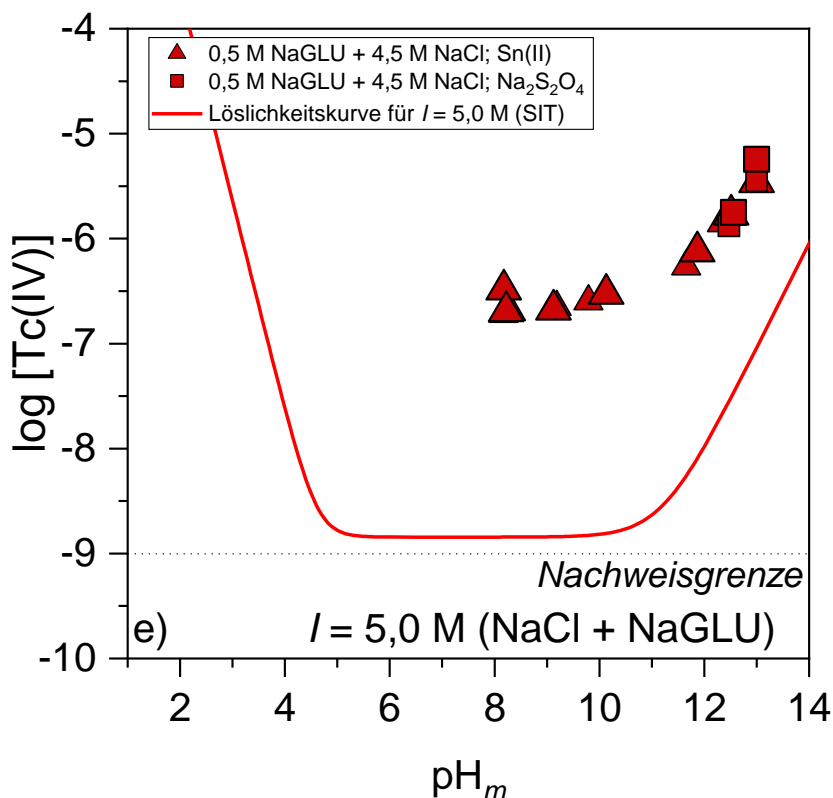


Abbildung 24: Gemessene Tc(IV)-Konzentrationen in NaCl + NaGLU-Lösungen mit a) $I = 0,1 \text{ M}$ und Sn(II) als Reduktionsmittel, b) $I = 0,1 \text{ M}$ und Fe(0), c) $I = 0,1 \text{ M}$ und N_2H_4 , d) $I = 1,0 \text{ M}$ und Sn(II) bzw. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, e) $I = 5,0 \text{ M}$ und Sn(II) oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ sowie $0,001 \text{ M} \leq [\text{GLU}]_{\text{ges}} \leq 0,5 \text{ M}$. Die durchgezogene dunkelblaue, grüne und rote Linie entspricht der berechneten Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ für die jeweiligen Ionenstärken $0,1 \text{ M}$, $1,0 \text{ M}$ und $5,0 \text{ M}$ für das reine Chlorid-System. Die Löslichkeit wurde mit den thermodynamischen Daten und dem Aktivitätsmodell aus Yalçintaş et al. und Baumann et al. berechnet.^[16,23] Diagramm c) zeigt den Vergleich der Daten von Hess et al. und den hier erhobenen Daten mit $[\text{GLU}]_{\text{ges}} = 0,01 \text{ M}$ und Hydrazin als Reduktionsmittel.^[102]

5.3.3.2. Löslichkeit von Tc(IV) in den Übersättigungsexperimenten

Neben den im letzten Kapitel vorgestellten Untersättigungsversuchen wurden für das Tc-Gluconat-System ebenfalls eine Reihe von Proben ausgehend von Übersättigungsbedingungen untersucht. Angesichts der Ergebnisse aus den Redoxexperimenten, die eine Reduktion vom Pertechneat zu Tc(IV) vermuten lassen, sollte sich die Bildung einer Tc(IV)-Festphase auch in den Löslichkeitsdaten, d.h. durch eine Erniedrigung der Tc-Konzentration in Lösung erkennen lassen.

Abbildung 25 zeigt die in NaCl-NaGLU-Lösungen gemessenen Tc-Konzentrationen mit $[\text{Tc(VII)}]_0 = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{GLU}]_{\text{ges}} = 0,01 - 0,5 \text{ M}$ in An- und Abwesenheit der

Reduktionsmittel (Sn(II), Na₂S₂O₄, und N₂H₄). Die abgebildeten Datenpunkte stellen die letzten drei Messungen, nach einer Equilibrierungszeit von bis zu 626 Tagen, dar. In der Abbildung sind als Vergleich auch die Löslichkeitsdaten von Kobayashi *et al.* unter analogen reduzierenden Bedingungen (Sn(II), Na₂S₂O₄), [Tc(VII)]₀ = 10⁻⁵ M, aber in Abwesenheit von Gluconat, dargestellt.

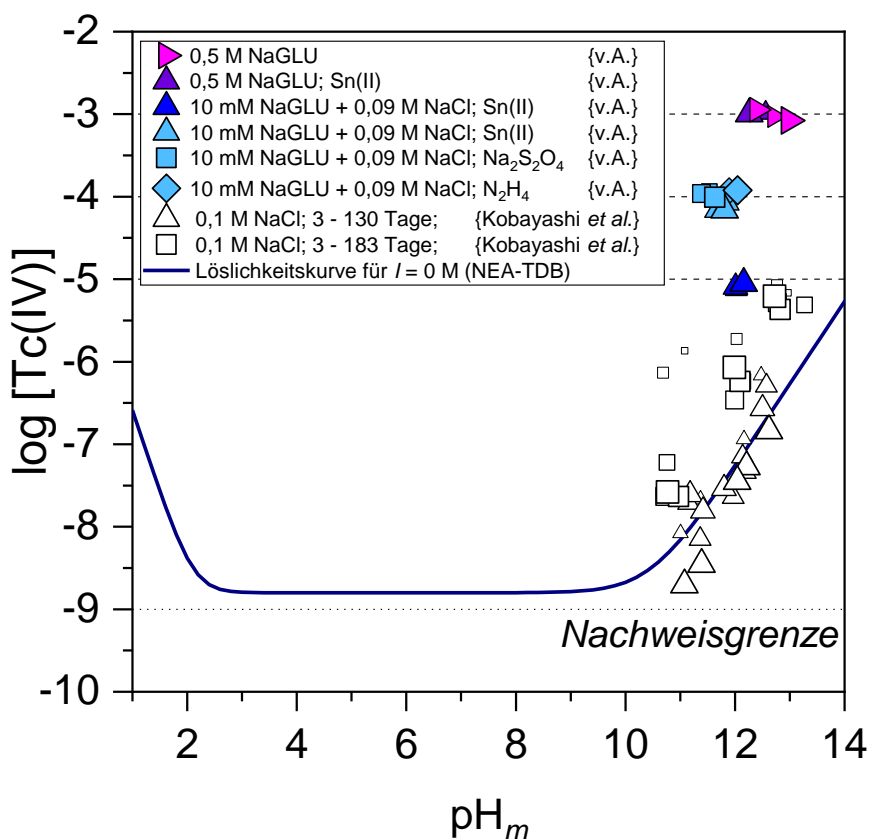


Abbildung 25: Tc-Konzentrationen gemessen in Übersättigungsexperimenten mit [Tc(VII)]₀ = 10⁻⁵, 10⁻⁴ und 10⁻³ M sowie [GLU]_{ges} = 0,01 M und 0,5 M in An- und Abwesenheit von Reduktionsmitteln (Sn(II), Na₂S₂O₄, N₂H₄). Zum Vergleich sind die Löslichkeitsdaten von Kobayashi *et al.* unter analogen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Gluconat abgebildet.^[35] Die durchgezogene dunkelblaue Linie entspricht der Löslichkeit von TcO₂·0,6H₂O(am) berechnet für die jeweiligen Ionenstärken mit den thermodynamischen Daten und dem Aktivitätsmodell aus Yalçintaş *et al.* und Baumann *et al.*^[16,23]

In allen untersuchten Proben blieb die zugesetzte Anfangskonzentration von Tc in Lösung über den gesamten betrachteten Zeitraum hinweg konstant. Keiner der untersuchten Parameter (pH_m, [Tc(VII)]₀, [GLU]_{ges}, sowie der Zusatz der Reduktionsmittel) scheint einen signifikanten Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten von Tc zu haben. Die auf Grundlage der thermodynamischen Daten sowie der E_h-Werterniedrigung (siehe Kapitel 5.3.2) erwartete

Abnahme der Löslichkeit wurde nicht beobachtet. Obwohl Multielektronenübergänge, wie sie für die Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) erwartet werden, in der Regel kinetisch stark gehemmt sind, haben frühere Redoxexperimente mit Tc(VII), die unter analogen experimentellen Bedingungen aber in Abwesenheit von Gluconat durchgeführt wurden, gezeigt, dass 10^{-5} M NaTcO₄ komplett durch 1 mM Sn(II) oder Na₂S₂O₄ innerhalb von 100-200 Tagen reduziert wird.^[35] Die Beobachtungen in der vorliegenden Arbeit in Kombination mit den früheren Ergebnissen von Kobayashi *et al.* könnten somit indirekt auf eine Stabilisierung von Tc in Oxidationsstufen von +V oder +VI durch Gluconat hinweisen.

Die signifikanten Unterschiede in der Gesamtkonzentration an Tc in Lösung und die experimentellen Trends zwischen den Unter- und Übersättigungsexperimenten weisen darauf hin, dass, zumindest in den Proben ausgehend von der Übersättigung, sich das Gleichgewicht im System noch nicht vollständig eingestellt hat.

5.3.4. Festphasencharakterisierung von Tc in reduzierenden GLU-Lösungen

Die Charakterisierung der Tc-Festphasen soll einen besseren Einblick in die Struktur und chemischen Charakteristika der Tc-Festphase liefern, die die Tc-Löslichkeit in den Lösungen bei Anwesenheit von Gluconat, kontrolliert.

5.3.4.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

In Abbildung 26 sind die Diffraktogramme der zwei gemessenen Tc-GLU Proben, einmal mit einer niedrigen ($3,2 \cdot 10^{-4}$ M) und einer hohen (0,5 M) Ligandenkonzentration, dargestellt. Reflexe, die auf eine Veränderung der Tc-Festphase in den Proben hindeuten, wurden nicht beobachtet. In beiden Fällen ist auf Grund der Abwesenheit von charakteristischen Reflexen lediglich der amorphe Charakter der TcO₂(s)-Ausgangsfestphase festzustellen. Aus diesem Grund wurde auf die Messung weiterer Proben verzichtet und die Charakterisierung der löslichkeitsbestimmenden Festphasen mit Hilfe von XANES und EXAFS bevorzugt.

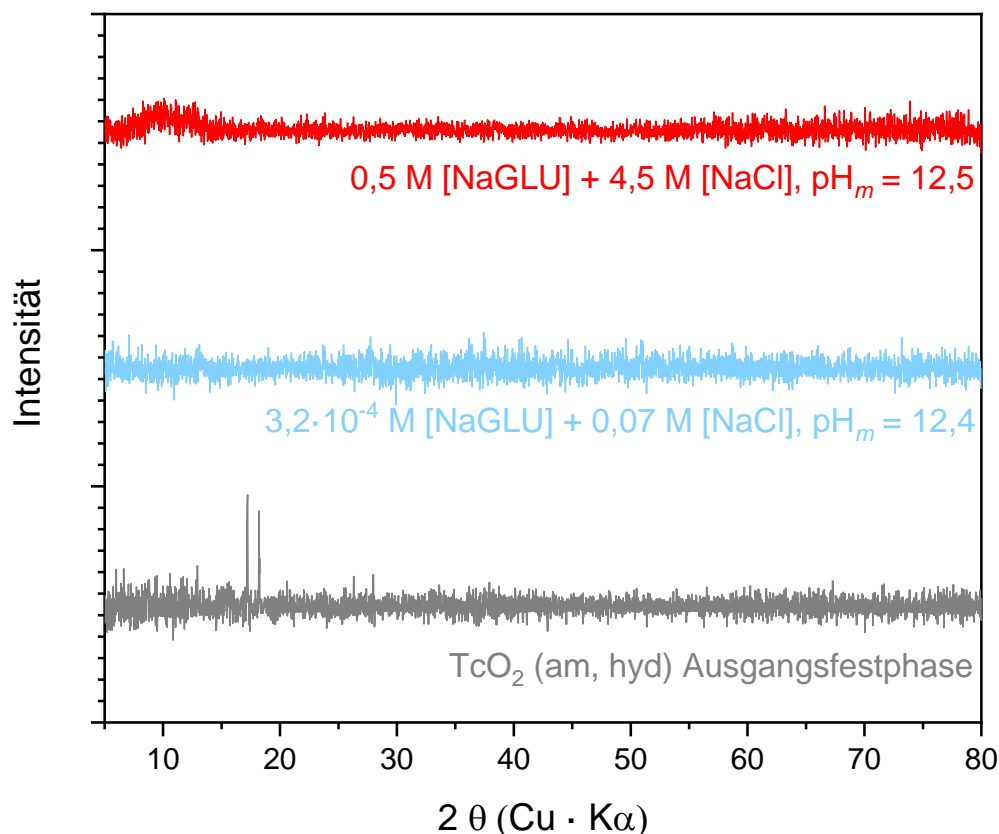


Abbildung 26: Röntgendiffraktogramme der Proben im Tc-GLU-System. Das graue dargestellte Diffraktogramm (unten) stellt die Messung der Ausgangssubstanz TcO₂(am,hyd) dar (gefällt mit Na₂S₂O₄ vor Zugabe in die Proben).

Zwar berichteten Hess *et al.* bereits über die mögliche Bildung einer festen Tc-Gluconat-Phase unter stark alkalischen Bedingungen (3 M NaOH), dies ist jedoch unter den, in dieser Arbeit untersuchten deutlichen unterschiedlichen pH-Bedingungen ($\text{pH} \leq 12,8$) nicht zu erwarten.^[102]

5.3.4.2. L₃- und K-Kanten XAFS

Eine eindeutige Charakterisierung der TcO₂(s)-Festphase anhand XRD-Messungen war auf Grund der amorphen Struktur der Bodenkörper nicht möglich. Deshalb wurde an ausgewählten Festphasen sowie an einigen wässrigen Proben XAFS-Messungen durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte sowohl mittels Messungen an der K-Kante als auch zum ersten Mal an Flüssigproben anhand der L₃-Kante.

Alle Messungen wurden an der INE- bzw. der Act-Beamline an der Synchrotronstrahlungsquelle des KIT (KARA, engl. Karlsruher Research Accelerator) am Campus Nord des KIT durchgeführt.

Für die Messungen an der Tc-K-Kante wurden insgesamt 9 Proben mit folgender Zusammensetzung ausgewählt:

- i) [GLU] = 0,5 M, [TcO₄⁻] = 10⁻³ M, ohne Reduktionsmittel, pH_m = 12 (wässrige Lösung)
- ii) [GLU] = 0,5 M, [TcO₄⁻] = 10⁻³ M, Sn(II), pH_m = 12 (wässrige Lösung)
- iii) [GLU] = 0,01 M, [TcO₄⁻] = 10⁻⁴ M, Na₂S₂O₄, pH_m = 12 (wässrige Lösung)
- iv) [GLU] = 0,01 M, [TcO₄⁻] = 10⁻⁴ M, N₂H₄, pH_m = 12 (wässrige Lösung)
- v) [GLU] = 0,01 M, Tc(IV), Sn(II), pH_m = 12 (Festphase)
- vi) [GLU] = 0,3 M, Tc(IV), Sn(II), pH_m = 12 (Festphase)
- vii) [GLU] = 0,5 M, Tc(IV), Sn(II), pH_m = 12 (Festphase)

Zusätzlich wurden jeweils eine NaTcO₄- und TcO₂(am,hyd)-Probe als Referenz gemessen.

Die normierten XANES-Spektren der einzelnen Proben sind in Abbildung 27, zusammen mit den beiden Referenzspektren, abgebildet. Zur besseren Übersicht wurden die Spektren vertikal versetzt.

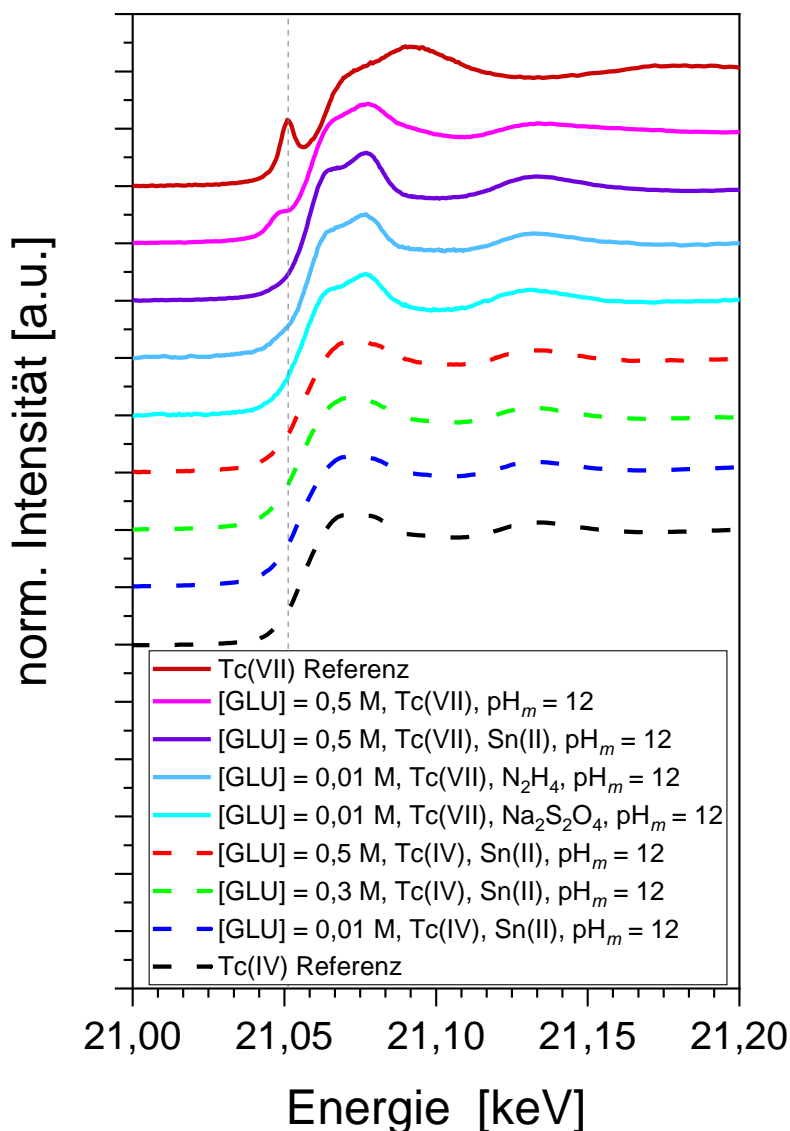


Abbildung 27: Normierte K-Kanten XANES-Spektren der Tc-Festphasen (gestrichelte Linien) und wässrigen Proben (durchgezogene Linien) in Anwesenheit von Gluconat, sowie der Tc(IV) und Tc(VII) Referenzspektren. Die einzelnen Spektren sind zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

Aus der Form der XANES-Spektren sowie der Energieposition der Wendepunkte lassen sich wichtige Informationen bezüglich der Koordination der Tc Spezies in den Proben extrahieren. Die Spektren der Proben ausgehend von einer Tc(IV)-Festphase bei Anwesenheit unterschiedlicher Gluconatkonzentrationen deuten auf Grund ihrer Form auf die Existenz einer TcO₂(am,hyd) Festphase hin. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen sowohl der Redox- als auch der Löslichkeitsexperimente. Ein Einfluss der Gluconatkonzentration auf die Stabilität des Ausgangsmaterials TcO₂(am,hyd) konnte nicht festgestellt werden.

Die Form der XANES-Spektren der wässrigen Proben mit Tc(VII) als Ausgangssubstanz und Anwesenheit der unterschiedlichen zugegebenen Redoxpuffer weisen deutliche Ähnlichkeiten auf. Sie besitzen alle die gleiche Energieposition der Wendepunkte und weisen, wie das Vergleichsspektrum von TcO₂(am,hyd), keinen zusätzlichen Vorkantenpeak auf. Der Vergleich der Spektren mit in der Literatur publizierten Tc-Gluconat-Spektren von Lukens *et al.* ergab eine hervorragende Übereinstimmung.^[13] Die Analyse der EXAFS-Daten bestätigt, dass es sich um einen Tc(IV)-Gluconato-Komplex handelt.^[13] Die Bindungslängen sowie die Koordinationszahl von 6 stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein.

Das Spektrum der Probe in Abwesenheit jeglicher Reduktionsmittel stimmt weder mit den Spektren in Anwesenheit von Reduktionsmitteln noch mit den Referenzspektren von Tc(VII) oder Tc(IV) überein. Es lässt sich jedoch ein kleiner Vorkantenpeak bei etwa 21,048 keV (Übergang 1s zu 4d) ausmachen, der vermuten lässt, dass es sich bei der gemessenen Tc-Spezies um einen Tc(V)-Komplex handeln könnte. Ein Vergleich mit anderen literaturbekannten Tc(V)-Komplexen zeigt, dass diese ebenfalls einen Vorkantenpeak bei ähnlichen Energiewerten aufweisen.^[112–114]

Die Auswertung der EXAFS-Spektren der Proben mit 0,5 M GLU, TcO₄⁻ = 10⁻³ M in An- und Abwesenheit von Sn(II) sind in Abbildung 28 dargestellt. Die aus der EXAFS-Auswertung erhaltenen Daten sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Die gute Übereinstimmung der ermittelten Tc-O₁- und Tc-O₂-Abständen mit den Bindungsabständen, die in anderen Veröffentlichungen für Tc(V)-Komplexe berichtet wurden, deutet stark daraufhin, dass in Lösungen ohne zugegebenen Redoxpuffer ein Tc(V)-Gluconato-Komplex gebildet wird.

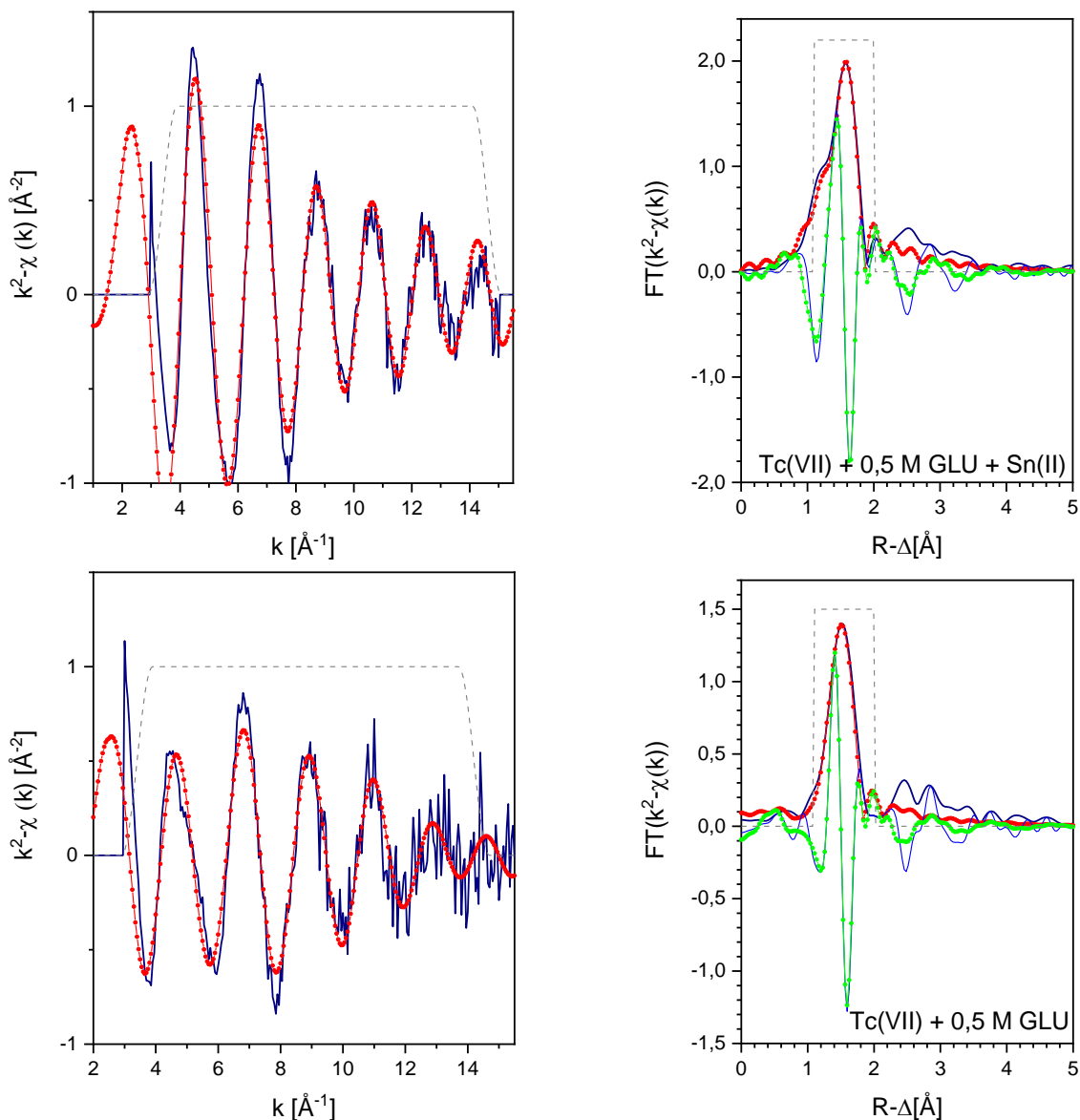


Abbildung 28: k^2 gewichtete EXAFS-Spektren (links) sowie die zugehörigen Fourier-Transformationen (FT) der Proben in Anwesenheit von Sn(II) (oben) und Abwesenheit von jeglichen Redoxpuffern (unten). Die hell- und dunkelblauen Linien repräsentieren die experimentell gemessenen Daten. Die roten und grünen Linien mit kleinen Kreisen stellen die jeweiligen Fits dar. Die FT-Fenster sowie der verwendete Bereich für die Anpassung des EXAFS-Fits sind als gestrichelte graue Linien dargestellt.

Tabelle 13: Aus der Auswertung der EXAFS-Daten erhaltene Strukturparameter für die, in dieser Arbeit gemessenen Tc-Flüssigproben, sowie die Parameter für weitere Tc(IV) und Tc(V)-Komplexe aus der Literatur.

Probenbezeichnung	Bindung	Koordination s-zahl	Abstand R (Å)	Debye Waller Parameter σ^2 [Å ²]	ΔE_0 [eV]	R- Faktor
Tc(VII), [GLU] = 0,5 M ohne Reduktionsmittel {v.A.}	Tc – O ₁	1,0 ^a	1,64	0,0013	-2,27	0,017
	Tc – O ₂	4,4	1,97	0,0017		
Tc(VII), [GLU] = 0,5 M, Sn(II) {v.A.}	Tc – O	6,0	2,01	0,0012	-2,27	0,015
Tc(VII) Referenz {v.A.}	Tc – O	4,0 ^a	1,72	0,0013	-4,11	0,014
Tc(IV)-Gluconat {Lukens <i>et al.</i> } ^[13]	Tc – O	6,0 ^a	2,01(1)	0,0045(1)	-5,2(3)	
		6,0 ^a	3,37(2)	0,015(3)		
(n-Bu ₄ N)[Tc ^V O(O ₂ C ₆ H ₄) ₂] {Davison <i>et al.</i> } ^[114]	Tc – O ₁	1,0	1,648(5)			
	Tc – O ₂	2,0	1,956(3)			
	Tc – O ₃	2,0	1,958(3)			
[AsPh ₄] ₂ [Tc ^V O(ox) ₂ (Hox)]·3H ₂ O {Baldas <i>et al.</i> } ^[115]	Tc – O ₁	1,0	1,640(6)			
	Tc – O ₂	1,0	1,966(7)			
	Tc – O ₃	1,0	2,014(6)			
	Tc – O ₄	1,0	2,031(6)			
	Tc – O ₅	1,0	2,052(7)			
	Tc – O ₆	1,0	2,069(6)			

Fehlerbereich für die einzelnen Parameter: KZ: $\pm 20\%$, R: $\pm 0,01$ Å, σ^2 : $\pm 0,0006$ Å².

^a Werte wurden für die Berechnung konstant gehalten.

Neben den XANES-Spektren der Tc-K-Kante wurden in dieser Arbeit erstmalig Messungen von Tc-Flüssigproben an der L₃-Kante durchgeführt. Messungen an der Tc-L₃-Kante, bei denen die dipolerlaubten Übergänge der angeregten 2p_{3/2} Elektronen in die unbesetzten 4d-Orbitale analysiert werden, lieferten eine deutlich höhere Energieauflösung im Vergleich zu Messungen an der K-Kante.^[116]

Abbildung 29 zeigt die XANES-Spektren der 4 untersuchten Proben in Anwesenheit von Gluconat sowie jeweils eine Tc(IV) sowie Tc(VII) Referenzprobe.

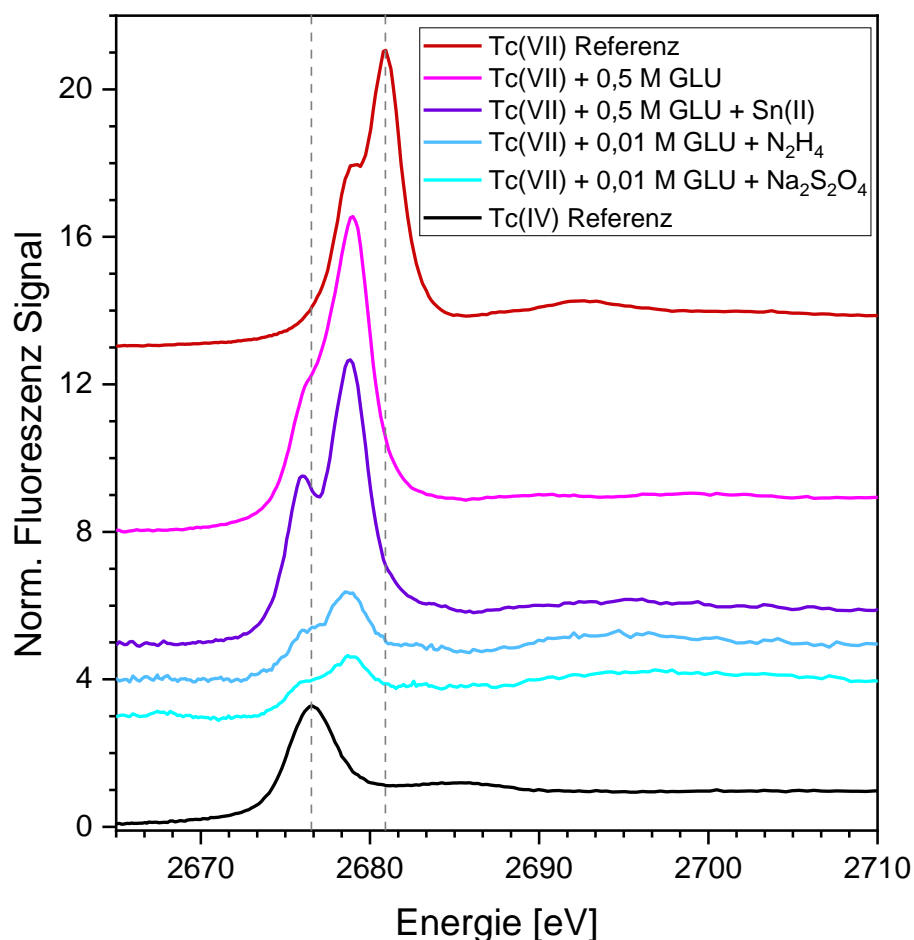


Abbildung 29: Normierte L₃-Kanten XANES-Spektren der Tc-Flüssigproben in Anwesenheit von Gluconat, sowie Tc(IV)- und Tc(VII)-Referenzspektren. Die einzelnen Spektren sind zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

Bei den gemessenen Proben sowie bei der Tc(VII) Referenzprobe ist eine deutliche Aufspaltung in einen Vorkanten- und einen größeren Hauptpeak zu erkennen. Bei der Tc(IV) Referenzprobe wird hingegen nur ein Hauptpeak mit einem Maximum bei 2677 eV beobachtet. Die vier untersuchten Proben zeigen deutliche Unterschiede zu den Tc(VII)- und Tc(IV)-Referenzspektren. Relativistische Multireferenz-ab-initio-Rechnungen, die von R. Polly (KIT-INE) für einen Tc(V)-Komplex durchgeführt wurden, zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Tc-L₃-Kanten-Spektrum der Probe in Abwesenheit eines Reduktionsmittels und sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den ausgewerteten EXAFS-Daten.^[51] Die Struktur der Tc-Gluconat-Proben in den Lösungen in Anwesenheit von Sn(II), welche die Oxidationsstufe +IV aufweisen, werden durch ab-initio-Rechnungen noch nicht richtig wiedergegeben. Die XANES und EXAFS Daten der K-Kante belegen eindeutig die Anwesenheit eines Tc(IV)-Gluconato-Komplexes in diesen Systemen. Die Tc-L₃-XANES

Spektren werden sehr stark durch die molekulare Umgebung des Tc beeinflusst, und können so möglicherweise, zu Unterschieden zwischen gemessenen und berechneten Daten führen.^[117]

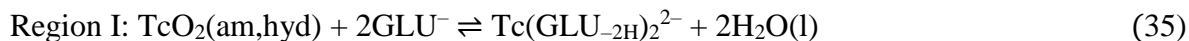
5.3.5. Vorläufige thermodynamische Modellierung des Tc(IV)-Gluconat Systems

Nach Erreichen konstanter Löslichkeitsdaten wurde mittels EXAFS-Messungen bestätigt, dass es sich in den untersuchten Proben in Anwesenheit eines Reduktionsmittels um Tc(IV) als dominierende Oxidationsstufe sowohl in den Flüssig- als auch den Festphasen handelt. Mit dieser Erkenntnis wurde ein erstes Modell zur Bestimmung der thermodynamischen Stabilitätskonstante im Gluconat-System aufgestellt.

Dafür wurden die Löslichkeitsdaten der letzten beiden Messungen der Probenreihen mit $I = 1,0$ M und $5,0$ M herangezogen und in zwei Regionen unterteilt. Region I ist gekennzeichnet durch ein pH-unabhängiges Löslichkeitsverhalten und erstreckt sich über einen pH-Bereich von 8 bis 10,5. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bei der Gleichgewichtsreaktion, die die Löslichkeit bestimmt, keine Protonen ausgetauscht werden. Region II hingegen zeichnet sich durch ein vom pH-abhängiges Verhalten aus und steht für das Löslichkeitsverhalten im pH-Bereich von 10,5 bis 14.

Obwohl der Trend weniger deutlich ist als in Region I, kann die Steigung ($\log [Tc]$ gegen pH_m) auf +1 angenähert werden, insbesondere für das System mit einer Ionenstärke von $5,0$ M (NaCl + NaGLU). Das pH-abhängige Verhalten deutet auf die Freisetzung eines Protons in der Gleichgewichtsreaktion hin. Lukens und Mitarbeiter schlugen die Bildung eines binären Tc(IV)-Gluconato-Komplexes mit einer Stöchiometrie von $1 : 2$ ($Tc(GLU_{-2H})_2^{2-}$) unter ähnlichen Randbedingungen wie in der vorliegenden Studie vor.^[13] In einer umfassenden Löslichkeitsstudie zur Untersuchung der Komplexbildung von Zr(IV) mit ISA und Gluconat schlugen Kobayashi *et al.* die Bildung der Komplexe $Zr(OH)_4(GLU)_2^{2-}$ und $Zr(OH)_4(GLU)(GLU_{-H})^3-$ unter neutralen bis stark alkalischen pH-Bedingungen vor.^[118] Diese Stöchiometrien können auf Grund der ähnlichen Ionenradien der beiden Metallionen ($r_{Tc^{4+}} = 0,65$ Å und $r_{Zr^{4+}} = 0,72$ Å, beide mit Koordinationszahlen (KZ) von 6) auch orientierend für Tc(IV)-Komplexe angenommen werden.^[119] Man beachte, dass die von Lukens *et al.* vorgeschlagene Stöchiometrie für den Tc-Komplex ($Tc(GLU_{-2H})_2^{2-}$) der von Kobayashi *et al.* für Zr(IV) vorgeschlagenen Stöchiometrie von $Zr(OH)_4(GLU)_2^{2-}$, entspricht. Auf der

Grundlage der obigen Diskussion wird das folgende vorläufige chemische Modell für die Regionen I und II in der aktuellen Löslichkeitsstudie vorgeschlagen:



Daraus lassen sich durch Umformen die konditionellen Löslichkeitskonstanten $\log K'$ für Region I bzw. Region II und die Löslichkeitskonstanten im Referenzzustand $\log K^\circ$ wie folgt erhalten:

$$\log K'_I = \log [\text{Tc}(\text{GLU}_{-2\text{H}})_2^{2-}] - 2 \log [\text{GLU}^-] \quad (37)$$

$$\log K^\circ_I = \log K'_I + \log \gamma_{\text{Tc}(\text{GLU}_{-2\text{H}})_2^{2-}} - 2 \log \gamma_{\text{GLU}^-} + 2 \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (38)$$

bzw.

$$\log K'_{II} = \log [\text{Tc}(\text{GLU}_{-3\text{H}})(\text{GLU}_{-2\text{H}})^{3-}] - \text{pH}_m - 2 \log [\text{GLU}^-] \quad (39)$$

$$\log K^\circ_{II} = \log K'_{II} + \log \gamma_{\text{Tc}(\text{GLU}_{-3\text{H}})(\text{GLU}_{-2\text{H}})^{3-}} + \log \gamma_{\text{H}^+} - 2 \log \gamma_{\text{GLU}^-} + 2 \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (40)$$

Für die Berechnung der $\log \gamma$ -Werte wurden die Interaktionskoeffizienten ε von $(\text{Glu}^-, \text{Na}^+)$ sowie $(\text{Tc}(\text{GLU}_{-2\text{H}})_2^{2-}, \text{Na}^+)$ benötigt. In der Literatur wird $\varepsilon(\text{Glu}^-, \text{Na}^+)$ mit $(-0,07 \pm 0,01)$ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.^[42] Der Wert für den Interaktionskoeffizienten des Tc(IV)-Gluconato-Komplexes wurde bisher nicht definiert und wird deshalb als $-0,2$ für $\varepsilon(\text{TcO}(\text{GLU}_{-2\text{H}})_2^{2-}, \text{Na}^+)$ und $-0,1$ für $\varepsilon(\text{TcO}(\text{GLU}_{-2\text{H}})(\text{GLU}_{-3\text{H}})^{3-}, \text{Na}^+)$ angenommen. Die beiden gewählten Interaktionskoeffizienten führten zum besten Fit. Anhand der experimentellen Daten lassen sich $\log K^\circ$ -Werte für die Region I von $\log K^\circ_I = -(7,2 \pm 0,2)$ und für Region II von $K^\circ_{II} = -(19,1 \pm 0,4)$ berechnen.

Die mit den neuen Löslichkeitskonstanten berechneten Löslichkeitskurven sind in

Abbildung 30 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Löslichkeitskurve, berechnet aus den neu erhaltenen Löslichkeitskonstanten, das Tc(IV)-Löslichkeitsverhalten sehr gut abbildet.

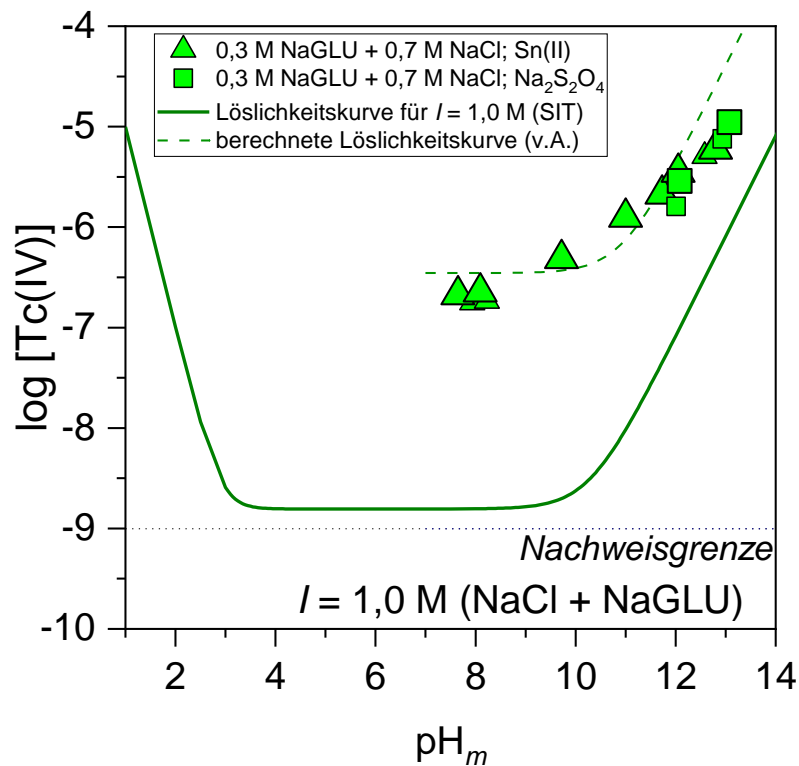
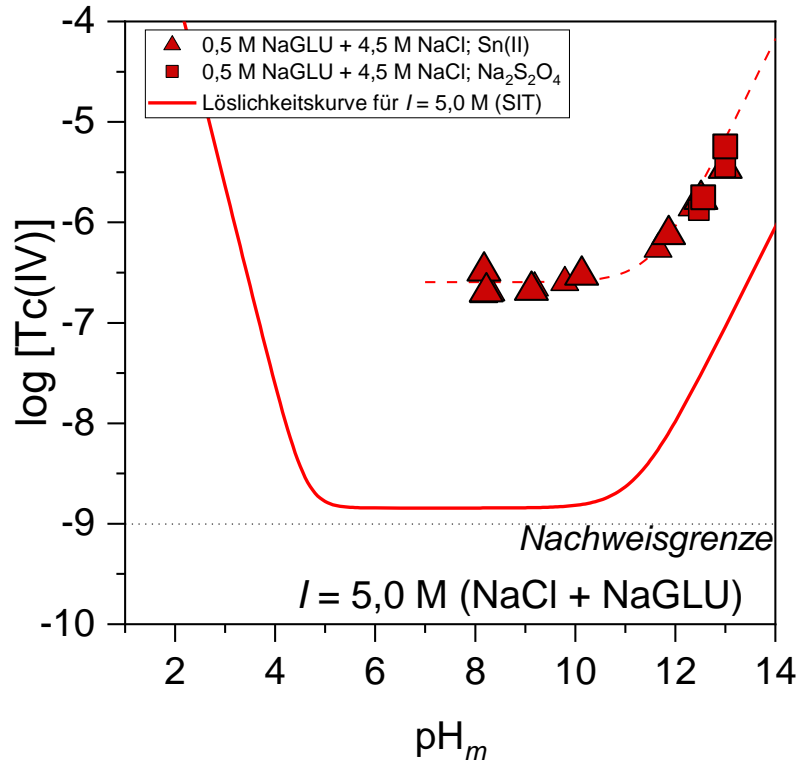


Abbildung 30: Tc(IV)-Löslichkeitsdaten für die Versuche mit $I = 5,0 \text{ M}$ und $1,0 \text{ M}$. Die gestrichelten, farbigen Linien stellen die, in dieser Arbeit berechneten, Löslichkeitskurven dar.

Einfluss von Gluconat auf das Redox- und Löslichkeitsverhalten von Tc(IV) in verdünnten bis konzentrierten wässrigen Lösungen

Die in dieser Arbeit ermittelten vorläufigen thermodynamischen Daten wurden zur Neuberechnung des Pourbaix-Diagramms von Tc in Gegenwart von Gluconat herangezogen (siehe Abbildung 31). Die Abbildung zeigt diejenigen Tc(IV)-Gluconato-Komplexe, die in Lösungen mit einer Ionenstärke von 5,0 und $[\text{GLU}^-]_{\text{tot}} = 0,5 \text{ M}$ vorherrschen. Die Abbildung zeigt auch die leichte Verschiebung der Redox-Grenzlinie Tc(VII)/Tc(IV) hin zu stärker oxidierenden Bedingungen, die durch die weitere Stabilisierung des Tc(IV)-Oxidationszustands durch Gluconat verursacht wird.

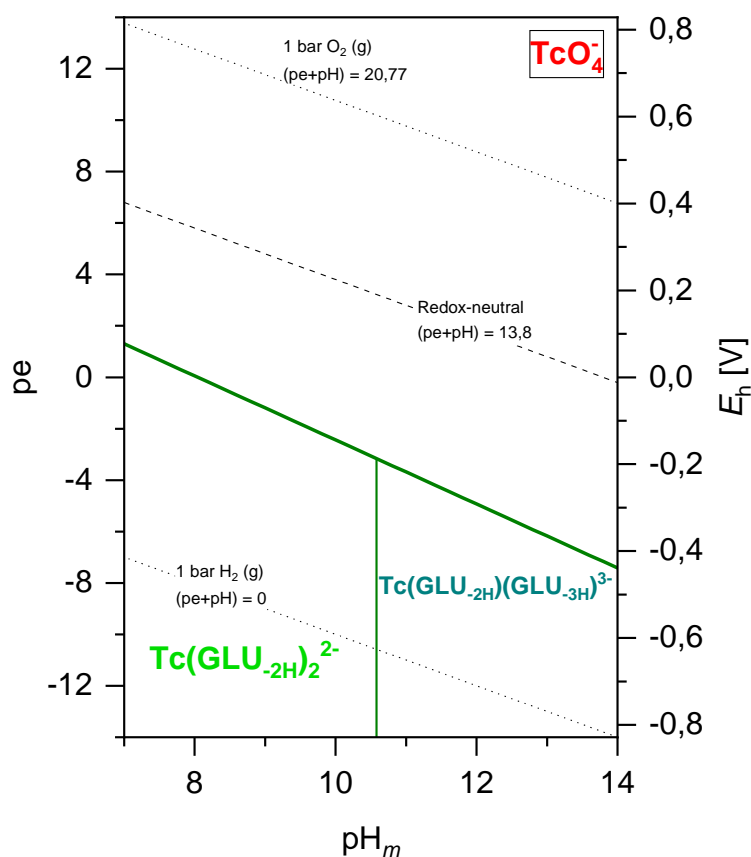


Abbildung 31: Pourbaix-Diagramm von Tc unter Berücksichtigung der neu berechneten Grenzlinien für die dominierenden Tc(IV)-Gluconatkomplexe.

VI. Redox- und Löslichkeitsverhalten von Rhenium in reduzierenden NaCl-Lösungen. Analogie zu Technetium.

Im letzten Teil dieser Arbeit sollen die Ergebnisse der Löslichkeitsexperimente von Rhenium in reduzierenden NaCl-Lösungen und die chemische Analogie zu Technetium diskutiert werden.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind im Juli 2021 von mir in der Fachzeitschrift Applied Geochemistry unter dem Titel „Redox chemistry, solubility and hydrolysis of Re in reducing aquatic systems. Thermodynamic description and comparison with Tc“ publiziert worden.^[120]

6.1. Einleitung- Thermodynamik von Re in aquatischen Systemen

Rhenium ist ein Element der VII Nebengruppe des Periodensystems und direkt unter Mangan und Technetium platziert. Auf Grund seiner ähnlichen Elektronenkonfiguration Re: [Xe] 4f¹⁴ 5d⁵ 6s² bzw. Tc: [Kr] 4d⁵ 5s², thermodynamischen sowie stereochemischen Eigenschaften, wird Rhenium häufig als nicht radioaktives Analogon für Technetium verwendet.^[121] Der Vergleich der in Tabelle 14 aufgeführten Ionenradien von Technetium und Rhenium unterstützt die Analogie der beiden Elemente.

Tabelle 14: Vergleich der effektiven Ionenradien und Koordinationszahlen für die verschiedenen Oxidationsstufen von Re und Tc.^[119]

Oxidationsstufe	Koordinationszahl	Ionenradius (Tc) [Å]	Ionenradius (Re) [Å]
+4	VI	0,65	0,63
+5	VI	0,60	0,58
+7	IV	0,37	0,38
	VI	0,56	0,53

Rhenium ist ein sehr seltenes Element mit einer Häufigkeit in der Erdkruste von $0,5 \pm 0,3$ ppb.^[122] In der Natur tritt es als ein Gemisch zweier Isotope auf, dem stabilen ^{185}Re (37,40%) und ^{187}Re (62,60%), welches eine sehr lange Halbwertszeit von $4,3 \pm 0,5 \cdot 10^{10}$ Jahren besitzt. Neben Indium und Tellur ist es eines der wenigen Elemente, deren häufigstes Isotop nicht stabil ist.

Die Tatsache, dass für die Handhabung von Rhenium im Gegensatz zu Technetium keine speziell regulierten Laboratorien notwendig sind, ist als ein bedeutender Vorteil für Forschergruppen anzusehen, die keinen Zugang zu Tc bzw. einem Kontrollbereich verfügen.

Ähnlich wie Technetium, tritt Rhenium in Komplexen mit Oxidationsstufen zwischen +I und +VII auf. In Abwesenheit komplexierender Liganden sind Re(IV) bzw. Re(VII) die stabilsten Oxidationsstufen. In wässrigen Lösungen bildet sich unter reduzierenden Bedingungen das dem $\text{TcO}_2(\text{am, hyd})$ ähnliche $\text{ReO}_2(\text{s})$ aus. Unter oxidierenden und schwach reduzierenden Bedingungen hingegen ist die Bildung des Perrhenatanions ReO_4^- , ein Analogon des Pertechnetatanions TcO_4^- , bevorzugt.^[121]

In Abbildung 32 ist das Pourbaix-Diagramm von Tc sowie Re dargestellt. Neben den Festphasenspezies sind die Stabilitätsbereiche der einzelnen wässrigen Spezies durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Grenzlinien der verschiedenen Redoxpaare $\text{MO}_4^-/\text{MO}_2$ (mit $\text{M} = \text{Re}$ und Tc) sind als durchgezogene Linien eingefügt. Die einzelnen Stabilitätslinien der wässrigen sowie festen Spezies wurden mit Hilfe der thermodynamischen Daten in Tabelle 16 berechnet.

Sowohl für Rhenium als auch Technetium sind thermodynamische Daten nur für die stabilen Oxidationsstufen +IV und +VII in der Literatur verfügbar. Komplexe mit Oxidationsstufen (+I, +V, +VI) wurden bisher nur in Anwesenheit komplexierender Liganden, wie beispielsweise Carbonyl (CO), Gluconat oder als Übergangsstufen bei der Reduktion von +VII zu +IV, beschrieben.^[123,124]

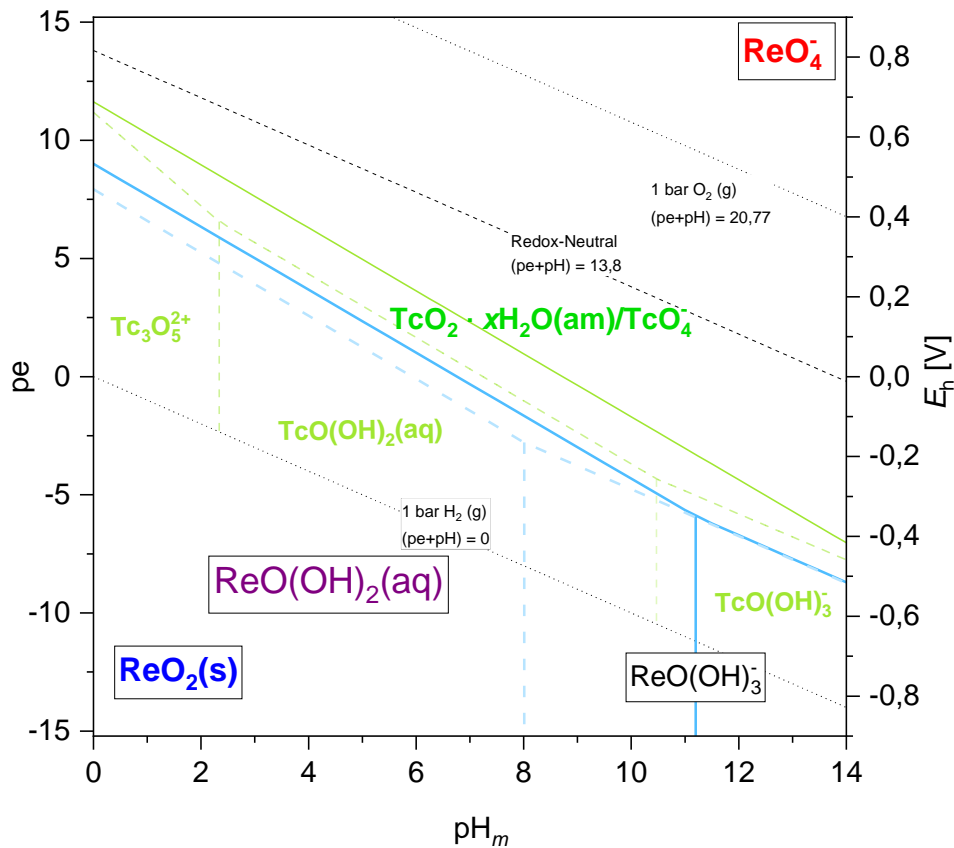


Abbildung 32: Pourbaix-Diagramm für Re und Tc, berechnet für eine Ionenstärke von $I = 0 \text{ M}$ und einer Gesamtkonzentration an Re bzw. Tc von 1 mM , mit den thermodynamischen Daten aus Tabelle 16. Die gestrichelten Linien stellen die Grenzlinien zwischen den einzelnen wässrigen Spezies dar, während die durchgezogenen Linien die Stabilitätslinien der Redoxpaare $\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2$ (hellblaue Linie) und $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$ (hellgrüne Linie) repräsentieren.

Das Löslichkeitsverhalten von Re(IV) wurde im Vergleich zu dem radioaktiven Analogon Tc(IV) weitaus weniger untersucht. Eine der wenigen Studien, die das Verhalten von Rhenium unter aeroben und anaeroben Bedingungen in Lösung untersuchten, wurde von Kim *et al.* publiziert.^[121] Die Autoren beobachteten in Proben im pH-Bereich von $2 \leq \text{pH} \leq 9$ und unter Ausschluss von Sauerstoff die Bildung einer $\text{ReO}_2(\text{s})$ Festphase, die eine konstante Löslichkeit mit Rheniumkonzentrationen in Lösung von $4 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ aufweist. Für die vorherrschende Reaktion schlugen Kim *et al.* folgende Gleichgewichtsreaktion vor: $\text{ReO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{ReO}(\text{OH})_2(\text{aq})$. Des Weiteren berichteten sie von einem leichten Anstieg der Löslichkeit im pH-Bereich von $\text{pH} \approx 9 - 10$, und schlugen die Bildung einer anionischen Hydrolysespezies für diesen Bereich mit folgender Gleichgewichtsreaktion:



In Abbildung 33 sind die mit Hilfe der Löslichkeitsdaten aus Kim *et al.* (siehe Tabelle 16) berechneten Löslichkeitskurven für die beiden Elemente Re(IV) sowie Tc(IV) abgebildet.

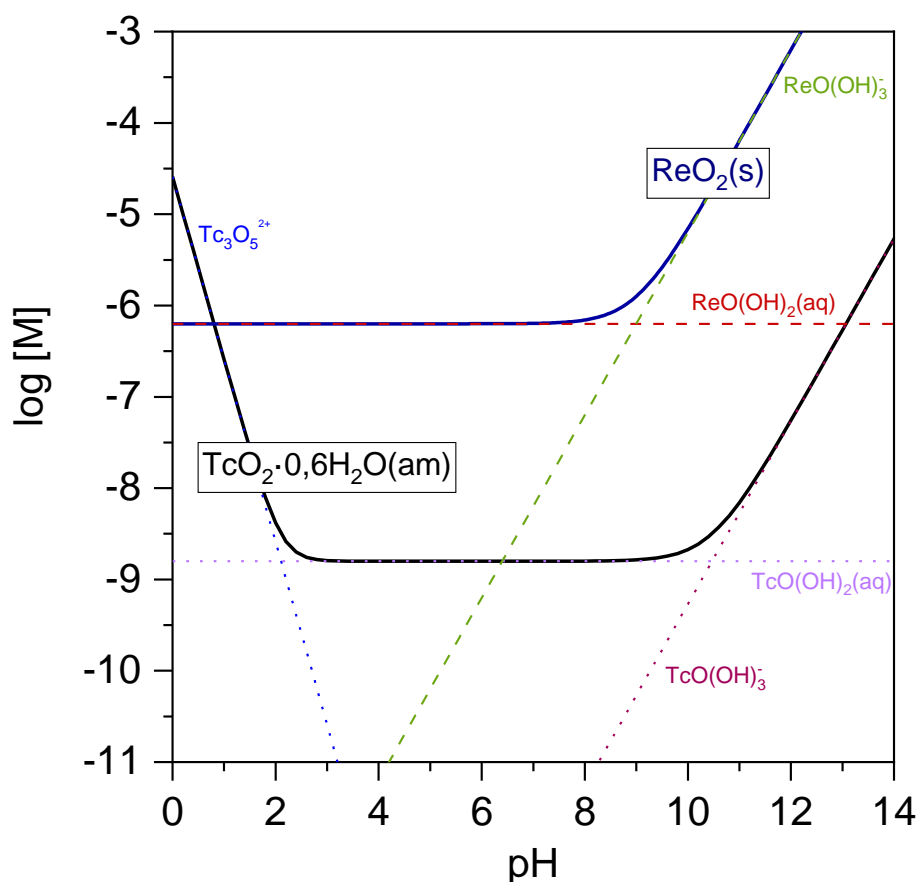


Abbildung 33: Löslichkeitskurven von $ReO_2(s)$ (dunkelblaue Kurve) sowie $TcO_2(am,hyd)$ (schwarze Kurve) berechnet mit Hilfe des Computerprogramms Spana und den thermodynamischen Daten in Tabelle 16.^[125]

Anhand der Abbildung lassen sich die Ähnlichkeiten im Löslichkeitsverhalten von Re und Tc sowie die Unterschiede deutlich erkennen. Während für Tc eine Erhöhung der Löslichkeit im sauren pH-Bereich durch die Bildung der kationischen $Tc_3O_5^{2+}$ Spezies zu erkennen ist, fehlt dieser Löslichkeitsanstieg bei Re komplett. Die Bildung einer kationischen Re Spezies wurde bisher nicht in der Literatur erwähnt und könnte vermutlich erst unter noch stärker sauren Bedingungen gebildet werden. Zudem steigt die Löslichkeit von Re bereits bei $pH \approx 8$ für stärker alkalische Bedingungen deutlich an, und zwar um ca. 2 pH-Einheiten früher als dies für Tc der Fall ist.

In diesem Zusammenhang zielt die vorliegende Arbeit darauf ab, die chemischen Analogien von Re und Tc mit dem Schwerpunkt auf den Redoxprozessen zu untersuchen, sowie thermodynamische Daten für die Löslichkeit und Hydrolyse von Re(IV) abzuleiten.

6.2. Spezifische experimentelle Informationen zum Rhenium System

6.2.1. Verwendete Chemikalien

Für die Versuchsreihe mit Rhenium als Analogon von Technetium kamen für die Ansetzung der Redox- und Löslichkeitsproben folgende Chemikalien zum Einsatz:

Tabelle 15: *Liste der verwendeten Chemikalien für die Löslichkeitsstudien im Re- System.*

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Ethanol	C ₂ H ₆ O	99,9%	VWR Chemicals
Natriumchlorid	NaCl	p.a.	Merck
Natriumdithionit, wasserfrei	Na ₂ S ₂ O ₄	≥ 87%	Merck
Natriumhydroxidlösung 1 M	NaOH	Titrisol [®]	Merck
Natriumperrhenat	NaReO ₄	99,99%	Sigma-Aldrich
Rheniumdioxid	ReO ₂	99,9%	Alfa Aesar
Salpetersäure 65%	HNO ₃	Suprapur [®]	Merck
Salzsäure 1 M	HCl	Titrisol [®]	Merck
Zinn(II)chlorid	SnCl ₂	98%	Sigma-Aldrich

Die in der Tabelle aufgeführten Chemikalien wurden, mit Ausnahme des ReO₂(s) so verwendet wie sie erhalten wurden. Die kommerziell erhaltene ReO₂(s) Festphase wurde dreimal mit je 1 mL Milli-Q[®] Wasser gewaschen, um etwaige Verunreinigungen zu entfernen. Im Anschluss erfolgte der Waschschrift mit den jeweiligen Hintergrundelektrolytlösungen.

Zum Einstellen der pH-Werte der Lösungen wurden entweder verdünnte Salzsäure oder Natronlauge verwendet. Wie bereits für die Proben mit Technetium fanden die Probenvorbereitung sowie sämtliche Messungen der pH-Werte der Proben mit Rhenium unter Ausschluss von Sauerstoff in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten, welcher ausschließlich für inaktive, nicht radioaktive Proben verwendet wird, statt.

6.2.2. pH_m - und E_h -Messungen in inaktiven NaCl-Lösungen

Für die Experimente mit Rhenium wurden die pH-Werte mit einer ROSS Kombinations-pH-Elektrode (Thermo Scientific, OrionTM), welche vor jeder Messung gegen Standardpufferlösungen von Merck (pH = 2 bis 10) kalibriert wurde und nur für die Experimente mit Re verwendet wurde, ermittelt.

Für die Korrektur der experimentell gemessenen pH-Werte in Lösungen mit einer Ionenstärke von $I_m \geq 0,1 \text{ m}$ wurde der von Altmaier *et al.* bestimmte A_m -Wert für NaCl-Lösungen verwendet.^[45] Die E_h -Messungen wurden wiederum mit einer Pt-Elektrode (Metrohm®) durchgeführt (siehe Kapitel 2.1.3).

6.2.3. Redox- und Löslichkeitsexperimente von Rhenium in NaCl-Lösungen

Um die chemische Vergleichbarkeit von Rhenium mit Technetium zu untersuchen, wurden zwei unabhängige Probenreihen angesetzt.

Für die erste Versuchsreihe, ausgehend von je ca. 4 mg Rheniumoxid als zugesetzter Festphase (Übersättigungsbedingungen), wurden insgesamt 6 Proben mit einer Ionenstärke von jeweils $I = 0,1 \text{ M}$ hergestellt. Der pH-Bereich der Probenserie wurde von $1,0 \leq \text{pH}_m \leq 12,8$ variiert.

Die Ergebnisse dieser Experimente lassen sich direkt mit denen von Yalçıntaş *et al.* in Anwesenheit von Tc(IV) als Festphase und bei sonst gleichbleibenden chemischen Randbedingungen vergleichen.^[16]

Für die zweite Versuchsreihe wurden ebenfalls 6 Proben, ausgehend von der gleichen Ionenstärke in Lösung ($I = 0,1 \text{ M}$) und im selben pH-Bereich, mit einer Re(VII)-Konzentration von $[\text{NaReO}_4]_0 = 1 \text{ mM}$ (Übersättigungsbedingungen) angesetzt. Es wurde erwartet, dass, wie bereits für Tc in der Literatur berichtet, eine Reduktion des zugesetzten Re(VII) zu Re(IV) stattfindet, welche mit einer Erniedrigung der Re-Konzentration in Lösung, durch die Bildung einer $\text{ReO}_2(\text{s})$ Festphase, einhergeht.^[35]

Die in dieser Arbeit verwendete Anfangskonzentration von Rhenium wurde auf Grundlage der Löslichkeitsexperimente von Kim *et al.*, welche für Re(IV) eine um zwei log-Einheiten höhere Löslichkeit im Vergleich zu Tc(IV) berichteten, ausgewählt.^[121] Die verwendete Anfangskonzentration war dementsprechend mit 10^{-3} M um den Faktor 2 höher als die analogen Versuche mit Tc(VII) (10^{-5} M) von Yalçıntaş *et al.* und Kobayashi *et al.*^[16,35]

Die Proben aus beiden Versuchsreihen wurden in 20 mL Probenbehältern (PP, Zinsser Analytic) mit je 15 mL Probenvolumen angesetzt und enthielten entweder ca. 4 mg $\text{ReO}_2(\text{s})$ Festphase (Untersättigungsversuche) oder 1 mM NaReO_4 (Übersättigungsversuche) was einer Menge von 4 mg pro Probe entspricht.

Durch Zugabe von verdünnter HCl oder NaOH wurden die Proben auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Um reduzierende Bedingungen zu gewährleisten, wurde den Proben entweder 10 mM Sn(II) in Form von festem SnCl_2 , oder 10 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ hinzugefügt. Aus der Literatur ist bekannt, dass Tc(IV) unter ähnlichen Bedingungen in Lösung stabilisiert wird.^[16,23,35,64] Daher wurde angenommen, dass selbiges auch für Re(IV) zutrifft.

Über einen Zeitraum von zwei Wochen hinweg wurden die Proben in einem Ar-Handschuhkasten equilibriert und die pH_m - sowie E_h -Werte gemessen. Nach dem Erreichen stabiler pH- und E_h -Werte wurde den Proben für die Experimente aus Untersättigungsbedingungen etwa 3 - 4 mg $\text{ReO}_2(\text{s})$ Festphase in einem Zinsser Probengefäß hinzugefügt. Die Re(IV)-Festphase wurde zuvor dreimal mit je 1 mL der jeweiligen Hintergrundlösung gewaschen. Das NaReO_4 für die Übersättigungsexperimente wurde direkt als Feststoff in 15 mL der jeweiligen Hintergrundlösungen gegeben. Die Rheniumkonzentration in Lösung, die pH_m -Werte sowie die E_h -Werte wurden über einen Zeitraum von bis zu 352 Tagen in regelmäßigen Abständen gemessen. Die Rheniumkonzentrationen in Lösung wurde für die Proben ausgehend von Untersättigungsbedingungen $[\text{Re}] < 10^{-4}$ M mittels ICP-MS bestimmt. Hingegen erfolgte für die meisten der Übersättigungsproben $[\text{Re}] \geq 10^{-4}$ M angesichts deutlich höherer Konzentrationen in Lösung die Bestimmung der Re-Konzentration mit Hilfe von ICP-OES.

Für die Messung der Proben wurden jeweils 500 μL der Flüssigphase, nach Ultrafiltration durch einen 10 kD-Filter (OmegaTM, Nanosep[®], Pall Life Science) mit 2% HNO_3 verdünnt. Aliquote der Lösungen wurden im Anschluss an den jeweiligen Spektrometern gemessen.

6.2.4. Charakterisierung der Rheniumfestphasen

6.2.4.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Nach Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen in Lösung wurden die Festphasen der Untersättigungsversuche mit Sn(II) als Redoxpuffer für die Bedingungen $\text{pH}_m = 1,0, 6,2, 10,5, 11,4$ und $12,8$ analysiert.

Die gebildeten Festphasen der Übersättigungsreihe wurden, unter Anwesenheit von Sn(II) als Reduktionsmittel in Lösung, für die Proben mit $\text{pH}_m = 3,4, 9,5, 11,5, 12,8$ sowie, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel für die Probe mit $\text{pH}_m = 12,8$, untersucht.

Vor der Messung wurden jeweils etwa 2 mg der Re-Festphase fünfmal mit je 1 mL Ethanol gewaschen, um die natriumchloridhaltige Hintergrundlösung zu entfernen. Im letzten Schritt wurde die jeweilige Festphase in 30 μL Ethanol suspendiert und auf einen verschließbaren XRD-Probenträger (Bruker) aufgetragen. Nach vollständiger Abdampfung des Lösungsmittels wurde die Probe verschlossen und außerhalb des Handschuhkastens an einem Röntgendiffraktometer (AXS D8 Advance, Bruker) gemessen. Die Bestimmung erfolgte in Messwinkeln von $2\theta = 5 - 85^\circ$ und einer Schrittweite von $0,02 - 0,04^\circ$ mit einer Messdauer von einer Sekunde pro Schritt. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit Pulverdiffraktogrammen aus der JCPDS-ICDD Datenbank verglichen.^[47]

6.3. Ergebnisse und Diskussion von Redox- und Löslichkeitsexperimenten mit Rhenium in NaCl-Lösungen

6.3.1. Ergebnisse der Redoxuntersuchungen

In Abbildung 34 ist das mit Hilfe der in der Tabelle 16 aufgelisteten thermodynamischen Daten berechnete Pourbaix-Diagramm, für Rhenium im pH-Bereich von $0 \leq \text{pH}_m \leq 14$ und $-15 \leq \text{pe} \leq 15$ und einer Gesamtrheniumkonzentration von $[\text{Re}]_{\text{ges}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, dargestellt. Die thermodynamischen Daten wurden aus den publizierten Löslichkeitsdaten und Pourbaix-Diagrammen von Kim *et al.* extrahiert.^[121] Neben der Grenzlinie für das Redoxpaar Re(IV)/Re(VII), dargestellt als dunkelgrüne Linie, ist die Grenzlinie, berechnet nur für die wässrigen Re-Spezies, als gestrichelte, dunkelgrüne Linie ebenfalls eingefügt. Die einzelnen Linien wurden mit der Computersoftware Spana (Chemical Equilibrium Diagramm) berechnet.^[125] In der Abbildung sind sowohl die gemessenen $\text{pe} + \text{pH}_m$ Daten der Untersättigungsproben (rote Symbole) als auch der Übersättigungsproben (blaue Symbole) in Anwesenheit von Sn(II) oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ abgebildet.

Die gemessenen $\text{pH}_m + \text{pe}$ -Werte liegen zu Beginn des Experiments deutlich unter der Grenzlinie für das Re(IV)/Re(VII) Redoxpaar. Im Verlauf der Versuche ($t \leq 352$ Tage) ist ein leichter Anstieg des pe -Wertes insbesondere in den mit Sn(II) gepufferten Proben zu erkennen. Dennoch befinden sich alle erhaltenen Datenpunkte stets unterhalb der Grenzlinie des Redoxpaares, was darauf hindeutet, dass während des gesamten Versuchszeitraums die

zugewetzten Reduktionsmittel (Sn(II) und Na₂S₂O₄) für ausreichend reduzierende Bedingungen gesorgt haben. Die ermittelten E_h -Werte in diesem Experiment in Anwesenheit der Reduktionsmittel Sn(II) und Na₂S₂O₄ sind vergleichbar mit den Experimenten mit dem Rhenium Analogon Technetium, bei denen ähnlich reduzierenden Bedingungen publiziert wurden.^[16,35]

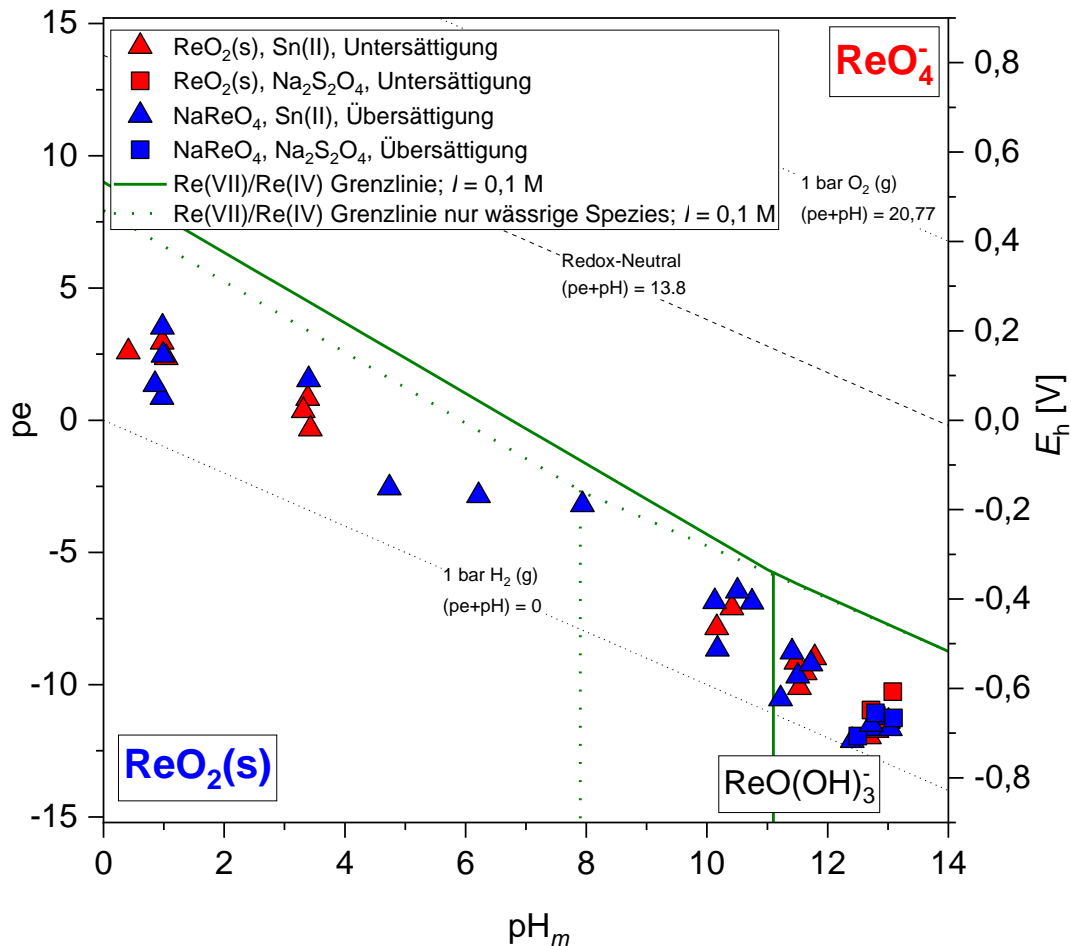


Abbildung 34: Gemessene ($pH_m + pe$)-Werte in NaCl-Lösungen mit einer Ionenstärke von $I = 0,1 M$ aufgetragen in einem Pourbaix-Diagramm. Die dunkelgrüne, durchgezogene Linie stellt die Grenzlinie des Re(IV)/Re(VII) Redoxpaares dar und wurde für $I = 0,1 M$ berechnet. Bei sehr hohen und sehr niedrigen pH-Werten wird die Ionenstärke leicht überschritten.

Wie sich anhand des Pourbaix-Diagramms erkennen lässt, sollte sowohl für die Proben aus der Über- als auch der Untersättigung, das zugegebene Rhenium in seiner reduzierten Form als Re(IV) vorliegen. Für alle Proben mit einem pH-Wert kleiner $pH_m \approx 12$ sagen die thermodynamischen Daten die Stabilisierung bzw. Bildung von ReO₂(s) voraus. Des Weiteren wird die Bildung anionischer ReO(OH)₃⁻-Komplexe in Lösungen mit pH-Werten höher $pH_m \approx 8$ und eine daraus resultierende Erhöhung der Löslichkeit sowie eine komplette Auflösung der

Festphase vorhergesagt. In den Proben mit sehr alkalischen Werten $\text{pH}_m \approx 12$ und 12,8 wird daher die Bildung von $\text{ReO}(\text{OH})_3^-$ -Komplexen als dominierende Re-spezies in Lösung angenommen.

6.3.2. Löslichkeitsverhalten von Rhenium

In den nächsten beiden Unterkapiteln ist das Löslichkeitsverhalten von Rhenium in den untersuchten Proben ausgehend von Untersättigungs- sowie Übersättigungsbedingungen beschrieben.

6.3.2.1. Löslichkeit von $\text{ReO}_2(\text{s})$ in reduzierenden NaCl-Lösungen

In Abbildung 35 sind die experimentell ermittelten Löslichkeitsdaten für die Proben in 0,1 M NaCl-Lösungen ausgehend von Untersättigungsbedingungen (Zugabe einer Re(IV)-Festphase) dargestellt. Die gezeigten Daten wurden über einen Zeitraum von bis zu 352 Tagen erhalten. Neben den in dieser Arbeit ermittelten Daten sind für Vergleichszwecke ebenfalls die Löslichkeitsdaten von Kim *et al.* für $\text{ReO}_2(\text{s})$ sowie die in analogen Lösungen durchgeführten Löslichkeitsexperimente mit Tc(IV) dargestellt.^[16,121] Die jeweiligen farbigen Löslichkeitskurven wurden mit Hilfe des Computerprogramms Spana und den thermodynamischen Daten in Tabelle 16 berechnet.^[125] Im Unterschied zu dem Löslichkeitsverhalten von Tc (siehe graue Kurve in Abbildung 35) ist bei den Proben mit Re eine vom pH unabhängige Löslichkeit für den untersuchten pH-Bereich von $1 \leq \text{pH}_m \leq 10$ zu beobachten. Diese Beobachtung stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Kim *et al.* überein, die für das unabhängige Löslichkeitsverhalten folgende Löslichkeitsreaktion postuliert haben:
$$\text{ReO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{ReO}(\text{OH})_2(\text{aq}).$$
^[121]

Die Bildung einer kationischen Hydrolysespezies und ein Anstieg der Löslichkeit im sauren pH-Bereich, in Analogie zu $\text{Tc}_3\text{O}_5^{2+}$ in vergleichbaren NaCl-Lösungen wie sie von Yalçıntaş *et al.* berichtet wurde, konnte für Re nicht bestätigt werden. Es gilt jedoch anzumerken, dass der Anstieg der Tc-Löslichkeit vor allem in Lösungen mit höheren Ionenstärken von 3 bzw. 5 M NaCl beschrieben wurde.^[16] Die Bildung analoger kationischer Re-Spezies, in Lösungen mit höherer NaCl-Konzentration oder noch niedrigeren pH-Werten, kann anhand der vorliegenden Datenlage nicht ausgeschlossen werden. Ein deutlicher Anstieg der Löslichkeit wurde erst für den alkalischen bis stark alkalischen pH-Bereich ($\text{pH}_m \geq 10$) beobachtet. Trotz der leichten Streuung der Datenpunkte konnte das Löslichkeitsverhalten durch eine Gerade mit Steigung +1

(log [Re] gegen pH_m) beschrieben werden. Dies deutet darauf hin, dass in der zugrunde liegenden Gleichgewichtsreaktion ein Proton beteiligt ist.

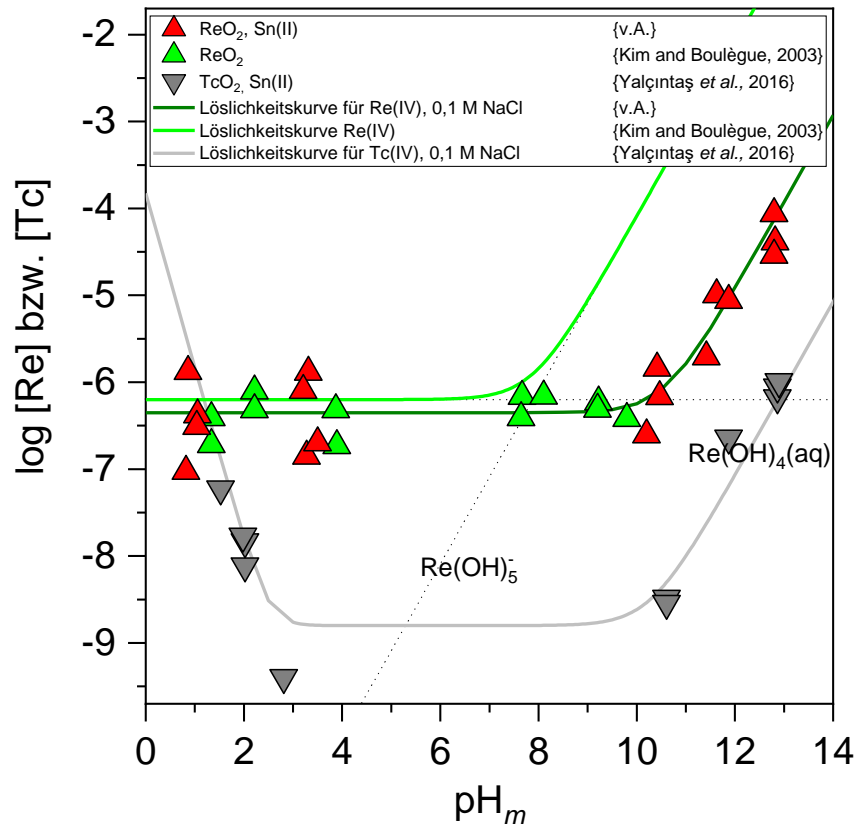


Abbildung 35: Gemessene Löslichkeitsdaten von Re ausgehend von $\text{ReO}_2(s)$ als zugesetzte Ausgangsfestphase) in mit Sn(II) gepufferten 0,1 M NaCl-Lösungen. Die Datenpunkte wurden über einen Zeitraum von bis zu 352 Tagen erhalten. Die hellgrüne Löslichkeitskurve wurde ausgehend von den entnommenen Löslichkeitsdaten aus Kim und Boulègue, mit Hilfe des Computerprogramms Spana berechnet.^[121,125] Die dunkelgrüne Kurve stellt die, anhand der ermittelten Daten, in dieser Arbeit berechnete Löslichkeitskurve dar. Die Löslichkeitskurve sowie die Datenpunkte für Technetium sind aus Yalçintaş et al. entnommen.^[16]

Obwohl die Löslichkeit für Re(IV) im stark alkalischen Bereich um den Faktor 1,5 höher als die von Tc(IV) liegt, ist die pH-Abhängigkeit des Löslichkeitsverhaltens der beiden Elemente dennoch vergleichbar.

6.3.2.2. Löslichkeitsverhalten in NaReO_4 -Lösungen

In Abbildung 36 sind die über einen Zeitraum von 352 Tagen erhobenen Löslichkeitsdaten mit Sn(II) oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel abgebildet. Neben den Daten aus der Übersättigung

ist die Löslichkeitskurve (hellgrüne Linie), berechnet mit dem Computerprogramm Spana auf der Basis der Daten von Kim *et al.*, sowie die für diese Arbeit berechnete Löslichkeitskurve (dunkelgrüne Kurve), dargestellt.^[121,125] Anhand der Ergebnisse aus den Redoxexperimenten war zu erwarten, dass die gemessenen Rheniumkonzentrationen im Verlauf des Experiments abnehmen. Die thermodynamischen Daten sagen zudem für die Proben im untersuchten (pe + pH)-Bereich die Bildung von $\text{ReO}_2(\text{s})$ voraus. Eine signifikante Erniedrigung der Löslichkeit wurde jedoch, wie der Abbildung 36 zu entnehmen ist, nicht beobachtet.

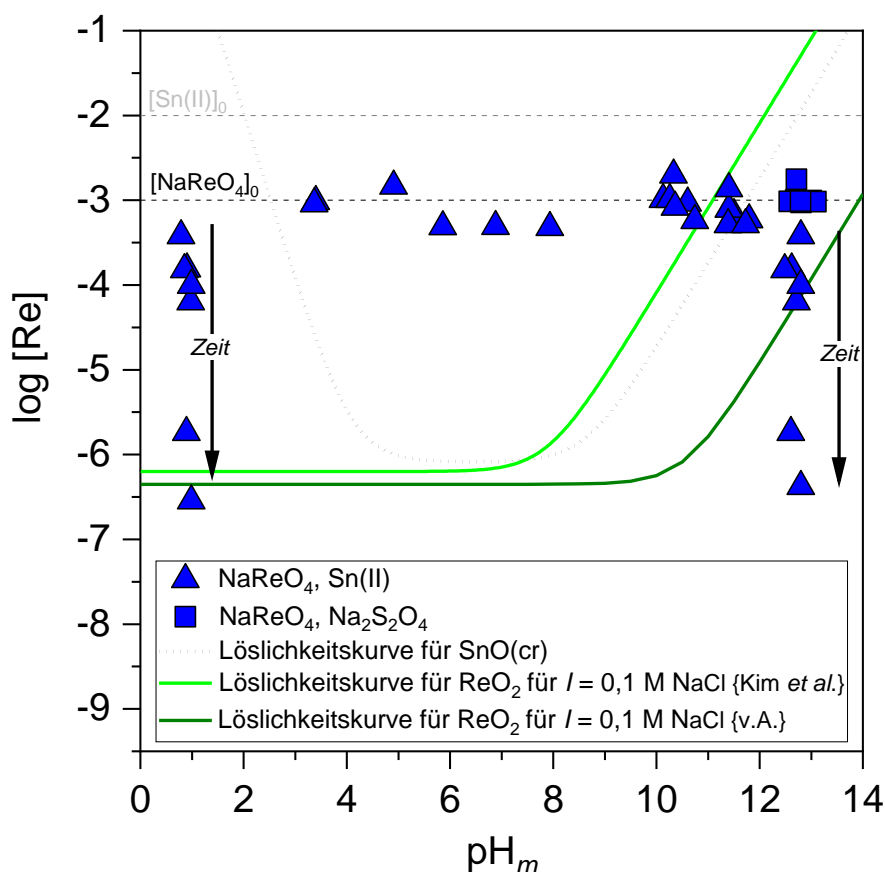


Abbildung 36: Gemessene Löslichkeitsdaten von Re ausgehend von $[\text{NaReO}_4]_0 = 1 \text{ mM}$ in mit Sn(II) oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ gepufferten 0,1 M NaCl-Lösungen. Die Datenpunkte wurden über einen Zeitraum von bis zu 352 Tagen erhalten. Die hellgrüne Löslichkeitskurve wurde ausgehend von den Daten aus Kim und Boulègue, mit Hilfe der Software Spana berechnet. Die dunkelgrüne Kurve stellt die in dieser Arbeit berechnete Löslichkeitskurve dar, während die gepunktete graue Linie die Löslichkeit von $\text{SnO}(\text{s})$ wiedergibt. Die Anfangskonzentrationen an Sn(II) sowie Re(VII) sind durch die gestrichelten Linien in grau bzw. schwarz gekennzeichnet.

Auch die Bildung eines weiteren Bodenkörpers in den Proben mit $\text{pH}_m = 3,4$ bis $11,7$ wurde nicht beobachtet. Die festen Sn-Spezies in den Proben mit Sn(II) als Reduktionsmittel sind hier

nicht relevant. Das zugesetzte NaReO_4 ging wie erwartet vollständig in Lösung über und blieb über den gesamten Messzeitraum von 352 Tagen hinweg stabil gelöst. Im Gegensatz dazu wurde in den Proben mit dem niedrigsten sowie höchsten untersuchten pH-Wert ($\text{pH} \approx 1$ bzw. 12,8) eine deutliche Abnahme der gemessenen Rheniumkonzentration in Lösung nach 307 Tagen, sowie die Bildung einer Re-Festphase beobachtet. Dies ist ein Hinweis auf die Reduktion des zugegebenen Re(VII) zu Re(IV) und die anschließende Bildung von $\text{ReO}_2(\text{s})$ in diesen beiden Proben.

Der Unterschied zwischen der beobachteten und anhand der thermodynamischen Daten erwarteten Löslichkeit, hängt häufig von der Anzahl der Elektronenübertragungsschritte bei der Reduktion ab. Die Reaktionen bei denen mehrere Elektronen übertragen werden müssen, wie im vorliegenden Fall Re(VII) zu Re(IV), zeichnen sich deshalb häufig durch sehr langsame Reduktionskinetiken aus. Die unterschiedlichen Reduktionskinetiken für Re(VII) im untersuchten pH-Bereich hängen möglicherweise mit der Verfügbarkeit des Reduktionsmittels in Lösung (Sn(II)) zusammen. Die Löslichkeit von Sn(II) ist, durch die Ausfällung des schwach löslichen $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$ im pH-Bereich von $\text{pH} \approx 4$ bis 10 limitiert. Im stark sauren sowie stark alkalischen Bereich werden hingegen vornehmlich lösliche Sn^{2+} und SnOH^+ bzw. $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ Spezies gebildet (siehe graue gestrichelte Linie in Abbildung 36). Dies bedingt eine deutlich höhere Konzentration an Sn(II) in Lösung, wodurch potentiell eine schnellere Reduktion stattfinden kann. Die höhere Konzentration an gelöstem Reduktionsmittel könnte das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten in den Proben mit sehr hohen bzw. sehr niedrigen pH-Werten erklären. Weshalb die Löslichkeit in der Probe mit $\text{pH} = 12,8$ jedoch unter der thermodynamisch berechneten Löslichkeit liegt, kann auf Grundlage der thermodynamischen Berechnungen der $\text{ReO}_2(\text{s})$ Löslichkeit nicht einwandfrei geklärt werden. Zur Klärung dieser Frage sind zusätzliche Erkenntnisse aus der Untersuchung der Festphase (siehe Kapitel 6.3.3.1) nötig.

In vorausgegangenen Experimenten von Khan *et al.*, die die Reduktion von Re(VII) unter aeroben Bedingungen untersuchten, wurde hingegen eine schnelle Reduktion von Re(VII) durch Sn(II) beobachtet. Die Autoren berichteten von einer Abnahme der Re-Konzentration um 60% innerhalb eines Tages im Vergleich zur Ausgangskonzentration.^[126] Die schnelle Reduktion ging einher mit der Inkorporation von Re(IV) in die Kristallstruktur des gebildeten $\text{SnO}_2(\text{s})$, welche auf Grund der sehr ähnlichen Ionenradien der beiden Metalle ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0,69 \text{ \AA}$) bzw. ($r_{\text{Re}^{4+}} = 0,63 \text{ \AA}$) möglich war.^[119] Die Reduktion von Re war jedoch wegen des äquimolaren Zusatzes von Sn (Re:Sn = 1:1) unvollständig. Für eine vollständige

Reduktion wäre ein Verhältnis von 2:3 nötig gewesen. Tatsächlich berichteten Maun und Davidson von einer vollständigen Reduktion von Re(VII) zu Re(IV) erst bei einem Verhältnis Re(VII) zu Sn(II) von über 1:3 (Re:Sn).^[127] Die Ausfällung von SnO₂(s) und Reduktion des Re(VII) zu Re(IV) sowie der zeitgleiche Einbau in die Kristallstruktur von SnO₂(s) unter sauren und alkalischen Übersättigungsbedingungen ist die wahrscheinlichste Erklärung für die in dieser Arbeit gesammelten Beobachtungen. Die im Vergleich zu den Untersättigungsbedingungen unter stark alkalischen Bedingungen gemessenen niedrigeren Re-Konzentrationen können durch den Einbau von Re(IV) in SnO₂(s) anstelle der Ausfällung einer reinen ReO₂(s)-Festphase erklärt werden.

Bei der Reduktion des mit Re(VII) vergleichbaren Tc(VII) zu Tc(IV) in Lösungen mit verschiedenen zugesetzten Reduktionsmitteln wurden ebenfalls langsame Reduktionskinetiken (von bis zu 400 Tagen) berichtet.^[16] Allerdings wurde in Lösungen mit Sn(II) als Reduktionsmittel eine vollständige Reduktion von Tc(VII) innerhalb von 130 Tagen, in Proben mit pH_m-Werten von $3 \leq \text{pH}_m \leq 12$, beschrieben.^[35] Lukens *et al.* berichteten in ihren Studien (in Schmelzen von Borosilikatglas) ebenfalls über ein unterschiedliches Reduktionsverhalten von Technetium und Rhenium, wobei Re(VII) deutlich schwerer zu reduzieren war als Tc(VII).^[128] Der von Maset *et al.* durchgeführte Vergleich des Reduktionsverhaltens von Tc(VII) und Re(VII) in Anwesenheit verschiedener organischer Liganden (EDTA, NTA oder ISA) ergab eine vollständige Reduktion von Tc(VII) innerhalb von 10 Tagen, in Lösungen mit pH = 6,2 und einer Sn(II)-Konzentrationen von $[\text{Sn(II)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ bzw. 10 mM.^[129] Die Ausgangskonzentrationen von Tc und Re betragen in diesem Versuch $[\text{TcO}_4^-]_0 = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ bzw. $[\text{ReO}_4^-]_0 = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ sowie die Ligandenkonzentrationen $[\text{L}]_0 = 1,3 \cdot 10^{-3} - 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.^[129] Das Rhenium verblieb hingegen über den gesamten Versuchszeitraum von 42 Tagen in seiner oxidierten Form.

Sowohl die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse als auch die oben diskutierten Ergebnisse aus der Literatur zeigen, dass sich die beiden Metalle Re und Tc sehr wohl in ihrem Reduktionsverhalten unterscheiden. Die Ergebnisse spiegeln die Unterschiede in den thermodynamischen Eigenschaften für den Redox-Übergang MO₄⁻ / MO₂(s) entlang der Reihe Re / Tc wider und verdeutlichen, dass bei der Betrachtung von Re als Analogon für Tc in Redoxprozessen Achtsamkeit geboten ist. Analysen zum chemischen Verhalten von Tc sollten möglichst mit Tc durchgeführt werden.

6.3.3. Festphasencharakterisierung von Rhenium

Um die Festphase, insbesondere in den Proben, bei denen eine deutliche Erniedrigung der Löslichkeit ermittelt wurde, zu charakterisieren und die mögliche Bildung von $\text{ReO}_2(\text{s})$ zu bestätigen, wurden an fast allen untersuchten Proben XRD-Messungen durchgeführt. Die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 37 für die Proben ausgehend von $\text{ReO}_2(\text{s})$ als zugegebene Festphase und in Abbildung 38 für die Proben mit NaReO_4 als Ausgangssubstanz in Übersättigungsexperimenten dargestellt. Der pH_m -Wert der untersuchten Proben lag zwischen $\text{pH}_m \approx 1$ und 12,7. Fast allen gemessenen Proben wurde als Reduktionsmittel $\text{Sn}(\text{II})$ zugesetzt, mit Ausnahme einer Probe aus den Übersättigungsexperimenten, bei der für Vergleichszwecke $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zugesetzt war.

6.3.3.1. XRD-Messungen der Re-Proben unter Übersättigungsbedingungen

Wie in Abbildung 37 zu erkennen, sind die aufgenommenen Diffraktogramme der Proben bei den pH_m -Werten 3,4, 9,5 und 11,5 deckungsgleich mit dem Diffraktogramm der Ausgangsfestphase. Die scharfen Reflexe bei $2\theta = 18,3, 29,9, 33,3, 37,1, 51,6, 57,4, 62,0$ sowie 62,5 können allesamt $\text{SnO}(\text{cr})$ (PDF Nr. 72–1012) zugeordnet werden. Die Intensität der Reflexe verringert sich mit zunehmendem pH-Wert, da die Löslichkeit von $\text{Sn}(\text{II})$ in diesem pH-Bereich erhöht und die lösliche $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ Spezies gebildet wird. Folglich wurden in der Probe mit $\text{pH}_m = 12,7$ keine Reflexe von $\text{SnO}(\text{cr})$ beobachtet. Die Ergebnisse der XRD Untersuchungen bestätigen somit, dass im Versuchszeitraum keine Umwandlung der Ausgangsfestphase $\text{ReO}_2(\text{s})$ stattgefunden hat.

Bei der Aufnahme der Röntgendiffraktogramme für die Übersättigungsexperimente wurden neben den Proben mit $\text{Sn}(\text{II})$ auch eine Probe mit Natriumdithionit als Reduktionsmittel zum Vergleich gemessen (siehe oberstes Diffraktogramm in Abbildung 37). Auch in dieser Probe wurde keine Umwandlung der Ausgangsfestphase $\text{ReO}_2(\text{s})$ beobachtet.

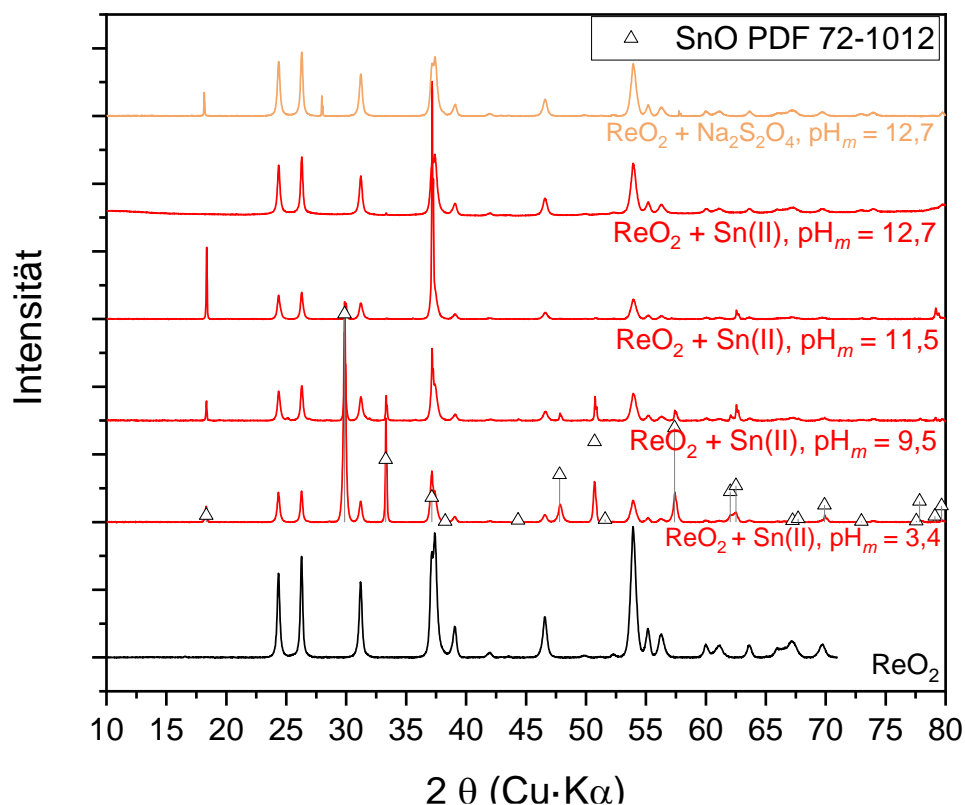


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramme der Proben aus den Untersättigungsexperimenten. Das schwarze Diffraktogramm stellt die Messung der ReO₂(s)-Ausgangssubstanz vor Zugabe in die Proben dar. Die verwendeten Symbole entsprechen den einzelnen Reflexen von SnO(cr), welches im leicht sauren bis alkalischen Bereich aus SnCl₂ gebildet wird und trotz Waschens der Festphasen nicht entfernt werden konnte.

6.3.3.2. XRD-Messungen der Re-Proben unter Übersättigungsbedingungen

Bei den Löslichkeitsexperimenten (siehe Kapitel 6.3.2.2) wurde in den Proben mit pH_m = 6,2, 10,4 und 11,4 keine bzw. nur eine sehr geringe Abnahme der Rheniumkonzentration beobachtet. Dies spiegeln die Ergebnisse der XRD Untersuchung wider (siehe Abbildung 38).

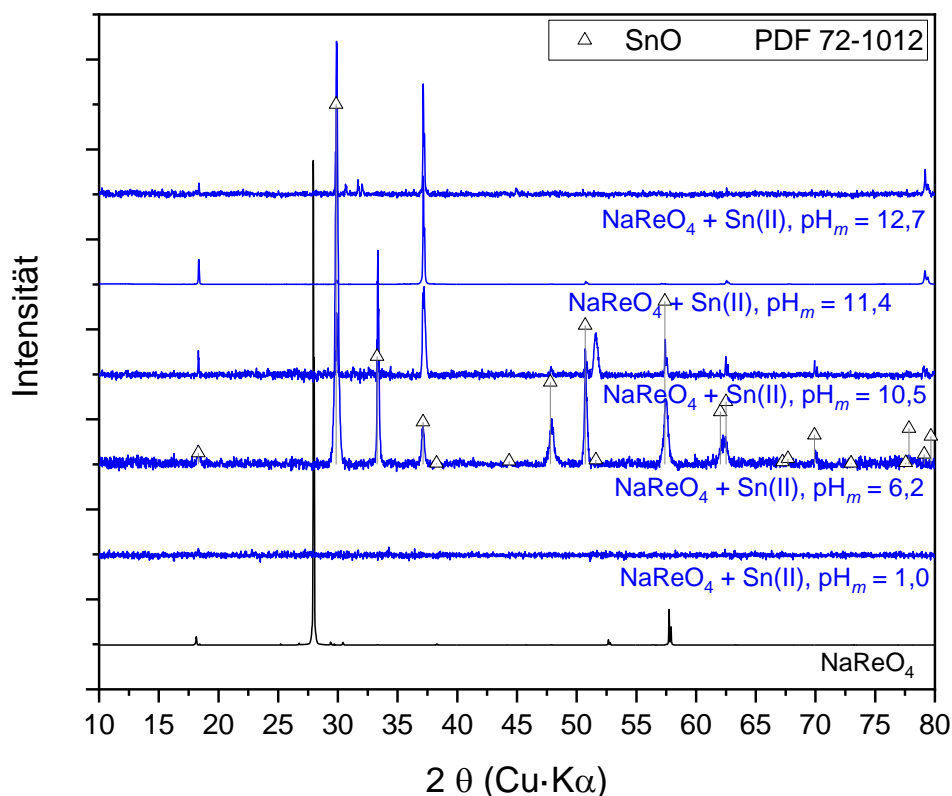


Abbildung 38: Röntgendiffraktogramme der Proben aus den Übersättigungsexperimenten. Das schwarze Diffraktogramm stellt die Messung der Ausgangssubstanz (NaReO₄) vor Zugabe in die Proben dar. Die verwendeten Symbole (Dreiecke) repräsentieren die einzelnen Reflexe von SnO(cr) (PDF 72-1012).

Die Diffraktogramme im leicht sauren bis alkalischen Bereich weisen nur die erwarteten Reflexe für die Sn(II) Phase auf. Während in der Probe mit pH_m = 12,7 noch schwache Reflexe bei $2\theta = 29,9$ und $37,1$ auf das Vorhandensein von SnO(cr) hindeuten, konnten in der Probe mit pH_m = 1 keine Reflexe der Sn(II) Phase mehr detektiert werden. Bei sehr hohen sowie sehr niedrigen pH-Werten geht Sn(II), auf Grund seines amphoteren Charakters, in Lösung und bildet nur im pH-Bereich von 3 -12 eine Festphase aus. Die Bildung einer ReO₂(cr) Festphase konnte in keiner der untersuchten Proben beobachtet werden.

Im Gegensatz zu den in der vorliegenden Arbeit diskutierten XRD Untersuchungen, beobachteten Khan *et al.* unter ähnlichen Versuchsbedingungen (pH = 1,4; Reduktion von Re(VII) mit äquimolaren Mengen Sn(II)) die Reduktion von Re(VII) und Inkorporation in die gebildete Sn(IV) Festphase.^[126] Die Autoren identifizierten die gebildete Festphase als Kassiterit (SnO₂(cr)) anhand ihres identischen Röntgendiffraktogramms. In ihrem Versuch wuschen Khan *et al.* die frisch gefällte Sn(Re)O₂(s) Festphase zweimal und trockneten diese anschließend bei 50°C. Es wird angenommen, dass dieser Trocknungsschritt bei erhöhter

Temperatur Auswirkungen auf die Kristallinität der Festphase hat, wodurch die Bildung dieser Festphase in dieser Arbeit nicht beobachtet werden konnte. Die Bildung und gemeinsame Ausfällung einer $\text{Sn(Re)O}_2(\text{s})$ Festphase könnte eine mögliche Erklärung für die niedrige Konzentration an Rhenium in der Lösung mit $\text{pH}_m \geq 12,7$ sein, welche sogar geringer als die Konzentration an Rhenium in den Untersättigungsexperimenten ist.

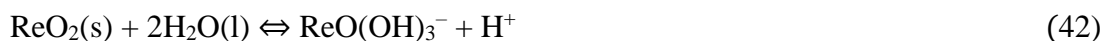
6.3.4. Thermodynamische Modellierung der Löslichkeit von Re(IV)

Anhand der Charakterisierung der Festphase konnte gezeigt werden, dass für die Experimente ausgehend von Untersättigungsbedingungen $\text{ReO}_2(\text{s})$ die dominierende Festphase in Lösung darstellt. Diese Erkenntnis ermöglichte eine erste Modellierung des Löslichkeitsverhaltens von Re(IV) anhand der gewonnenen Löslichkeitsdaten. Erste Stabilitätskonstanten konnten ermittelt und mit denen in der Literatur vorhandenen verglichen werden.

Die Unterteilung der Löslichkeitsdaten in zwei unabhängige Bereiche

- i) pH-unabhängiger Bereich mit $\text{pH} \approx 1$ bis $\text{pH} \approx 10$ mit Steigung 0 ($\log [\text{Re}]$ gegen pH_m)
- ii) pH-abhängiger Bereich ab $\text{pH} \approx 10$ mit Steigung +1 ($\log [\text{Re}]$ gegen pH_m)

ermöglicht die Definition der folgenden Gleichgewichtsreaktionen für diese pH-Bereiche:



Für diese beiden Gleichungen lassen sich die konditionalen Stabilitätskonstanten ($\log *K'_{s,(1,x)}$, $x = 2-3$ und $I = 0,1 \text{ M NaCl}$) sowie die Stabilitätskonstante für Lösungen mit $I = 0$ ($\log *K^\circ_{s,(1,x)}$) wie folgt ableiten:

$$\log *K'_{s,(1,2)} = \log [\text{ReO}(\text{OH})_2(\text{aq})] \quad (43)$$

$$\log *K^\circ_{s,(1,2)} = \log *K'_{s,(1,2)} - \log a_w \quad (44)$$

und

$$\log *K'_{s,(1,3)} = \log [\text{ReO}(\text{OH})_3^-] + \log [\text{H}^+] \quad (45)$$

$$\log *K^\circ_{s,(1,3)} = \log *K'_{s,(1,3)} + \log \gamma_{\text{ReO}(\text{OH})_3^-} + \log \gamma_{\text{H}^+} - 2 \log a_w \quad (46)$$

Die konditionalen Stabilitätskonstanten $\log {}^*K'_{s,(1,2)} = -(6,3 \pm 0,5)$ und

$\log {}^*K'_{s,(1,3)} = -(16,9 \pm 0,4)$ wurden durch die Minimierung der Summe der Differenzen der ermittelten Rheniumkonzentrationen ($[\text{Re}]_{\text{exp}}$) und berechneten Rheniumkonzentrationen ($[\text{Re}]_{\text{ber}}$) erhalten. Um ausschließlich positive Werte zu erhalten, wurde die Wurzel aus dem Quadrat der Summen der Differenzen verwendet.

$$\Sigma((\log [\text{Re}]_{\text{exp}} - \log [\text{Re}]_{\text{ber}})^2)^{0,5} \quad (47)$$

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten $\log \gamma_{\text{Re}(\text{OH})_3^-}$ und $\log \gamma_{\text{H}^+}$ nach SIT wurde angenommen, dass die Interaktionskoeffizienten von Re und Tc die gleiche Werte haben ($\alpha(\text{ReO}(\text{OH})_3^-, \text{Na}^+) = \alpha(\text{TcO}(\text{OH})_3^-, \text{Na}^+) = -(0,08 \pm 0,04) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Daraus und mit Hilfe der Interaktionskoeffizienten für H^+ ($\alpha(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = (0,12 \pm 0,01) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) sowie der Aktivität des Wassers in 0,1 M NaCl Lösung ($\log a_w(0,1 \text{ M NaCl}) = 0,0015$) konnten die Stabilitätskonstanten $\log {}^*K^\circ_{s,(1,2)} = -(6,3 \pm 0,5)$ und $\log {}^*K^\circ_{s,(1,3)} = -(17,1 \pm 0,4)$ berechnet werden.^[12] Diese Stabilitätskonstanten beruhen auf der Annahme, dass die Festphase $\text{ReO}_2(\text{s})$ ohne Kristallwasser gebildet wird. Dies wurde jedoch nicht experimentell bewiesen. In Lösungen mit sehr geringen Ionenstärken, wie beispielsweise die in dieser Arbeit untersuchte 0,1 M NaCl Lösung, spielt der Einfluss der Aktivität des Wassers $\log a_w$ allerdings kaum eine Rolle bei der Berechnung von ${}^*K^\circ_{s,(1,2)}$ und ${}^*K^\circ_{s,(1,3)}$. Hingegen könnte für Lösungen mit hohen Ionenstärken (5 M NaCl) die Anzahl der Kristallwassermoleküle einen größeren Einfluss auf die Berechnung haben.

Durch die Kombination der beiden Reaktionsgleichungen (41) und (42) lassen sich Rückschlüsse auf die Thermodynamik der Hydrolysereaktion von $\text{Re}(\text{IV})$ ziehen.



Die zugehörige Stabilitätskonstante lässt sich mit Hilfe von $\log {}^*K^\circ_{(1,3)} = \log {}^*K^\circ_{s,(1,3)} - \log {}^*K^\circ_{s,(1,2)}$ als $\log {}^*K^\circ_{(1,3)} = -(10,8 \pm 0,6)$ ermitteln.

Eine Übersicht der in dieser Arbeit erhaltenen Stabilitätskonstanten ist, neben den literaturbekannten, thermodynamischen Daten für $\text{Re}(\text{IV})$ sowie dem Analogen $\text{Tc}(\text{IV})$, in Tabelle 16 zu finden.

Tabelle 16: Übersicht der in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeits- und Hydrolysekonstanten für Re(IV). Zum Vergleich sind weitere, literaturbekannte Konstanten für Re(IV) sowie für Tc(IV) aufgeführt.

Reaktionsgleichung	$\log K^\circ$ (Re)	$\log K^\circ$ (Tc)	Quelle
	-(6,3 ± 0,3)		v.A.
	-6,2 ⁱ		Kim, Boulègue ^[121]
$\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + (1-x)\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{MO}(\text{OH})_2(\text{aq})$		-(8,80 ± 0,50)	Yalçintaş <i>et al.</i> ^[16]
		-(7,66 ± 1,22) ⁱⁱ	Grenthe <i>et al.</i> ^[12]
		-(8,72 ± 0,40) ⁱⁱⁱ	Grenthe <i>et al.</i> ^[12]
$2\text{MO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{M}_2\text{O}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-	(12,99 ± 0,41)	Grenthe <i>et al.</i> ^[12]
$3\text{MO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{M}_3\text{O}_5^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-	(21,81 ± 1,5)	Yalçintaş <i>et al.</i> ^[16]
$\text{MO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{MO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	-(10,7 ± 0,3)		v.A.
	-8 ⁱ		Kim, Boulègue ^[121]
		-(10,47 ± 0,06)	Yalçintaş <i>et al.</i> ^[16]
		-(10,92 ± 0,17)	Grenthe <i>et al.</i> ^[12]
			Kim, Boulègue ^[121]
	29,94 ^{iv}		/Puigdomènech <i>et al.</i> ^[125]
$\text{MO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \Leftrightarrow \text{MO}_2(\text{s/am}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$		(37,83 ± 0,61)	Grenthe <i>et al.</i> ^[12]

- i.* Die Stabilitätskonstante wird in Kim, Boulègue nicht explizit erwähnt.^[121] Die hier gezeigten Werte wurden anhand der Daten aus dem Pourbaix-Diagramm (Abbildung 6) von Kim *et al.* berechnet.^[121]
- ii.* Löslichkeitskonstante für TcO₂(am, hyd, fresh), berechnet mit Löslichkeitsdaten für einen Zeitraum von < 24 Tagen.
- iii.* Löslichkeitskonstante für TcO₂(am, hyd, fresh), berechnet mit Löslichkeitsdaten für einen Zeitraum von ≥ 24 Tagen.
- iv.* Aus der Software Spana entnommene Gleichgewichtskonstante, welche auf den Daten von Kim *et al.* basiert.^[121,125]

Die aus den Löslichkeitsdaten erhaltene Stabilitätskonstante $\log *K^{\circ}_{s,(1,2)}$ stimmt mit den Löslichkeitsdaten von Kim *et al.* gut überein.^[121] Daneben wurde eine in den Grenzen des Fehlerbereichs liegende Übereinstimmung des hier ermittelten Wertes für $*K^{\circ}_{s,(1,2)}$ bei einer Temperatur von 22°C mit dem, nach der temperaturabhängigen Gleichung ($T = 100\text{-}200^{\circ}\text{C}$) berechneten Stabilitätskonstante von Xiong *et al.*, gefunden.^[130] Des Weiteren liegt die ermittelte Stabilitätskonstante für Re(IV) ($\log *K^{\circ}_{s,(1,2)}$) im Rahmen des sehr großen Fehlerbereichs, in der Größenordnung des Wertes für Tc(IV).

Hingegen ist die Hydrolysekonstante ($\log *K^{\circ}_{(1,3)}$) um fast drei Zehnerpotenzen größer als die anhand der Daten von Kim *et al.* berechneten Konstanten. Wie bereits in Kapitel 6.3.2.1. erwähnt, ist die Datenlage (Löslichkeitsdaten nur bis $\text{pH} < 10$) von Kim *et al.* unzureichend für eine genaue Bestimmung der Hydrolysekonstante ($\log *K^{\circ}_{(1,3)}$). Die in dieser Arbeit ermittelte $\log *K^{\circ}_{(1,3)}$ für Re repräsentiert zum einen die experimentellen Löslichkeitsdaten sehr gut und stimmt zudem mit der experimentell ermittelten Hydrolysekonstanten für das analoge Tc System hervorragend überein.

Diese Beobachtung unterstützt die Ähnlichkeiten der wässrigen Chemie von Re(IV) und Tc(IV) in Lösungen. Jedoch konnte ein größerer Unterschied des Löslichkeitsverhaltens im sauren pH-Bereich beobachtet werden. Anders als Technetium bilden sich unter den untersuchten Bedingungen in Lösungen mit Re keine kationischen Hydrolysespezies aus. Mögliche Erklärungen für diese scheinbaren Unstimmigkeiten wurden bereits in Kapitel 6.3.2. erörtert.

VII. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beinhaltet vier unabhängige Studien zum Verhalten von ^{99}Tc und Re in aquatischen verdünnten bis konzentrierten Elektrolytlösungen, deren Anwendung im Zusammenhang mit der nuklearen Entsorgung potentiell von Bedeutung sind. Die Hauptergebnisse werden nachfolgend jeweils einzeln kurz zusammengefasst und bewertet.

7.1. Verhalten von Tc(IV) in sulfathaltigen verdünnten bis konzentrierten Lösungen

Für Na_2SO_4 - und gemischte NaCl - Na_2SO_4 -Lösungen wurden die Korrekturfaktoren (A_m -Werte) quantifiziert, die für die Bestimmung der pH_m -Werte aus den experimentell gemessenen pH -Werten erforderlich sind. Im Gegensatz zu denen in der Literatur bereits publizierten 1:1- und 1:2 Salzen (bspw. Chlorid oder Nitrat), sind die in dieser Arbeit ermittelten A_m -Werte für sulfathaltige Systeme deutlich niedriger und zeigen ein nichtlineares Verhalten mit steigender Salzkonzentration. Diese Beobachtung steht ebenso im Einklang mit dem Verhalten von γ_{H^+} bei steigenden Sulfatkonzentrationen.

Die durchgeführten Redoxmessungen in den sulfathaltigen Lösungen mit Tc stimmen sehr gut mit den Daten von Yalçıntaş *et al.* überein, die das Verhalten von Technetium in mit Sn(II) und Fe(0) gepufferten Chlorid-Systemen untersuchten. Anhand der experimentell gemessenen Werte und der thermodynamischen Berechnungen in Form von Pourbaix-Diagrammen lässt sich schließen, dass im untersuchten Sulfat-System Tc(IV) die dominierende Spezies darstellt. Die Charakterisierung der Festphase mittels XAFS und XRD spricht ebenfalls für das Vorhandensein eines amorphen wasserhaltigen Tc(IV)-Oxids in den untersuchten Löslichkeitsproben.

Die in sulfathaltigen Systemen gesammelten Löslichkeitsdaten stimmen im Allgemeinen gut mit früheren Löslichkeitsstudien überein, die in sulfatfreien NaCl -, MgCl_2 - und CaCl_2 -Lösungen mit gleicher Ionenstärke durchgeführt wurden. Dies spricht dafür, dass Sulfat keinen, oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Löslichkeit von Tc(IV) besitzt und dass $\text{TcO}_2(\text{am, hyd})$ die löslichkeitskontrollierende Festphase im untersuchten System ist.

Dieser Teil der Arbeit vermittelt ein grundlegendes Verständnis der aquatischen Chemie von Tc(IV) in reduzierenden, verdünnten bis konzentrierten sulfathaltigen Salzsystemen. Die erzielten Ergebnisse stellen einen belastbaren experimentellen Nachweis für den begrenzten

Einfluss von Sulfat auf die Löslichkeit von Tc(IV) dar. Dies gilt für verdünnte Lösungen, wie sie in Endlagern mit Granit oder Ton als Wirtsgestein zu erwarten sind und auch bei mittleren Ionenstärken, aber auch für sehr konzentrierte NaCl- und MgCl₂-Laugen mit relativ hohen Sulfatkonzentrationen, wie sie in Endlagern auf Salzbasis in Betracht kommen können.

7.2. Verhalten von Tc(IV) und Tc(VII) in verdünnten und konzentrierten Sulfidlösungen

Neben den Untersuchungen im Sulfat-System wurden Löslichkeitsexperimente mit Sulfid ausgehend von Unter- sowie Übersättigungsbedingungen durchgeführt. Reduzierende Bedingungen wurden entweder mit Na₂S oder Na₂S + Na₂S₂O₄ eingestellt, um (pe + pH)-Werte im Stabilitätsbereich von Tc(IV) zu erhalten. Im Vergleich zu dem Sulfat-System nimmt die Tc-Konzentration in den alkalischen bis hochalkalischen Übersättigungsproben stark ab. Gleichzeitig wird die Bildung eines dunklen Niederschlages in einigen der Proben beobachtet. Im stark alkalischen Bereich um $\text{pH}_m \approx 12$ liegt die Tc-Löslichkeit deutlich unterhalb der durch TcO₂(am, hyd) definierten Löslichkeit für diese Bedingungen. Dies spricht für die Bildung einer Tc-S-Festphase, was durch die gewonnenen XPS-Daten bestätigt wird. Im leicht alkalischen Bereich bis $\text{pH}_m = 12$ ist eine höhere Löslichkeit im Vergleich zu TcO₂(am, hyd) zu beobachten. Dies lässt sich durch die mögliche Bildung stabiler aquatischer Tc(IV)-Komplexe oder metastabiler Tc(IV)-S-Kolloide erklären. Experimente mit längeren Equilibrierungszeiten als die in dieser Dissertation betrachteten $t \leq 50$ Tage werden zur Bestätigung oder Ablehnung der zweiten Hypothese beitragen.

Die erhaltenen Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung von Sulfid für das Löslichkeitsverhalten von Tc in wässrigen Lösungen, insbesondere in stark alkalischen Systemen, in denen die Bildung von anionischen Hydrolysespezies (z.B. TcO(OH)₃⁻) zu einer signifikanten Erhöhung der Löslichkeit führt, wenn die Löslichkeit durch das amorphe wasserhaltige Technetiumoxid TcO₂(am, hyd) kontrolliert wird. Ebenso bilden die gesammelten experimentellen Daten auch die Grundlage für umfassende Löslichkeitsexperimente zur Charakterisierung der thermodynamischen Eigenschaften der sich unter diesen Bedingungen bildenden Tc-Sulfid-Festphasen.

7.3. Verhalten von Tc(IV) und Tc(VII) in gluconathaltigen Lösungen

Die Experimente mit Gluconat können repräsentativ für das chemische Verhalten von Tc mit einer Familie von Liganden angesehen werden, die im Zusammenhang mit der Entsorgung von nuklearem Abfall von großer Bedeutung sind, nämlich Polyhydroxocarboxylate wie Gluconat oder ISA (Isosaccarinsäure). Die Experimente, die mit dem organischen Liganden Gluconat durchgeführt wurden, zeigen eine deutliche Erhöhung der Löslichkeit von $\text{TcO}_2(\text{am, hyd})$ in den untersuchten alkalischen Lösungen. In Proben bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels wie bspw. Sn(II), werden Tc(IV)-Gluconat Spezies gebildet, welche durch L_3 - und K-Kanten XAFS charakterisiert werden konnten. In Abwesenheit jeglicher Redoxpuffer wird hingegen ein Tc(V)-GLU-Komplex gebildet. Anhand der Steigung der Löslichkeitskurve der Sn(II)-haltigen Systemen konnte die Prädominanz zweier Tc(IV)-GLU-Komplexe ermittelt werden, die sich bei pH_m - Werten unter- und oberhalb von $\text{pH}_m \approx 11$ bilden.

Anhand der erzielten Ergebnisse konnte ein vorläufiges thermodynamisches Modell für das System Tc(IV)-GLU abgeleitet werden, unter Berücksichtigung der wahrscheinlichen Bildung der wässrigen Komplexe $\text{TcO}(\text{GLU}_{-2\text{H}})_2^{2-}$ und $\text{TcO}(\text{GLU}_{-2\text{H}}(\text{GLU}_{-3\text{H}}))^{3-}$. Analoge Komplexe wurden für das Zr(IV)-GLU-System vorgeschlagen, was auf Grund der ähnlichen Ionenradien ($r_{\text{Tc}^{4+}} = 0,65 \text{ \AA}$ bzw. $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,72 \text{ \AA}$) und des chemischen Verhaltens der beiden Metallionen eine zusätzliche Bestätigung des vorgeschlagenen Modells darstellt. Das im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte thermodynamische Modell ermöglicht geochemische Berechnungen für dieses System unter verschiedenen endlagerrelevanten Bedingungen. Es gilt hervorzuheben, dass diese Studie den ersten Versuch darstellt, die Tc L_3 -Kante für die Charakterisierung von Tc-Spezies in wässrigen Lösungen zu verwenden. Im Gegensatz zur K-Kanten-XANES sind die Tc- L_3 -Kanten-XANES Messungen sehr empfindlich gegenüber der molekularen Umgebung und stellen daher ein potenziell vielversprechendes Instrument für die Analyse von Redoxprozessen oder wässriger Speziation in komplexen Systeme dar.

7.4. Verhalten von Re(IV) und Re(VII) in NaCl-Lösungen. Vergleich mit Technetium.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die Analogie zwischen dem nicht radioaktiven Rhenium und Technetium in NaCl-Lösungen untersucht. Die Ergebnisse aus den Experimenten mit Rhenium ausgehend von Unter- und Übersättigungsexperimenten wurden mit Daten aus entsprechenden Studien mit Technetium verglichen und zeigten, dass Re(IV) in schwach sauren bis stark alkalischen Lösungen ein ähnliches Löslichkeitsverhalten aufweist wie Technetium. Die dominierenden Hydrolysespezies in diesem Bereich sind $\text{ReO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ und $\text{ReO}(\text{OH})_3^-$, welche in guter Übereinstimmung mit den Hydrolysespezies von Tc(IV) in diesem pH-Bereich ($\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$ und $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$) sind. Die Bildung kationischer Spezies, wie sie bei Technetium in sauren Lösungen auftreten, wurde nicht beobachtet. Die Bildung solcher kationischer Re-Spezies wird prinzipiell jedoch erwartet. Zusätzliche Experimente, die auf stärker saure Bedingungen oder Systeme mit höherer Ionenstärke abzielen, könnten zur Validierung dieser Annahme von Nutzen sein.

Anhand der Übersättigungsexperimente konnte gezeigt werden, dass sich Re(VII) nicht durch Sn(II) reduzieren lässt mit Ausnahme der Lösungen mit pH_m -Werten von 1 und 12,8. Bei diesen beiden Lösungen wird die Abnahme der Re-Konzentration durch die Kopräzipitation mit SnO_2 erklärt. Unterschiede im Redoxverhalten von Re und Tc lassen sich durch die verstärkte Stabilisierung des MO_4^- -Anions für die Reihe $\text{Mn} < \text{Tc} < \text{Re}$ erklären, was im Fall von Re auch zu einem höheren E° für das Paar $\text{MO}_4^- / \text{MO}_2(\text{s})$ führt.

Eine Verwendung von Rhenium als nicht-radioaktives chemisches Analogon von Technetium ist, auf Grundlage der gewonnenen Ergebnisse dieser Arbeit, nur für Systeme in denen das Metall in der +IV Oxidationsstufe vorliegt gültig, da sich die beiden Elemente in ihren Redox Eigenschaften bei höheren Oxidationsstufen (+VII) deutlich unterscheiden.

Anhang

Tabelle A-1: *Zusammensetzung der Hintergrundlösungen der verdünnten bis konzentrierten Tc-NaCl–Na₂SO₄-Lösungen.*

Hintergrundlösung	Reduktionsmittel	pH _m ^a	E _h [mV] ^b
0,27 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	3,47	–174
0,27 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	7,87	–477
0,27 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	8,03	–346
0,27 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	4,49	–260
0,27 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	11,93	–774
0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	3,37	–207
0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	5,28	–272
0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	7,81	–351
0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	10,11	–612
0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	11,83	–784
0,97 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	3,49	–181
0,97 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	5,42	–269
0,97 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	8,42	–581
0,97 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	10,02	–595
0,97 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	11,93	–776
0,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	3,50	–189
0,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	5,59	–278
0,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	7,92	–345
0,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	10,01	–598
0,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	11,86	–866
4,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	3,87	–171
4,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	5,74	–257
4,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	8,07	–329
4,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	9,83	–645
4,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	12,41	–784
3,5 M NaCl + 0,5 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	4,23	–115
3,5 M NaCl + 0,5 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	5,65	–263
3,5 M NaCl + 0,5 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	7,95	–343
3,5 M NaCl + 0,5 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	11,18	–581
3,5 M NaCl + 0,5 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	12,28	–790

2,0 M NaCl + 1,0 M Na ₂ SO ₄	Sn(II)	4,08	-50
0,27 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Fe(0)	7,88	-590
0,27 M NaCl + 0,01 M Na ₂ SO ₄	Fe(0)	9,00	-636
4,7 M NaCl + 0,1 M Na ₂ SO ₄	Fe(0)	12,41	-670

a. $\pm 0,05$; b. ± 30 mV

Tabelle A-2: Zusammensetzung der Hintergrundlösungen der verdünnten bis konzentrierten Tc- MgCl₂-MgSO₄-Lösungen.

Hintergrundlösung	Reduktionsmittel	pH _m ^a	E _h [mV] ^b	Puffer
4,5 M MgCl ₂ + 0,01 M MgSO ₄	Sn(II)	7,18	-251	MES
4,5 M MgCl ₂ + 0,01 M MgSO ₄	Sn(II)	8,12	-273	PIPES
4,5 M MgCl ₂ + 0,01 M MgSO ₄	Sn(II)	8,80	-372	
4,4 M MgCl ₂ + 0,1 M MgSO ₄	Sn(II)	7,14	-298	MES
4,4 M MgCl ₂ + 0,1 M MgSO ₄	Sn(II)	7,93	-292	PIPES
4,4 M MgCl ₂ + 0,1 M MgSO ₄	Sn(II)	8,87	-412	
4,1 M MgCl ₂ + 0,3 M MgSO ₄	Sn(II)	7,06	-300	MES
4,1 M MgCl ₂ + 0,3 M MgSO ₄	Sn(II)	8,09	-269	PIPES
4,1 M MgCl ₂ + 0,3 M MgSO ₄	Sn(II)	8,98	-432	
4,5 M MgCl ₂ + 0,01 M MgSO ₄ ^c	Sn(II)	7,94	-280	PIPES
4,4 M MgCl ₂ + 0,1 M MgSO ₄ ^c	Sn(II)	7,15	-308	MES
4,1 M MgCl ₂ + 0,3 M MgSO ₄ ^c	Sn(II)	9,08	-440	
4,5 M MgCl ₂ + 0,01 M MgSO ₄	Fe(0)	8,65	-331	MES
4,1 M MgCl ₂ + 0,3 M MgSO ₄	Fe(0)	9,06	-405	
4,5 M MgCl ₂ + 0,01 M MgSO ₄ ^c	Fe(0)	8,58	-409	MES + PIPES
4,1 M MgCl ₂ + 0,3 M MgSO ₄ ^c	Fe(0)	9,07	-379	

a. $\pm 0,05$; b. ± 30 mV, c. ohne Tc(IV) Festphase.

Tabelle A-3: *Zusammensetzung der Hintergrundlösungen der verdünnten bis konzentrierten Tc- CaCl₂-CaSO₄ Lösungen.*

Hintergrundlösung	Reduktionsmittel	pH _m ^a	E _h [mV] ^b	Puffer
0,001 M CaSO ₄ + 4,5 M CaCl ₂	Sn(II)	5,14	-146	
0,001 M CaSO ₄ + 4,5 M CaCl ₂	Sn(II)	9,00	-275	PIPES
0,001 M CaSO ₄ + 4,5 M CaCl ₂	Sn(II)	11,93	-446	

a. ±0,05; b. ±30 mV

Tabelle A-4: *Ermittelte A_m-Werte für NaCl-Na₂SO₄-Lösungen bei unterschiedlichen Ionensärken. Die kursiven Zahlen repräsentieren die A_m-Werte für reine Na₂SO₄-Lösungen.*

Ionenstärke [m]	[Na ₂ SO ₄] [m]							
	NaCl	0,01	0,1	0,34	0,51	0,85	1,03	1,75
0,3	-0,05	-0,24	<i>-0,37</i>					
1,0	0,08	-0,11	-0,18	<i>-0,45</i>				
2,55						<i>-0,45</i>		
5,2-5,5	0,9		0,86		0,71		0,41	<i>-0,24</i>

Literaturverzeichnis

- [1] K.-J. Röhlig, H. Geckeis, K. Mengel, *Chem. Unserer Zeit* **2012**, *46*, 140–149.
- [2] F. King, C. Lilja, M. Vähänen, *J. Nucl. Mater.* **2013**, *438*, 228–237.
- [3] H. Geckeis, K.-J. Röhlig, K. Mengel, *Chem. Unserer Zeit* **2012**, *46*, 282–293.
- [4] BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, *Endlagerung Radioaktiver Abfälle in Deutschland. Untersuchung Und Bewertung von Regionen Mit Potenziell Geeigneten Wirtsgesteinsformationen*, Hannover/Berlin, **2007**.
- [5] P. A. Witherspoon Editor, G. S. Bodvarsson Editor, *Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation: Third Worldwide Review*, Lawrence Berkeley National Lab. (LBNL), Berkeley, CA (United States), **2001**.
- [6] H. Röthemeyer, E. Viehl, *Phys. Unserer Zeit* **1989**, *20*, 116–124.
- [7] M. Besnard, M. Buser, I. Fairlie, G. MacKerron, A. Macfarlane, E. Matyas, Y. Marignac, E. Sequens, J. Swahn, B. Wealer, *World Nuclear Waste Report 2019 Focus Europe*, **2019**.
- [8] G. E. Boyd, *J. Chem. Educ.* **1959**, *36*, 3.
- [9] C. Perrier, E. Segrè, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 712–716.
- [10] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin u.a., **2007**.
- [11] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand, *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Vol.5 of Chemical Thermodynamics. OECD Nuclear Energy Agency Data Bank, Ed.*, North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam ; The Netherlands, **2003**.
- [12] I. Grenthe, X. Gaona, A. V. Plyasunov, R. Linfeng, W. H. Runde, B. Grambow, R. J. M. Konings, *Second Update on the Chemical Thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc*, Eds. OECD Publications, Paris ; France, **2020**.
- [13] W. W. Lukens, D. K. Shuh, N. C. Schroeder, K. R. Ashley, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 229–233.
- [14] F. Poineau, M. Fattahi, C. D. Auwer, C. Hennig, B. Grambow, *Radiochim. Acta* **2009**, *94*, 283–289.
- [15] J. A. Rard, G. Anderegg, H. Wanner, M. H. Rand, *Chemical Thermodynamics of Technetium. OECD Nuclear Agency Data Bank, Ed.*, North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, **1999**.
- [16] E. Yalçıntaş, X. Gaona, M. Altmaier, K. Dardenne, R. Polly, H. Geckeis, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8916–8936.
- [17] L. Duro, C. Domènech, M. Grivé, G. Roman-Ross, J. Bruno, K. Källström, *Appl. Geochem.* **2014**, *49*, 192–205.
- [18] J. Bruno, M. R. González-Siso, L. Duro, X. Gaona, M. Altmaier, *SKB Tech. Rep. 18-01* **2018**, 82.
- [19] R. E. Meyer, W. D. Arnold, F. I. Case, G. D. O’Kelley, *Radiochim. Acta* **1991**, *55*, 11–18.

- [20] R. E. Meyer, W. D. Arnold, *Radiochim. Acta* **1991**, *55*, 19–22.
- [21] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, J. Bruno, M. Caceci, *Radiochim. Acta* **1992**, *58–59*, 67–70.
- [22] N. J. Hess, Y. Xia, D. Rai, S. D. Conradson, *J. Solut. Chem.* **2004**, *33*, 199–226.
- [23] A. Baumann, E. Yalçıntaş, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 9077–9086.
- [24] P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* **1923**, *24*, 185–206.
- [25] J. N. Brønsted, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 877–898.
- [26] J. N. Brønsted, A. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 2265–2292.
- [27] J. N. Brønsted, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1448–1454.
- [28] J. N. Bronsted, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 761–786.
- [29] E. A. Guggenheim, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1935**, *19*, 588–643.
- [30] E. A. Guggenheim, J. C. Turgeon, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 747–761.
- [31] G. Scatchard, *Chem. Rev.* **1936**, *19*, 309–327.
- [32] L. Ciavatta, *Ann. Chim.* **1990**, *80*, 255–263.
- [33] C. Bretti, C. Foti, S. Sammartano, *Chem. Speciat. Bioavailab.* **2004**, *16*, 105–110.
- [34] X. Gaona, D. Fellhauer, M. Altmaier, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 2027–2049.
- [35] T. Kobayashi, A. C. Scheinost, D. Fellhauer, X. Gaona, M. Altmaier, *Radiochim. Acta* **2013**, *101*, 323–332.
- [36] D. Fellhauer, V. Neck, M. Altmaier, J. Lützenkirchen, T. Fanghänel, **2010**, *98*, 541–548.
- [37] F. Crea, C. Foti, C. de Stefano, S. Sammartano, *Ann. Chim.* **2007**, *97*, 85–95.
- [38] K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 268–277.
- [39] M. Altmaier, V. Brendler, S. Hagemann, H. J. Herbert, B. Kienzler, C. M. Marquardt, H. C. Moog, V. Neck, W. Richter, W. Voigt, S. Wilhelm, *ATW - Int. J. Nucl. Power* **2008**, *53*, 249.
- [40] H. C. Moog, F. Bok, C. M. Marquardt, V. Brendler, *Appl. Geochem.* **2015**, *55*, 72–84.
- [41] A. Baumann, E. Yalçıntaş, X. Gaona, R. Polly, K. Dardenne, T. Prüßmann, J. Rothe, M. Altmaier, H. Geckeis, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4377–4392.
- [42] M. H. Rand, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. Rai, *Chemical Thermodynamics of Thorium. OECD Nuclear Agency Data Bank, Eds.*, OECD Publications, Paris, France, **2008**.
- [43] O. Siggaard-Andersen, R. A. Durst, A. H. J. Maas, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 567–594.
- [44] K. G. Knauss, T. J. Wolery, K. J. Jackson, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, *54*, 1519–1523.
- [45] M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller, Th. Fanghänel, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 3595–3601.
- [46] M. Altmaier, V. Neck, T. Fanghänel, *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 1–27.
- [47] W. Wong-Ng, H. F. McMurdie, C. R. Hubbard, A. D. Mighell, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2001**, *106*, 1013–1028.

- [48] A. Zimina, K. Dardenne, M. A. Denecke, J. D. Grunwaldt, E. Huttel, H. Lichtenberg, S. Mangold, T. Pruessmann, J. Rothe, R. Steininger, T. Vitova, *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, 712, 012019.
- [49] J. Rothe, S. Butorin, K. Dardenne, M. A. Denecke, B. Kienzler, M. Löble, V. Metz, A. Seibert, M. Steppert, T. Vitova, C. Walther, H. Geckeis, *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, 83, 043105.
- [50] T. Vitova, I. Pidchenko, D. Fellhauer, T. Pruessmann, S. Bahl, K. Dardenne, T. Yokosawa, B. Schimmelpfennig, M. Altmaier, M. Denecke, J. Rothe, H. Geckeis, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 12824–12827.
- [51] K. Dardenne, S. Duckworth, X. Gaona, R. Polly, B. Schimmelpfennig, T. Pruessmann, J. Rothe, M. Altmaier, H. Geckeis, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 12285–12298.
- [52] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, 12, 537–541.
- [53] S. B. Duckworth, X. Gaona, A. Baumann, K. Dardenne, J. Rothe, D. Schild, M. Altmaier, H. Geckeis, *Radiochim. Acta* **2021**, 109, 681–697.
- [54] G. Massmann, M. Tichomirowa, C. Merz, A. Pekdeger, *J. Hydrol.* **2003**, 278, 231–243.
- [55] J. A. Morales, L. S. de Graterol, J. Mesa, *J. Chromatogr. A* **2000**, 884, 185–190.
- [56] Z. Miao, M. L. Brusseau, K. C. Carroll, C. Carreón-Diazconti, B. Johnson, *Environ. Geochem. Health* **2012**, 34, 539–550.
- [57] B. Kienzler, P. Vejmelka, H.-J. Herbert, H. Meyer, C. Altenhein-Haese, *Nucl. Technol.* **2000**, 129, 101–118.
- [58] V. Metz, H. Geckeis, E. González-Robles, A. Loida, C. Bube, B. Kienzler, *Radiochim. Acta* **2012**, 100, 699–713.
- [59] Th. Fanghänel, Th. Könnecke, H. Weger, P. Paviet-Hartmann, V. Neck, J. I. Kim, *J. Solut. Chem.* **1999**, 28, 447–462.
- [60] J. F. Lucchini, M. Borkowski, M. K. Richmann, D. T. Reed, *Radiochim. Acta* **2013**, 101, 391–398.
- [61] E. Wieland, L. R. Van Loon, *Cementitious Near-Field Sorption Data Base for Performance Assessment of an ILW Repository in Opalinus Clay*, Paul Scherrer Institut, **2003**.
- [62] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, J. Bruno, M. Caceci, *Radiochim. Acta* **1992**, 58–59, 67–70.
- [63] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, D. Cui, J. Bruno, M. Caceci, K. Spahiu, *SKB Tech. Rep. 93-18* **1993**, 41.
- [64] E. Yalçıntaş, X. Gaona, A. C. Scheinost, T. Kobayashi, M. Altmaier, H. Geckeis, *Radiochim. Acta* **2015**, 103, 57–72.
- [65] V. I. Spitsyn, A. F. Kuzina, A. A. Oblova, M. I. Glinkina, L. I. Stepovaya, *J. Radioanal. Chem.* **1976**, 30, 561–566.
- [66] E. Ianovici, M. Kosinski, P. Lerch, A. G. Maddock, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1981**, 64, 315–326.
- [67] L. Vichot, G. Ouvrard, G. Montavon, M. Fattahi, C. Musikas, B. Grambow, *Radiochim. Acta* **2002**, 90, 575–579.
- [68] L. Vichot, M. Fattahi, C. Musikas, B. Grambow, *Radiochim. Acta* **2003**, 91, 263–272.

- [69] T. G. Parker, T. Omoto, S. M. Dickens, D. E. Wall, N. A. Wall, *J. Solut. Chem.* **2018**, *47*, 1192–1201.
- [70] D. Rai, A. R. Felmy, S. P. Juracich, F. Rao, *Estimating the Hydrogen Ion Concentration in Concentrated NaCl and Na₂SO₄ Electrolytes*, Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States); Pacific Northwest Lab., Richland, WA (United States), **1995**.
- [71] D. Parkhurst, T. Appelo, *Parkhurst DL, Appelo CAJ (2013) Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—a Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. US Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chap A43, p 497. Available Only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>*, **2013**.
- [72] H. Gamsjäger, T. Gajda, J. Sangster, S. K. Saxena, W. Voigt, *Chemical Thermodynamics of Tin*, Eds. OECD Publications, Paris ; France, **2012**.
- [73] M. Herm, X. Gaona, T. Rabung, D. Fellhauer, C. Crepin, K. Dardenne, M. Altmaier, H. Geckeis, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 487–502.
- [74] Y. Roh, S. Y. Lee, M. P. Elless, *Environ. Geol.* **2000**, *40*, 184–194.
- [75] L. Duro, S. El Aamrani, M. Rovira, J. de Pablo, J. Bruno, *Appl. Geochem.* **2008**, *23*, 1094–1100.
- [76] S. Gates-Rector, T. Blanton, *Powder Diffr.* **2019**, *34*, 352–360.
- [77] W. E. Connell, W. H. Patrick, *Science* **1968**, *159*, 86–87.
- [78] S. Y. Lee, E. A. Bondietti, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **1982**, *15*, 315.
- [79] W. W. Lukens, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 8064–8070.
- [80] K. E. German, A. A. Shiryaev, A. V. Safonov, Y. A. Obruchnikova, V. A. Ilin, V. E. Tregubova, *Radiochim. Acta* **2015**, *103*, 199–203.
- [81] C. I. Pearce, J. P. Icenhower, R. M. Asmussen, P. G. Tratnyek, K. M. Rosso, W. W. Lukens, N. P. Qafoku, *ACS Earth Space Chem.* **2018**, *2*, 532–547.
- [82] M. Ferrier, W. M. Kerlin, F. Poineau, A. P. Sattelberger, K. R. Czerwinski, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15540–15543.
- [83] H.-J. Lamfers, A. Meetsma, G. A. Wiegers, J. L. de Boer, *J. Alloys Compd.* **1996**, *241*, 34–39.
- [84] Y. Liu, J. Terry, S. S. Jurisson, *Radiochim. Acta* **2007**, *95*, 717–725.
- [85] M. Whitfield, *Limnol. Oceanogr.* **1974**, *19*, 857–865.
- [86] K. Y. Chen, J. C. Morris, *Environ. Sci. Technol.* **1972**, *6*, 529–537.
- [87] A. Maes, K. Geraedts, C. Bruggeman, J. Vancluysen, A. Rossberg, C. Hennig, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 2044–2051.
- [88] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 **2000**, doi:10.18434/T4T88K, (aufgerufen am [21.09.2021]).
- [89] T. Goldstein, Z. Aizenshtat, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *42*, 241–290.
- [90] C. M. Kennedy, T. C. Pinkerton, *Int. J. Rad. Appl. Instrum. Part A* **1988**, *39*, 1179–1186.

- [91] A. G. Jones, M. J. Abrams, A. Davison, J. W. Brodack, A. K. Toothaker, S. J. Adelstein, A. I. Kassis, *Int. J. Nucl. Med. Biol.* **1984**, *11*, 225–234.
- [92] R. Alberto, in *Contrast Agents III* (Ed.: W. Krause), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**, pp. 1–44.
- [93] A. G. Jones, A. Davison, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **1982**, *33*, 867–874.
- [94] F. Poineau, M. Fattahi, C. D. Auwer, C. Hennig, B. Grambow, *Radiochim. Acta* **2006**, *94*, 283–289.
- [95] M. J. Abrams, A. Davison, R. Faggiani, A. G. Jones, C. J. L. Lock, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3284–3288.
- [96] U. Mazzi, R. Schibli, H.-J. Pietzsch, J.-U. Künstler, H. Spies, in *Technetium-99m Pharm. Prep. Qual. Control Nucl. Med.* (Ed.: I. Zolle), Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 7–58.
- [97] M. Hashimoto, H. Wada, T. Omori, K. Yoshihara, *Radiochim. Acta* **1993**, *63*, 173–178.
- [98] R. González, C. Kremer, R. Chiozzone, J. Torres, M. Rivero, A. León, E. Kremer, *Radiochim. Acta* **1998**, *81*, 207–214.
- [99] C. D. Russell, A. G. Speiser, *J. Nucl. Med.* **1980**, *21*, 1086–1090.
- [100] K. Schwochau, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 9–19.
- [101] *DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2017/94 DER KOMMISSION*, **2017**.
- [102] N. J. Hess, Y. Xia, A. R. Felmy, in *Nucl. Waste Manag.*, American Chemical Society, **2006**, pp. 286–301.
- [103] P. Warwick, N. Evans, T. Hall, S. Vines, *Radiochim. Acta* **2009**, *92*, 897–902.
- [104] X. Gaona, V. Montoya, E. Colàs, M. Grivé, L. Duro, *J. Contam. Hydrol.* **2008**, *102*, 217–227.
- [105] J. Tits, E. Wieland, M. H. Bradbury, *Appl. Geochem.* **2005**, *20*, 2082–2096.
- [106] E. Colàs, M. Grivé, I. Rojo, L. Duro, *Radiochim. Acta* **2011**, *99*, 269–273.
- [107] H. Spies, B. Johannsen, *Inorganica Chim. Acta* **1981**, *48*, 255–258.
- [108] B. Johannsen, B. Noll, P. Leibnitz, G. Reck, S. Noll, H. Spies, *Inorganica Chim. Acta* **1993**, *210*, 209–214.
- [109] L. L.-Y. Hwang, N. Ronca, N. A. Solomon, J. Steigman, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **1985**, *36*, 475–480.
- [110] N. Evans, R. Hallam, S. Aldridge, P. Warwick, N. Bryan, *The Complexation of Tc(IV) with Gluconic Acid at High PH EC FP – ReCOSY, 1st Annual Workshop.*, Barcelona, **2009**.
- [111] É. G. Bajnóczi, E. Czeglédi, E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Bálint, G. Dombi, P. Forgo, O. Berkesi, I. Pálinkó, G. Peintler, P. Sipos, I. Persson, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17971–17979.
- [112] B. P. Burton-Pye, M. Dembowski, W. W. Lukens, A. Cruz, A. Althour, G. E. Lopez, R. Salcedo, C. M. B. Gallagher, D. McGregor, L. C. Francesconi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4826–4834.
- [113] P. G. Allen, G. S. Siemering, D. K. Shuh, J. J. Bucher, N. M. Edelstein, C. A. Langton, S. B. Clark, T. Reich, M. A. Denecke, *Radiochim. Acta* **1997**, *76*, 77–86.

- [114] A. Davison, B. V. DePamphilis, A. G. Jones, K. J. Franklin, C. J. L. Lock, *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *128*, 161–167.
- [115] J. Baldas, S. F. Colmanet, M. F. Mackay, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1725–1731.
- [116] P. E. R. Blanchard, E. Reynolds, B. J. Kennedy, C. D. Ling, Z. Zhang, G. Thorogood, B. C. C. Cowie, L. Thomsen, *J. Synchrotron Radiat.* **2014**, *21*, 1275–1281.
- [117] S. Bauters, A. C. Scheinost, K. Schmeide, S. Weiss, K. Dardenne, J. Rothe, N. Mayordomo, R. Steudtner, T. Stumpf, U. Abram, S. M. Butorin, K. O. Kvashnina, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9608–9611.
- [118] T. Kobayashi, T. Teshima, T. Sasaki, A. Kitamura, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2017**, *54*, 233–241.
- [119] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [120] S. Duckworth, X. Gaona, D. Castaño, S. Park, M. Altmaier, H. Geckeis, *Appl. Geochem.* **2021**, *132*, 105037.
- [121] E. Kim, J. Boulègue, *Radiochim. Acta* **2003**, *91*, 211–216.
- [122] G. Rouschias, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 531–566.
- [123] H. Nechamkin, A. N. Kurtz, C. F. Hiskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2828–2831.
- [124] B. Noll, T. Kniess, M. Friebe, H. Spies, B. Johannsen, *Isotopes Environ. Health Stud.* **1996**, *32*, 21–29.
- [125] I. Puigdomènech, E. Colàs, M. Grivé, I. Campos, D. García, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **2014**, *1665*, 111–116.
- [126] M. Khan, W. Um, W.-S. Kim, J. Heo, H. Kim, S. Chang, *J. Nucl. Mater.* **2018**, *505*, 134–142.
- [127] E. K. Maun, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2254–2260.
- [128] W. W. Lukens, D. A. McKeown, A. C. Buechele, I. S. Muller, D. K. Shuh, I. L. Pegg, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 559–566.
- [129] E. R. Maset, S. H. Sidhu, A. Fisher, A. Heydon, P. J. Worsfold, A. J. Cartwright, M. J. Keith-Roach, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5472–5477.
- [130] Y. Xiong, S. Wood, J. Kruszewski, *Econ. Geol.* **2006**, *101*, 471–478.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	<i>Tc(IV) Löslichkeitsreaktionen und die dazugehörigen Standardlöslichkeitskonstanten $\log *K^\circ$ aus der NEA-TDB sowie Yalçintaş et al. und Baumann et al..^[12,16,41]</i>	11
Tabelle 2:	<i>Ausgewählte verwendete Ioneninteraktionskoeffizienten in dieser Arbeit.</i>	11
Tabelle 3:	<i>Liste der verwendeten Chemikalien für die Löslichkeitsstudien in sulfathaltigen Lösungen.</i>	27
Tabelle 4:	<i>Schema der einzelnen Probenzusammensetzungen für die Bestimmung des A_m-Wertes in Na_2SO_4 und gemischten $NaCl$-Na_2SO_4-Lösungen.</i>	30
Tabelle 5:	<i>In dieser Arbeit experimentell bestimmte A_m- und $\log \gamma_{H^+}$ Werte für die untersuchten 0,1 m–1,75 m Na_2SO_4-Lösungen.....</i>	36
Tabelle 6:	<i>Vergleich zwischen den in dieser Arbeit (THEREDA Datenbank) verwendeten Pitzerparametern zur Berechnung von $\log \gamma_{H^+}$ und $\log \gamma_{OH^-}$ und der Parameter in Rai et al. (Harvie et al.).^[39,40,70]</i>	36
Tabelle 7:	<i>Verwendete Interaktionskoeffizienten ε für die Berechnung der jeweiligen Aktivitätskoeffizienten $\log \gamma$.</i>	38
Tabelle 8:	<i>Aus der Auswertung der EXAFS-Daten erhaltene Strukturparameter für die, in dieser Arbeit gemessenen Tc-Festphasen, sowie die Parameter für die Daten von Hess et al..^[22]</i>	57
Tabelle 9:	<i>Liste der verwendeten Chemikalien für die Löslichkeitsstudien im $NaCl$-Na_2S-System.</i>	60
Tabelle 10:	<i>Genauere Zusammensetzung der Proben im untersuchten Tc-Sulfid-System.</i>	63
Tabelle 11:	<i>Liste der verwendeten Chemikalien für die Löslichkeitsstudien im $NaCl$-$NaGLU$-System.</i>	77
Tabelle 12:	<i>Übersicht der Probenzusammensetzung im Gluconat-System und Oxidationszustand des zugegebenen Technetiums.</i>	80
Tabelle 13:	<i>Aus der Auswertung der EXAFS-Daten erhaltene Strukturparameter für die, in dieser Arbeit gemessenen Tc-Flüssigproben, sowie die Parameter für weitere Tc(IV) und Tc(V)-Komplexe aus der Literatur.</i>	96

Tabelle 14:	<i>Vergleich der effektiven Ionenradien und Koordinationszahlen für die verschiedenen Oxidationsstufen von Re und Tc.^[119]</i>	102
Tabelle 15:	<i>Liste der verwendeten Chemikalien für die Löslichkeitsstudien im Re- System.</i>	106
Tabelle 16:	<i>Übersicht der in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeits- und Hydrolysekonstanten für Re(IV). Zum Vergleich sind weitere, literaturbekannte Konstanten für Re(IV) sowie für Tc(IV) aufgeführt.</i>	121

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** *Pourbaix-Diagramm von Tc berechnet für eine hypothetische Ionenstärke von 0 und einer Technetiumkonzentration von $[Tc]_{tot} = 10^{-5} M$ gemäß den thermodynamischen Daten aus Yalçintaş et al.^[16] Die dunkelblaue Linie stellt die Stabilitätslinie zwischen TcO_4^- und $TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$ dar, während die grauen gestrichelten Linien die Grenzlinien der einzelnen wässrigen Spezies repräsentieren. Der rot abgegrenzte Bereich stellt orientierend und exemplarisch die in potentiellen Endlagern und bei unterschiedlichen pH-Werten möglichen reduzierenden E_h -Bereiche dar. 6*
- Abbildung 2:** *Pourbaix-Diagramme von Tc berechnet für $1 \leq pH_m \leq 13$ und $-14 \leq pe \leq 14$ in Lösungen mit a): 0,1 M HCl–NaCl–NaOH, und b) 0,1 M HCl–NaHCO₃–Na₂CO₃–NaOH, mit $C_{tot} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 0,01 M$. Die Berechnungen wurde mit den Daten aus der NEA-TDB (für die Tc-Carbonatspezies) sowie von Baumann et al. und Yalçintaş et al durchgeführt.^[12,15,16,23,36,41] 12*
- Abbildung 3:** *Löslichkeitskurve von Tc(IV) berechnet für $1 \leq pH_m \leq 13$ in 1 M HCl–NaCl–NaOH Lösungen ohne Carbonat (dunkelblaue Linie) und in Anwesenheit von Carbonat $C_{tot} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 0,01 M$ (dunkelrote Linie). Die gestrichelten Linien stellen die wässrigen Spezies dar. Für die Berechnung der Löslichkeitskurve wurden Daten aus der NEA-(für die Tc-Carbonatspezies) sowie von Baumann et al. und Yalçintaş et al durchgeführt.^[12,15,16,23,36,41] 13*
- Abbildung 4:** *Reaktionslösung im Verlauf der elektrochemischen Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV). Die zu Beginn klare Lösung (linkes Bild) ändert die Farbe über den Verlauf der Reduktion von hellgelb bis dunkelbraun- schwarz (rechtes Bild).. 21*
- Abbildung 5:** *In wässrigen NaCl–NaSO₄ Lösungen und unter alkalischen Bedingungen bestimmte A_m -Werte, zusammen mit literaturbekannten A_m -Werten für MgCl₂, CaCl₂, NaCl, NaNO₃ und Na₂SO₄ Lösungen.^[45,46,71,74] 34*

- Abbildung 6:** *Aktivitätskoeffizienten $\log \gamma_{H^+}$ berechnet mit den SIT Koeffizienten der NEA-Datenbank für die verschiedenen Salze ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, $NaNO_3$), sowie für Na_2SO_4 .^[11] 35*
- Abbildung 7:** *Experimentell erhaltene pH_m - und E_h -Werte in $NaCl + Na_2SO_4$ -Lösungen mit einer Ionenstärke von a) $I = 0,3 M$, b) $I = 1,0 M$ und c) $I = 5,0 M$ aufgetragen in einem Pourbaix-Diagramm. Die dunkelblaue, durchgezogene Linie stellt die Grenzlinie des $Tc(IV)/Tc(VII)$ Redoxpaares dar und wurde für $I = 0$ berechnet. Die farbigen, gestrichelten Linien stellen ebenfalls die Grenzlinien des Tc -Redoxpaares dar und wurde für die jeweiligen Ionenstärken mit Hilfe des SIT Modells und den thermodynamischen Daten aus Yalçintaş et al. berechnet.^[16] Die Datenpunkte stellen die gemessenen Werte nach bis zu 60 Tagen Equilibrierungszeit dar. 40*
- Abbildung 8:** *Experimentell erhaltene pH_m - und E_h -Werte in a) $MgCl_2$ - $MgSO_4$ -Lösungen mit einer Ionenstärke $I = 13,5 M$ und b) in $CaCl_2$ - $CaSO_4$ -Lösungen mit einer Ionenstärke $I = 13,5 M$ dargestellt in einem Pourbaix-Diagramm. Die dunkelblaue, durchgezogene Linie stellt die Grenzlinie des $Tc(IV)/Tc(VII)$ Redoxpaares dar und wurde für $I = 0$ berechnet. Die farbigen, gestrichelten Linien stellen ebenfalls die Grenzlinien des Redoxpaares dar und wurde für die jeweiligen Ionenstärken mit Hilfe des SIT Modells und thermodynamischer Daten aus Yalçintaş et al. berechnet.^[16] Die Datenpunkte stellen die gemessenen Werte nach 30- 60 Tagen Equilibrierungszeit dar. 41*
- Abbildung 9:** *$Tc(IV)$ - Löslichkeitsdaten in den verschiedenen $NaCl$ - Na_2SO_4 -Lösungen mit den Ionenstärken a) $0,3 M$, b) $1,0 M$ sowie $5,0 M$ und einer Sulfatkonzentration von $0,1 M \leq [Na_2SO_4] \leq 1,0 M$. Für Vergleichszwecke wurden die Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. in reinen $NaCl$ -Lösungen mit gleicher Ionenstärke dargestellt.^[16] Die gemessenen Daten wurden nach 10 - 52 Tagen Equilibrierungszeit erhalten. Ausgewählte Proben wurden über einen Zeitraum von bis zu 420 Tagen gemessen. Die rot umrandeten Proben wurden mittels XAFS charakterisiert. 44*

- Abbildung 10:** *Tc(IV)-Löslichkeitsdaten in a) $MgCl_2$ - $MgSO_4$ -Lösungen und b) $CaCl_2$ - $CaSO_4$ -Lösungen mit einer Ionenstärke von jeweils $I = 13,5$ M. Die Löslichkeitsdaten von Yalçintaş et al. in reinen $MgCl_2$ - bzw. $CaCl_2$ -Lösungen mit gleicher Ionenstärke wurden zum Vergleich eingefügt.^[16] Die einzelnen Datenpunkte wurden über einen Zeitraum von 7 - 62 Tagen nach der Zugabe von Technetium gemessen. Die Löslichkeitskurve sowie der farbige Bereich um die Löslichkeitskurve, wurde anhand des Aktivitätsmodells und mit den thermodynamischen Daten von Yalçintaş et al. berechnet.^[16]..... 47*
- Abbildung 11:** *Diffraktogramme von ausgewählten Proben des $NaCl$ - Na_2SO_4 -Systems und des $MgCl_2$ - $MgSO_4$ -Systems. Die Ausgangsfestphase ist ebenfalls abgebildet. Als Referenz sind die Beugungsdiagramme von $NaCl$, Na_2SO_4 und $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$ als Symbole dargestellt.^[79] 49*
- Abbildung 12:** *EDX Spektrum der Probe mit 0,3 M $MgSO_4$ + 4,1 M $MgCl_2$ mit $pH_m = 9,3$...
..... 51*
- Abbildung 13:** *REM-Bilder der Festphasen a) Ausgangsfestphase gefällt mit $Na_2S_2O_4$ ($pH_m \geq 12,0$), b) 0,5 M Na_2SO_4 + 3,5 M $NaCl$ ($pH_m = 11,8$), c) 1,0 M Na_2SO_4 + 2,0 M $NaCl$ ($pH_m = 3,5$), d) 1,0 M Na_2SO_4 + 2,0 M $NaCl$ ($pH_m = 3,5$) sowie e) 0,3 M $MgSO_4$ + 4,1 M $MgCl_2$ ($pH_m = 9,3$). 52*
- Abbildung 14:** *Tc K-Kanten XANES Spektren der beiden Flüssig- und Festphasen der Proben des $NaCl$ - Na_2SO_4 -Systems. Als Referenz wurden die Spektren der Tc(IV) Festphase sowie Tc(VII) Flüssigphase aus Yalçintaş et al. miteingefügt.^[16] 53*
- Abbildung 15:** *k^2 -gewichtete EXAFS Spektren (links) und die Fourier-Transformationen (rechts) der beiden Festphasen aus den Löslichkeitsproben. Oben: Probe mit $[Na_2SO_4] = 0,1$ M und $pH_m = 1,3$ und Unten: $[Na_2SO_4] = 0,5$ M und $pH_m = 1,7$.
..... 55*
- Abbildung 16:** *Pourbaixdiagramm der Redoxpaare SO_4^{2-}/HS^- und Tc(VII)/Tc(IV) berechnet für $I = 0$ 58*
- Abbildung 17:** *Pourbaix-Diagramm mit gemessenen E_h - und pH_m -Werten in $NaCl$ - Na_2S -Lösungen mit einer Ionenstärke von 0,5 M (Abbildung links) und 5,0 M (Abbildung rechts). Die farbigen Grenzlinien stellen die Gleichgewichtslinien für das Redoxpaar Tc(VII)/Tc(IV) dar. Graue Linien repräsentieren die Stabilitätsbereiche von SO_4^{2-} , H_2S und HS^- 65*

- Abbildung 18:** Löslichkeitsdaten für das Tc-Sulfid-System. Lösungen mit einer niedrigen Ionenstärke (0,5 M) Abbildung oben und mit hoher Ionenstärke Abbildung unten. Die Löslichkeitskurven wurden entweder für $I = 0 \text{ M}$ bzw. $I = 5 \text{ M NaCl}$ -Lösungen berechnet. Für die mit einem X markierten Proben, wurden REM-EDX- sowie XPS-Messungen durchgeführt. 68
- Abbildung 19:** EDX Spektren der Probe mit $0,001 \text{ M S}^{2-} + 0,496 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $pH_m = 11,0$ (oben) und $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,469 \text{ M NaCl}$, Tc(IV), $pH_m = 11,8$ (unten). 69
- Abbildung 20:** XPS Daten für Technetium (oben) und Schwefel (unten) ausgewählter Proben. 70
- Abbildung 21:** REM Bilder der verschiedenen Festphasen im Tc-Sulfid-System. Die Proben weisen nach der Reihe folgende Zusammensetzung auf: $0,001 \text{ M S}^{2-} + 0,496 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $pH_m = 11,0$; $0,001 \text{ M S}^{2-} + 0,397 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $pH_m = 12,8$; $0,001 \text{ M S}^{2-}$, Tc(VII), $pH_m = 13,5$; $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,469 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $pH_m = 11,8$; $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,370 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $pH_m = 12,8$; $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,370 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $pH_m = 12,9$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; $0,1 \text{ M S}^{2-} + 0,1 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $pH_m = 13,1$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,469 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $pH_m = 11,8$; $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,370 \text{ M NaCl}$, Tc(VII), $pH_m = 13,5$. Die beiden letzten REM-Bilder entsprechen den Proben mit TcO_2 als Ausgangssubstanz: $0,01 \text{ M S}^{2-} + 0,469 \text{ M NaCl}$, Tc(IV), $pH_m = 11,8$; $0,1 \text{ M S}^{2-} + 0,199 \text{ M NaCl}$, Tc(IV), $pH_m = 12,8$ 72
- Abbildung 22:** Gemessene E_h - und pH_m -Daten des NaGLU-Systems für die jeweilig untersuchten Lösungen unterschiedlicher Ionenstärke. Die Diagramme a) bis d) zeigen die Daten der Lösungen mit den unterschiedlichen Reduktionsmitteln Sn(II) (a), Fe(0) (b), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (c) sowie N_2H_4 (d). Diagramme e) und f) stellen die Redoxdaten in den beiden Versuchsreihen mit höherer Ionenstärke, dar. Die Größe der Symbole nimmt mit zunehmender Equilibrierungszeit nach Zugabe des Tc zu. 83
- Abbildung 23:** Gemessene E_h - und pH_m -Daten des Tc-NaGLU-Systems ausgehend von Übersättigungsbedingungen (Zugabe von Pertechetat). 84

- Abbildung 24:** Gemessene $Tc(IV)$ -Konzentrationen in $NaCl + NaGLU$ -Lösungen mit a) $I = 0,1 M$ und $Sn(II)$ als Reduktionsmittel, b) $I = 0,1 M$ und $Fe(0)$, c) $I = 0,1 M$ und N_2H_4 , d) $I = 1,0 M$ und $Sn(II)$ bzw. $Na_2S_2O_4$, (e) $I = 5,0 M$ und $Sn(II)$ oder $Na_2S_2O_4$ sowie $0,001 M \leq [GLU]_{ges} \leq 0,5 M$. Die durchgezogene dunkelblaue, grüne und rote Linie entspricht der berechneten Löslichkeit von $TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$ für die jeweiligen Ionenstärken $0,1 M$, $1,0 M$ und $5,0 M$ für das reine Chlorid-System. Die Löslichkeit wurde mit den thermodynamischen Daten und dem Aktivitätsmodell aus Yalçintas et al. und Baumann et al. berechnet.^[16,77] Diagramm c) zeigt den Vergleich der Daten von Hess et al. und den hier erhobenen Daten mit $[GLU]_{ges} = 0,01 M$ und Hydrazin als Reduktionsmittel.^[106] 88
- Abbildung 25:** Tc -Konzentrationen gemessen in Übersättigungsexperimenten mit $[Tc(VII)]_0 = 10^{-5}$, 10^{-4} und $10^{-3} M$ sowie $[GLU]_{ges} = 0,01 M$ und $0,5 M$ in An- und Abwesenheit von Reduktionsmitteln ($Sn(II)$, $Na_2S_2O_4$, N_2H_4). Zum Vergleich sind die Löslichkeitsdaten von Kobayashi et al. unter analogen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Gluconat abgebildet.^[34] Die durchgezogene dunkelblaue Linie entspricht der Löslichkeit von $TcO_2 \cdot 0,6H_2O(am)$ berechnet für die jeweiligen Ionenstärken mit den thermodynamischen Daten und dem Aktivitätsmodell aus Yalçintas et al. und Baumann et al..^[16,77] 89
- Abbildung 26:** Röntgendiffraktogramme der Proben im Tc - GLU -System. Das graue dargestellte Diffraktogramm (unten) stellt die Messung der Ausgangssubstanz $TcO_2(am,hyd)$ dar (gefällt mit $Na_2S_2O_4$ vor Zugabe in die Proben). 91
- Abbildung 27:** Normierte K -Kanten XANES-Spektren der Tc -Festphasen (gestrichelte Linien) und wässrigen Proben (durchgezogene Linien) in Anwesenheit von Gluconat, sowie der $Tc(IV)$ und $Tc(VII)$ Referenzspektren. Die einzelnen Spektren sind zur besseren Übersicht vertikal verschoben. 93

- Abbildung 28:** k^2 gewichtete EXAFS-Spektren (links) sowie die zugehörigen Fourier-Transformationen (FT) der Proben in Anwesenheit von Sn(II) (oben) und Abwesenheit von jeglichen Redoxpuffern (unten). Die hell- und dunkelblauen Linien repräsentieren die experimentell gemessenen Daten. Die roten und grünen Linien mit kleinen Kreisen stellen die jeweiligen Fits dar. Die FT-Fenster sowie der verwendete Bereich für die Anpassung des EXAFS-Fits sind als gestrichelte graue Linien dargestellt. 95
- Abbildung 29:** Normierte L_3 -Kanten XANES-Spektren der Tc-Flüssigproben in Anwesenheit von Gluconat, sowie Tc(IV)- und Tc(VII)-Referenzspektren. Die einzelnen Spektren sind zur besseren Übersicht vertikal verschoben. 97
- Abbildung 30:** Tc(IV)-Löslichkeitsdaten für die Versuche mit $I = 5,0\text{ M}$ und $1,0\text{ M}$. Die gestrichelten, farbigen Linien stellen die, in dieser Arbeit berechnete, Löslichkeitskurve dar. 100
- Abbildung 31:** Pourbaix-Diagramm von Tc unter Berücksichtigung der neu berechneten Grenzlinien für die dominierenden Tc(IV)-Gluconatkomplexe. 101
- Abbildung 32:** Pourbaix-Diagramm für Re und Tc, berechnet für eine Ionenstärke von $I = 0$ und einer Gesamtkonzentration an Re bzw. Tc von 1 mM , mit den thermodynamischen Daten aus Tabelle 16. Die gestrichelten Linien stellen die Grenzlinien zwischen den einzelnen wässrigen Spezies dar, während die durchgezogenen Linien die Stabilitätslinien der Redoxpaare $\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2$ (hellblaue Linie) und $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$ (hellgrüne Linie) repräsentieren. 104
- Abbildung 33:** Löslichkeitskurven von $\text{ReO}_2(\text{s})$ (dunkelblaue Kurve) sowie $\text{TcO}_2(\text{am,hyd})$ (schwarze Kurve) berechnet mit Hilfe des Computerprogramms Spana und den thermodynamischen Daten in Tabelle 16.^[129] 105
- Abbildung 34:** Gemessene ($\text{pH}_m + \text{pe}$)-Werte in NaCl-Lösungen mit einer Ionenstärke von $I = 0,1\text{ M}$ aufgetragen in einem Pourbaix-Diagramm. Die dunkelgrüne, durchgezogene Linie stellt die Grenzlinie des Re(IV)/Re(VII) Redoxpaares dar und wurde für $I = 0, 1\text{ M}$ berechnet. Bei sehr hohen und sehr niedrigen pH-Werten wird die Ionenstärke leicht überschritten. 110

- Abbildung 35:** *Gemessene Löslichkeitsdaten von Re ausgehend von Untersättigungsbedingungen ($\text{ReO}_2(\text{s})$ als zugesetzte Ausgangsfestphase) in mit $\text{Sn}(\text{II})$ gepufferten 0,1 M NaCl-Lösungen. Die Datenpunkte wurden über einen Zeitraum von bis zu 352 Tagen erhalten. Die hellgrüne Löslichkeitskurve wurde ausgehend von den entnommenen Löslichkeitsdaten aus Kim und Boulègue, mit Hilfe des Computerprogramms Spana berechnet.^[125,129] Die dunkelgrüne Kurve stellt die, anhand der ermittelten Daten, in dieser Arbeit berechnete Löslichkeitskurve dar. Die Löslichkeitskurve sowie die Datenpunkte für Technetium sind aus Yalçintaş et al.^[16] 112*
- Abbildung 36:** *Gemessene Löslichkeitsdaten von Re ausgehend von $[\text{NaReO}_4]_0 = 1 \text{ mM}$ in mit $\text{Sn}(\text{II})$ oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ gepufferten 0,1 M NaCl-Lösungen. Die Datenpunkte wurden über einen Zeitraum von bis zu 352 Tagen erhalten. Die hellgrüne Löslichkeitskurve wurde ausgehend von den Daten aus Kim und Boulègue, mit Hilfe der Software Spana berechnet. Die dunkelgrüne Kurve stellt die in dieser Arbeit berechnete Löslichkeitskurve dar, während die gepunktete graue Linie die Löslichkeit von $\text{SnO}(\text{s})$ wiedergibt. Die Anfangskonzentrationen an $\text{Sn}(\text{II})$ sowie $\text{Re}(\text{VII})$ sind durch die gestrichelten Linien in grau bzw. schwarz gekennzeichnet. 113*
- Abbildung 37:** *Röntgendiffraktogramme der Proben aus den Untersättigungsexperimenten. Das schwarze Diffraktogramm stellt die Messung der $\text{ReO}_2(\text{s})$ -Ausgangssubstanz vor Zugabe in die Proben dar. Die verwendeten Symbole entsprechen den einzelnen Reflexen von $\text{SnO}(\text{cr})$, welches im leicht sauren bis alkalischen Bereich aus SnCl_2 gebildet wird und trotz Waschens der Festphasen nicht entfernt werden konnte. 117*
- Abbildung 38:** *Röntgendiffraktogramme der Proben aus den Übersättigungsexperimenten. Das schwarze Diffraktogramm stellt die Messung der Ausgangssubstanz (NaReO_4) vor Zugabe in die Proben dar. Die verwendeten Symbole (Dreiecke) repräsentieren die einzelnen Reflexe von $\text{SnO}(\text{cr})$ (PDF 72-1012). 118*