

Untersuchungen zur Löslichkeit, Speziation und Festphasenbildung von Pu(III) und Pu(IV) in verdünnten bis konzentrierten carbonathaltigen Lösungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

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

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Philipp Müller

Referent: Prof. Dr. Horst Geckeis

Korreferentin: Prof. Dr. Petra Panak

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2025

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen Quellen oder Hilfsmittel verwendet zu haben als die hier angegebenen. Außerdem versichere ich, dass alle Stellen der Arbeit, die aus anderen Quellen wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht worden sind und die schriftliche Version der Arbeit mit der digitalen übereinstimmt. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde in der jeweils gültigen Fassung beachtet. Des Weiteren versichere ich, dass die Arbeit in ähnlicher oder gleicher Form noch keiner Prüfungskommission vorgelegt wurde.

.....

(Ort und Datum)

.....

(Unterschrift)

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis dafür, dass ich diese interessante Thematik im Rahmen meiner Promotion bearbeiten durfte und für die hervorragende Betreuung und die informativen Diskussionen.

Ein großes Dankeschön gilt meinem Betreuer, Herrn Dr. David Fellhauer für die ständige Diskussionsbereitschaft, die konstruktiven Ideen und Kritiken sowie die fachliche Beratung.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Marcus Altmaier und Herrn Dr. Xavi Gaona für die fachliche Beratung während meiner Promotion.

Dem Strahlenschutzteam um Herrn Gerd Christill und Herrn Thorsten Hoffmann danke ich für die Unterstützung beim Ausschleusen von Proben aus den Handschuhboxen sowie Herrn Jonas Rentmeister für die Wartung der Handschuhboxen.

Ich danke Herrn Dr. Dieter Schild für die REM/EDX-Aufnahmen und Herrn Thomas Roth für die CE-MS-Messungen.

Ebenfalls danken möchte ich Frau Dr. Kathy Dardenne und Herrn Dr. Jörg Rothe für die Betreuung und fachliche Beratung während meiner Strahlzeit an der INE-Beamline der *KIT Light Source*, sowie für die Unterstützung bei der Auswertung der XAFS-Daten.

Ich danke Cedric Reitz, Aline Thumm, Fabian Greb, Thomas Roth, Nadine Gill, Daniel Glückman, Christian Vollmer, Christian Kiefer, Felix Häußler, Hanna Kaufmann, Nils Huber, Paul Fürst, Sven Schenk, Kiara Maurer und Emily Reynolds für die vielen tollen Gespräche, seien sie fachlicher oder privater Natur gewesen.

Ein großes Dankeschön gilt meinen Freunden, meiner Familie und meiner Verlobten Judyta Schäfer, die mich während meiner gesamten Promotionszeit unterstützt haben.

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden systematische Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten, zur Speziation und zur Festphasenbildung von Pu(III) und Pu(IV) in carbonathaltigen wässrigen Lösungen bei einer Temperatur von $T = 23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, entsprechende chemische Modelle entwickelt und thermodynamische Konstanten und Parameter evaluiert.

Im Kontext der Sicherheitsforschung für nukleare Endlager werden auch geochemische Aspekte beleuchtet. Hierbei wird in einem prinzipiellen Szenario der Kontakt der radioaktiven Abfälle mit wässrigen Lösungen und eine Freisetzung von Radionukliden unterstellt. Plutonium ist das Haupttransuranelement in abgebrannten Kernbrennstoffen und kann in aquatischen Systemen in den sich vom chemischen Verhalten stark unterscheidenden Oxidationsstufen Pu(III) bis Pu(VI) auftreten. Unter den anaerob-reduzierenden Bedingungen eines geologischen Tiefenendlagers sind Pu(III) und Pu(IV) zu erwarten. Carbonat ist in der Natur allgegenwärtig und beeinflusst die feste und gelöste Speziation sämtlicher Actinid-Oxidationsstufen mitunter recht stark. Daher ist auch ein Einfluss von Carbonat auf die Löslichkeit, Speziation und Festphasenbildung von Pu(III) und Pu(IV) zu erwarten, welcher allerdings für Pu(III) bisher noch nicht systematisch untersucht wurde.

Im ersten Teil dieser Dissertation wurden drei carbonathaltige Pu(III)-Festphasen ($\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$) durch das Equilibrieren von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in entsprechenden Na^+ - bzw. K^+ - HCO_3^- - CO_3^{2-} - Cl^- -haltigen Lösungen bei einer Temperatur von $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ synthetisiert. Die Pu(III)-Festphasen wurden mittels Vis-NIR-, XRD- und REM/EDX-Untersuchungen charakterisiert. Zusätzlich wurde die Pu L3-Kante der Festphasen per XAFS an der INE-Beamline der *KIT Light Source* des *Karlsruhe Research Accelerator (KARA)* untersucht. Anschließend wurde das Löslichkeitsverhalten der synthetisierten Festphasen mittels Serien von Löslichkeitsexperimenten aus der Untersättigung als Funktion des pH_m -Werts und der Ionenstärke untersucht. Die Experimente fanden in einer Handschuhbox mit einer Atmosphäre aus 99 % Ar und 1 % CO_2 bei einer Temperatur von $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ statt. Über einen Zeitraum von bis zu 156 Tagen wurden in den Proben zu verschiedenen Zeitpunkten der pH_m -Wert sowie die $[\text{Pu(III)}]$ -Konzentration bestimmt. Die experimentellen Daten wurden mit den berechneten Löslichkeitswerten auf Basis chemisch-thermodynamischen Modelle für Am(III)/Cm(III) verglichen, welche die SIT-Theorie zur Korrektur von Ionenstärkeeffekten verwenden. Mittels des Programms *FitEq1*^[1] wurden diese SIT-Modelle an die experimentellen Löslichkeitsdaten angepasst und erstmalig ein vollständiger Satz an thermodynamischen Löslichkeitskonstanten für das Pu(III)-Carbonat-System abgeleitet.

Dabei zeigt sich, dass die Pu(III)-Carbonatfestphasen $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in Gegenwart von Spurenkonzentrationen an Carbonat als löslichkeitsbestimmende Festphase ablösen und die Pu(III)-Löslichkeit kontrollieren. Dabei sind deren Löslichkeiten um mehrere Größenordnungen geringer als die von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$, wodurch sie einen realistischen Rückhaltemechanismus (Löslichkeitsbegrenzung) für Pu(III) im Nahfeld eines Endlagers darstellen.

In einer früheren Untersuchung am KIT-INE wurde das Löslichkeitsverhalten von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonathaltigen Lösungen untersucht, und der ternäre Komplex $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ nachgewiesen. Im zweiten Teil der vorliegenden Dissertation wurde das Löslichkeitsverhalten von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen mit $I_m = 1,02 \text{ m}$ aus der Übersättigung als Funktion des pH_m -Werts untersucht. Im Gegensatz zu den früheren Experimenten, die in einer Handschuhbox mit 100 % Argonatmosphäre durchgeführt wurden, fanden die Löslichkeitsexperimente in einer Handschuhbox mit einer Atmosphäre aus 99 % Ar und 1 % CO_2 statt. Die experimentellen Löslichkeitsdaten wurden mit den berechneten Löslichkeitskurven eines SIT-Modells verglichen, das auf den thermodynamischen Pu(IV)-Daten basiert. Das SIT-Modell wurde an die experimentellen Daten angepasst und es konnte die thermodynamische Komplexbildungskonstante von $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ abgeleitet werden.

Die in dieser Dissertation vorgestellten Synthesen und Untersuchungen tragen zu einem verbesserten wissenschaftlichen Verständnis des Löslichkeitsverhaltens, der Speziation und der Festphasenbildung von Pu(III) und Pu(IV) in carbonathaltigen Lösungen bei - sowohl im Kontext der Endlagerung nuklearer Abfälle als auch in der Grundlagenforschung.

Abstract

As part of this dissertation, systematic investigations were conducted focusing on the solubility behavior, speciation, and solid phase formation of Pu(III) and Pu(IV) in carbonate-containing aqueous solutions at a temperature of $T = 23 \pm 2$ °C. Corresponding chemical models were developed and thermodynamic constants and parameters were evaluated.

Geochemical aspects are also examined in the context of safety research for nuclear waste repositories. In a basic scenario, contact between radioactive waste and aqueous solutions and the release of radionuclides are assumed. Plutonium is the main transuranic element in spent nuclear fuel and can occur in aquatic systems in oxidation states ranging from Pu(III) to Pu(VI), which differ greatly in their chemical behavior. Under the anaerobic-reducing conditions of a deep geological repository, Pu(III) and Pu(IV) are to be expected. Carbonate is ubiquitous in nature and has a strong influence on the solid and dissolved speciation of all actinide oxidation states. Therefore, an influence of carbonate on the solubility, speciation, and solid phase formation of Pu(III) and Pu(IV) is also to be expected, although this has not yet been systematically investigated for Pu(III).

In the first part of this dissertation, three carbonate-containing Pu(III) solid phases were synthesized by equilibrating $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in corresponding Na^+ - or K^+ - HCO_3^- - CO_3^{2-} - Cl^- -containing solutions at a temperature of 23 ± 2 °C. The Pu(III) solid phases ($\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ and $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$) were characterized using Vis-NIR, XRD, and REM/EDX analyses. In addition, the Pu L3-edge of the solid phases was investigated by XAFS at the INE beamline of the *KIT Light Source* at the *Karlsruhe Research Accelerator (KARA)*. Subsequently, the solubility behavior of the synthesized solid phases was investigated by batch solubility experiments from undersaturation conditions as a function of the pH_m and ionic strength. The experiments were carried out in a glove box with an atmosphere of 99% Ar and 1% CO_2 at a temperature of 23 ± 2 °C. Over a period of up to 156 days, the pH_m value and the $[\text{Pu(III)}]$ concentration were determined in the samples at various time points. The experimental data were compared with the calculated solubility values based on chemical and thermodynamic models for Am(III)/Cm(III), which use SIT theory to correct for ionic strength effects. Using the *FitEq1*^[1] program, these SIT models were adapted to the experimental solubility data and, for the first time, a complete set of thermodynamic solubility constants for the Pu(III) carbonate system was derived.

The results obtained in this work demonstrate that, even in the presence of low concentrations of carbonate, the carbonate solid phases replace $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ as the solubility-determining solid phase and control the Pu(III) solubility. Their solubilities are several orders of magnitude lower than those of $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$. Consequently, Pu(III) solubility is limited in the near field of a final repository.

In an earlier study at KIT-INE, the solubility behavior of $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonate-containing solutions was investigated, and the formation and predominance of the ternary complex $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ was proposed. In the second part of this dissertation, the solubility behavior of $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonate-containing NaCl solutions with $I_m = 1.02$ m from undersaturation

conditions was investigated as a function of the pH_m . In contrast to the earlier experiments carried out in a glove box with a 100% argon atmosphere, the solubility experiments in this work were carried out in a glove box with an atmosphere of 99% Ar and 1% CO_2 . The experimental solubility data were compared with the calculated solubility curves of an SIT model based on the thermodynamic Pu(IV) data. The SIT model was adjusted to the experimental data and the thermodynamic complexation constant of $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ was derived.

The syntheses and investigations presented in this dissertation contribute to an improved scientific understanding of the solubility behavior, speciation, and solid phase formation of Pu(III) and Pu(IV) in carbonate-containing solutions—both in the context of nuclear waste disposal and in basic research.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Hintergrund der Arbeit.....	1
1.2	Gleichgewichtsreaktionen.....	2
1.3	Aquatische Chemie von Plutonium.....	3
1.3.1	Hydrolyse von Plutonium	5
1.3.1.1	Hydrolyse von Pu(III) in Abwesenheit komplexierender Komplexe.....	5
1.3.1.2	Hydrolyse von Pu(IV) von in Abwesenheit komplexierender Komplexe.....	6
1.3.2	Carbonatkomplexierung von Plutonium	8
1.3.2.1	Carbonatkomplexierung von Pu(III)	8
1.3.2.2	Carbonatkomplexierung von Pu(IV).....	9
1.4	Thermodynamische Modelle von Pu(OH) ₃ (am) und PuO ₂ (am,hyd)	10
1.5	Thermodynamische Konstanten und Ionwechselwirkungskoeffizienten.....	18
1.6	Gleichgewichtsbeziehungen zwischen H ⁺ -OH ⁻ -HCO ₃ ⁻ -CO ₃ ²⁻ und CO ₂ -Partialdruck .	20
1.7	Specific Ion interaction theory (SIT-Theorie).....	23
1.8	Konzept der chemischen Analoga für Pu(III) und Pu(IV)	25
1.9	Motivation der vorliegenden Dissertation.....	27
2	Experimenteller Teil.....	28
2.1	Verwendete Chemikalien und analytische Methoden.....	28
2.1.1	Elektrische Geräte	29
2.1.2	²⁴² Pu.....	29
2.1.3	Analysemethoden für die Charakterisierung der Festphasen	30
2.1.3.1	Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie	30
2.1.3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	30
2.1.3.3	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)	31
2.1.3.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	32
2.1.4	Kapillarelektrophorese gekoppelt mit Massenspektrometrie (CE-MS)	33
2.1.5	Bestimmung der ²⁴² Pu-Konzentration in Lösung	33
2.1.5.1	Flüssigszintillationszählung (LSC)	33
2.1.5.2	Flüssig-Flüssig-Extraktion	34
2.1.6	pH-Messung.....	35
2.1.6.1	pH-Messung in dieser Arbeit	36
2.2	Synthese der Festphasen	37
2.2.1	Pu(OH) ₃ (am)	37

2.2.2	$\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	39
2.2.3	$\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	40
2.2.4	$\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	41
2.2.5	$\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$	41
2.3	Durchführung der Löslichkeitsexperimente	41
3	Ergebnisse und Diskussion.....	45
3.1	Charakterisierung von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$	45
3.2	Untersuchung von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl-und KCl-Lösungen	48
3.2.1	Charakterisierung von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	48
3.2.2	Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen	56
3.2.2.1	Thermodynamisches Modell	59
3.2.2.2	SIT Plot.....	65
3.2.3	Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen	70
3.2.3.1	Chemisches und thermodynamisches Modell	72
3.2.3.2	SIT Plot.....	75
3.2.4	Schlussfolgerung	79
3.3	Untersuchung von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen	81
3.3.1	Charakterisierung von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	81
3.3.2	Löslichkeit von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl Lösungen.....	87
3.3.2.1	Chemisches und thermodynamisches Modell	89
3.3.2.2	SIT Plot.....	94
3.3.3	Schlussfolgerung	98
3.4	Untersuchung von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen.....	99
3.4.1	Charakterisierung von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	99
3.4.2	Löslichkeit von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen	104
3.4.2.1	Chemisches und thermodynamisches Modell	105
3.4.3	Schlussfolgerung	110
3.5	Untersuchung von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen.....	112
3.5.1	Charakterisierung von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$	112
3.5.2	Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen	112
3.5.2.1	Chemisches und thermodynamisches Modell	113
3.5.3	Bestimmung des Oxidationszustands von $[\text{Pu}](\text{aq})$ in den Löslichkeitsexperimenten mittels CE-MS.....	116
3.5.4	Schlussfolgerung	120

3.6	Vergleich der Löslichkeiten und Stabilitäten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in NaCl dominierten Lösungen in Abhängigkeit von Ionenstärke und Carbonatkonzentration.....	121
4	Zusammenfassung.....	128
5	Literaturverzeichnis.....	130
6	Anhang.....	138

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Berechnete molale Löslichkeiten von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (blau) und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ (rot) in 0,10 m NaCl-Lösung mit $[\text{C}_{\text{tot}}] = 0$ mM (linke Seite) bzw. 2 mM (rechte Seite) und die zugehörigen Speziationslinien der entsprechenden gelösten Komplexe.	15
Abbildung 2: Links: Pourbaix-Diagramme in 0,10 m NaCl mit $[\text{C}_{\text{tot}}] = 0$ mM für $[\text{Pu}_{\text{tot}}] = 2$ mM und $1 \text{ E-}12 \text{ M}$; Rechts: Pourbaix-Diagramme in 0,10 m NaCl mit $[\text{C}_{\text{tot}}] = 2$ mM für $[\text{Pu}_{\text{tot}}] = 2$ mM und $1 \text{ E-}12 \text{ M}$	17
Abbildung 3: Standardpotentiale von Plutonium ($I = 0$; $T = 25^\circ\text{C}$) ^[101]	38
Abbildung 4: (a) Dreielektrodenaufbau mit $\text{Pu}(\text{VI})$ -Stammlösung in 2 M HClO_4 ; (b) Pu^{3+} -Lösung in 2 M HClO_4 ; (c) frisch gefälltes $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$	38
Abbildung 5: (a) $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$; (b) $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$; (c) $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und (d) $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$	40
Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Löslichkeitsexperiments aus der Untersättigung zuzüglich der verwendeten analytischen Methoden.	43
Abbildung 7: Vis-NIR Spektrum von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ gelöst in 1 M HCl (blau), $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ in 1 M HClO_4 Referenz von Cohen ^[106] (schwarz) und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 Referenz (rot) ^[107]	46
Abbildung 8: REM-Aufnahmen von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ bei verschiedenen Vergrößerungen.	47
Abbildung 9: Pulverdiffraktogramm von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (blau) und Referenzdiffraktogramme von Pu_2O_3 ^[109] (schwarz) und PuO_2 ^[108] (rot).	48
Abbildung 10: Vis-NIR Spektrum von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ gelöst in 0,5 M HClO_4 (blau) und Referenzspektren, $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ in 1 M HClO_4 ^[106] (schwarz) und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 (rot) ^[107]	49
Abbildung 11: REM-Aufnahmen von PuCO_3OH der ersten Synthese (a und b), der zweiten Synthese (c und d) und der Synthese in 3 M KCl (e und f).	51
Abbildung 12: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (grün), $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der ersten Synthese (blau), $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der zweiten Synthese (rot), $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der Synthese in 3 M KCl (violett), sowie der Referenzen für $\text{NdCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[110] (schwarz) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[111] (orange). Die mit * markierten Signalmaxima sind KCl -Signalen zuzuordnen (siehe Abbildung A4).	53
Abbildung 13: Festphasen Struktur von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ entlang der A-Achse (a), der B-Achse (b), der C-Achse (c) sowie entlang einer mittleren Orientierung (d) (Pu , blau; O der Carbonatgruppe, rot; O der Hydroxygruppe, orange und Kohlenstoff, grau).	54
Abbildung 14: Pu L3 -EXAFS-Spektrum (links) und Fourier-Transformationsspektrum (rechts) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mit den zugehörigen Fits. Die grau gestrichelten Kästen markieren den gefitteten Bereich.	55
Abbildung 15: Experimentell bestimmte Pu L3 -Kanten XANES von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ (blau) und der Pu^{3+} -Referenz (schwarz).	56
Abbildung 16: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,10 – 5,61 m wässriger NaCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ \%}$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (schwarze durchgezogene Linie: „Bester Fit“, Anpassung von Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten, rote durchgezogene Linie: „Fit 8“, Anpassung der Löslichkeitskonstante unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten für Am). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.	57

Abbildung 17: Berechnetes Löslichkeitsmodell für $\text{AmCO}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in 0,10 m NaCl mit $p_{\text{CO}_2} = 0,01$ bar, sowie die für die Berechnung ausgewählten Komplexe.	62
Abbildung 18: SIT-Plot für die Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitskonstante von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mit und ohne 5.61 m NaCl.....	67
Abbildung 19: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,10 – 5,61 m wässriger NaCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1$ % (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{AmCO}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (blau durchgezogene Linie, Verwendung der mittels SIT Plots abgeleiteten thermodynamischen Löslichkeitskonstante). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.	69
Abbildung 20: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,10 – 4,54 m wässriger KCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1$ % (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{AmCO}_3\text{OH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie; Basis ist hierfür das Aktivitätsmodell für NaCl-Lösungen) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (schwarz durchgezogene Linie: „Bester Fit“, Anpassung der Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten, rote durchgezogene Linie „Fit 8“, Anpassung der Löslichkeitskonstante unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten für Am). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.	71
Abbildung 21: SIT-Plot für die Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitskonstante von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mit (rote Linie) und ohne Berücksichtigung der thermodynamischen Daten für 0,25 m, 1,03 m und 4,54 m KCl (blaue Linie).	76
Abbildung 22: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,10 – 4,54 m wässriger KCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1$ % (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{AmCO}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (blau durchgezogene Linie, Verwendung der mittels SIT Plots abgeleiteten thermodynamischen Löslichkeitskonstante). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.	78
Abbildung 23: Vis-NIR-Spektrum von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ gelöst in 0,2 M HCl (blau) im Vergleich zu Referenzspektren, $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ in 1 M HClO_4 ^[106] (schwarz) und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 (rot) ^[107]	81
Abbildung 24: REM-Aufnahmen von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ der ersten (a und b) und der zweiten Synthese (c und d) bei verschiedenen Vergrößerungen.	83
Abbildung 25: Pulverdiffraktogramme von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (grün), $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ der ersten Synthese (blau), der zweiten Synthese (rot), sowie der Referenzen von $\text{Na}_3(\text{Ce}_{1,2}\text{Ca}_{1,16}\text{Na}_{0,4}\text{Sr}_{0,24})(\text{CO}_3)_5$ ^[116] (schwarz) und $\text{Na}_4\text{La}_2(\text{CO}_3)_5$ ^[117] (orange). Die mit * markierten Signalmaxima können Signalmaxima von NaCl zugeordnet werden.	84
Abbildung 26: Pu L3-EXAFS-Spektrum (links) und Fourier Transformationsspektrum (rechts) von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ mit den zugehörigen Fits. Der Fitbereich ist jeweils durch die gestrichelte Linie (grau) markiert.	85

Abbildung 27: Experimentelle Pu-L3-Kanten XANES von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ (blau) und der gemessenen Pu^{3+} -Referenz (schwarz).	86
Abbildung 28: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 0,10 – 3,20 m wässrigen NaCl-Lösungen unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (schwarze durchgezogene Linie: „Bester Fit“, Anpassung von Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten, rote durchgezogene Linie: „Fit 8“, Anpassung von Löslichkeitskonstante unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten für Am(III)). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.	88
Abbildung 29: Berechnetes Löslichkeitsmodell für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in 0,10 m NaCl, sowie die für die Berechnung ausgewählten Komplexe.	92
Abbildung 30: SIT-Plot für die Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitskonstante von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Vom SIT-Plot ausgeschlossene Daten sind als offene Quadrate markiert.	96
Abbildung 31: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in 0,10 – 3,20 m wässriger NaCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (blau durchgezogene Linie, Verwendung der mittels SIT Plots abgeleiteten thermodynamischen Löslichkeitskonstante). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.	97
Abbildung 32: Vis-NIR-Spektrum von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ gelöst in 1 M HNO_3 (blau) und Referenzen, $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ in 1 M HClO_4 [106] (schwarz) und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 (rot) [107].	99
Abbildung 33: REM-Aufnahmen von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2$ bei verschiedenen Vergrößerungen.	100
Abbildung 34: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (grün), $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2$ (blau) und den Referenzen $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2$ [121] (schwarz) und $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2$ [121] (rot).	101
Abbildung 35: Pu L3-EXAFS-Spektrum (links) und Fourier Transformationsspektrum (rechts) von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ mit den zugehörigen Fits. Der Fitbereich ist jeweils durch die gestrichelte Linie (grau) markiert.	102
Abbildung 36: Experimentelle Pu-L3-Kanten XANES von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ (blau) und der gemessenen Pu^{3+} -Referenz (schwarz).	103
Abbildung 37: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 0,10 und 1,57 m wässriger KCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus der NEA-TDB 2020 (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (schwarze durchgezogene Linie: „Bester Fit“, Anpassung von Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten, rote durchgezogene Linie: „Fit 8“, Anpassung der Löslichkeitskonstante unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten für Am).	104
Abbildung 38: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 0,10 und 1,57 m wässriger KCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{PuCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus Kapitel 3.2.3.2 (schwarz gestrichelte	

Linie) und an die experimentellen Daten angepasste $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ -Modelle (schwarze durchgezogene Linie: „Bester Fit“, Anpassung von Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten, rote durchgezogene Linie: „Fit 8“, Anpassung der Löslichkeitskonstante unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten für Am).	107
Abbildung 39: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 0,10 m wässriger KCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1 \%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (blau durchgezogene Linie, Verwendung der mittels SIT Plots abgeleiteten thermodynamischen Löslichkeitskonstante).	109
Abbildung 40: Berechnete molale Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$, $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 3,29 m KCl mit $C_{\text{tot}} = 0,2 \text{ M}$	111
Abbildung 41: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(IV)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in 1,02 m wässriger NaCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1 \%$ (rote Karos). Im Vergleich drei thermodynamische Modelle auf Basis der SIT-Theorie und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ als Löslichkeitsbestimmender Festphase: SIT Modell 1 (schwarz gestrichelte Linie) basiert auf den thermodynamischen Daten für Pu(IV)-Komplexe aus der NEA-TDB 2020 ^[10] , SIT Modell 2 (schwarz durchgezogene Linie) basiert zusätzlich auf dem ternären Pu(IV)-OH-CO ₃ -Komplex ^[39] und SIT Modell 3 (rot durchgezogene Linie) beinhaltet die an die experimentellen Daten angepasste Komplexbildungskonstante des Pu(IV)-OH-CO ₃ -Komplexes. Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.	113
Abbildung 42: Berechnete Löslichkeitsmodelle für $\text{PuO}_2(\text{am})$ in 1,02 m NaCl und die für die Berechnung verwendeten Komplexe: Links ohne Berücksichtigung des ternären $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplexes, Rechts unter Berücksichtigung des ternären $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplexes.	115
Abbildung 43: Pourbaix-Diagramm von Pu berechnet für $[\text{Pu}_{\text{tot}}] = 10^{-5} \text{ m}$ in einer NaCl-Lösung mit einer Ionenstärke $I_{\text{m}} = 0,10 \text{ m}$. Entnommen aus Tasi 2018 ^[27] ; Copyright Tasi 2018 ^[27]	117
Abbildung 44: Experimentell bestimmte Pu(III) : Pu(IV) Verteilungen in Löslichkeitsexperimenten in 1,02 m NaCl mit $p_{\text{CO}_2} = 1 \%$, mit und ohne Hydrochinon als Redoxstabilisator, bei niedrigen und leicht alkalischen pH_{m} -Bedingungen.....	119
Abbildung 45: Berechnete molale Löslichkeiten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 0,10 m NaCl mit $[C_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ bzw. $p_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ bar}$ sowie die zugehörigen Pourbaix-Diagramme mit $[\text{Pu}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ und 1 E-12 M	123
Abbildung 46: Berechnete molale Löslichkeiten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 1,02 m NaCl mit $[C_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ bzw. $p_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ bar}$ sowie die zugehörigen Pourbaix-Diagramme mit $[\text{Pu}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ und 1 E-12 M	125
Abbildung 47: Berechnete molale Löslichkeiten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 3,20 m NaCl mit $[C_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ bzw. $p_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ bar}$ sowie die zugehörigen Pourbaix-Diagramme mit $[\text{Pu}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ und 1 E-12 M	127

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Komplexbildungs- und Löslichkeitskonstanten bei $T = 25\text{ °C}$. Falls nicht anders angegeben entstammen die thermodynamischen Daten der NEA-TDB 2020 ^[10] ...	18
Tabelle 2: Ausgewählte Ionwechselwirkungskoeffizienten. Wenn nicht anders angegeben wurden die Koeffizienten der NEA-TDB 2020 ^[10] entnommen.....	20
Tabelle 3: Verwendete Gleichgewichtskonstanten für die Berechnung der $\text{H-OH-CO}_2(\text{aq})$ - $\text{HCO}_3\text{-CO}_3$ -Konzentrationen in dieser Arbeit. Die thermodynamischen Daten entstammen der NEA 2020 ^[10]	23
Tabelle 4: Ionenradien von Pu^{3+} , Pu^{4+} und ausgewählter chemischer Analoga mit CN = 8 in wässriger Lösung ^{[12] [78]}	26
Tabelle 5: Verwendete Chemikalien.	28
Tabelle 6: Verwendete elektrische Geräte.....	29
Tabelle 7: In dieser Arbeit verwendeten Korrekturfaktoren A_m in wässrigen NaCl-bzw. KCl-Systemen bei 25 °C und einer ROSS-Elektrode mit 3 M KCl als Elektrodenflüssigkeit.....	37
Tabelle 8: Auflistung der Reihen von Löslichkeitsexperimenten aus der Untersättigung unter Angabe der verwendeten Festphase, Salzmatrix, sowie der untersuchten Ionenstärke und dem untersuchten pH-Bereich.	42
Tabelle 9: Umrechnung von molarer Konzentration (c_A) auf molale Konzentration (m_A) und Ionenstärke für wässrige NaCl- und KCl-Lösungen. Die Werte für die Dichten stammen aus Söhnel/Novotny ^[105]	44
Tabelle 10: Charakteristische Signalmaxima von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 1 M HCl, sowie von den Pu^{3+} - und Pu^{4+} -Referenzen ^{[106] [107]}	46
Tabelle 11: Durchschnittliche elementare Zusammensetzung [Atom%] und Pu : O Verhältnis von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$	47
Tabelle 12: Charakteristische Signalmaxima von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,5 M HClO_4 , sowie von den Pu^{3+} - und Pu^{4+} -Referenzen ^{[106] [107]}	49
Tabelle 13: Durchschnittliche elementare Zusammensetzung [Atom%] und C : Pu: O-Verhältnis von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der ersten, zweiten und Synthese in 3 M KCl.	52
Tabelle 14: Einheitszellparameter von $\text{NdCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[110] und von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, die durch Rietveld-Analyse erhalten wurde.	53
Tabelle 15: Strukturparameter von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ durch die EXAFS Untersuchung; mit *markierte Zahlen wurden während der Simulation konstant gehalten; Simulationsfehler: Koordinationszahl, $\pm 20\%$; σ^2 , 0.0006 Å^2 ; R, 0.02 Å	55
Tabelle 16: Energieposition der White Line von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, der Pu^{3+} -Referenz und der Pu^{3+} -Referenz aus der Literatur ^[112]	56
Tabelle 17: Maximal zu erreichender pH_m -Wert in NaCl-Lösungen ohne Überschreitung der Ionenstärke für das System NaCl-NaOH- Na_2CO_3 bei einem CO_2 -Partialdruck von 10 mbar....	58
Tabelle 18: Ausgewählte thermodynamische Daten aus der NEA 2020 ^[10] für das Löslichkeitsmodell von $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	61
Tabelle 19: Auflistung der einzelnen Fits mit den Kombinationen der angepassten Komplexbildungskonstanten. Ein „X“ kennzeichnet, dass die Konstante innerhalb des Fits angepasst wurde, ein „-“ markiert, dass der Wert des Am(III)-Systems verwendet wurde.	63
Tabelle 20: Logarithmische konditionelle Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten für das Löslichkeitsmodell von $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und der an die experimentellen Löslichkeitsdaten angepassten Löslichkeitsmodelle von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	64

Tabelle 21: Konditionelle Löslichkeitskonstanten für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, Debye-Hückel-Term und Aktivität von Wasser bei unterschiedlichen NaCl-Ionenstärken.	66
Tabelle 22: Aus den SIT Plots berechnete Werte für $\varepsilon\text{Pu3} + / \text{Cl}$ – für die Festphasen $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in NaCl und KCl, sowie $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in NaCl.	68
Tabelle 23: Maximal zu erreichender pH_m -Wert in KCl Lösungen ohne Überschreitung der Ionenstärke für das System KCl-KOH- K_2CO_3 bei einem CO_2 -Partialdruck von 10 mbar.	72
Tabelle 24: Konditionelle Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten $\log *K_{\text{s},0}$ bzw. $\log * \beta_{\text{a,b}}$ für das Löslichkeitsmodell von $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und der an die experimentellen Löslichkeitsdaten angepassten Löslichkeitsmodelle von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	74
Tabelle 25: Konditionelle Löslichkeitskonstanten für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, Debye-Hückel-Term, Wasseraktivität und abgeleitete thermodynamische Löslichkeitskonstante bei unterschiedlichen KCl-Ionenstärken.	76
Tabelle 26: Charakteristische Signalmaxima von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ in 0,2 M HCl, sowie von den Pu^{3+} - und Pu^{4+} -Referenzen ^{[106] [107]}	82
Tabelle 27: Elementare EDX-Zusammensetzung und Na : Pu : C : O : Cl-Verhältnis von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ der ersten und zweiten Synthese sowie der Durchschnittswert.	84
Tabelle 28: Strukturparameter von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ durch die EXAFS Untersuchung; mit * markierte Zahlen wurden während der Simulation konstant gehalten; Simulationsfehler: Koordinationszahl, $\pm 20\%$; σ^2 , $0.0006 \text{ \AA}^2$; R, $0.02 \text{ \AA}$	85
Tabelle 29: Energieposition der White Line von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, der Pu^{3+} -Referenz und der Pu^{3+} -Referenz aus der Literatur ^[112]	86
Tabelle 30: Ausgewählte thermodynamische Daten aus der NEA 2020 für das Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	91
Tabelle 31: Konditionelle Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten für das Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und der an die experimentellen Löslichkeitsdaten angepassten Löslichkeitsmodelle von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Fett markierte Konstante sind im Rahmen des Fits angepasst worden.	93
Tabelle 32: Konditionelle Löslichkeitskonstanten für $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, Debye-Hückel-Term und Wasseraktivität bei unterschiedlichen NaCl-Ionenstärken.	95
Tabelle 33: Charakteristische Signalmaxima von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 1 M HNO_3 , sowie von den Pu^{3+} - und Pu^{4+} -Referenzen ^{[106] [107]}	99
Tabelle 34: Durchschnittliche elementare Zusammensetzung [Atom%] und K : Pu : C : O : Cl-Verhältnis von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	100
Tabelle 35: Strukturparameter von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ durch die EXAFS Untersuchung; mit * markierte Zahlen wurden während der Simulation konstant gehalten; Simulationsfehler: Koordinationszahl, $\pm 20\%$; σ^2 , $0.0006 \text{ \AA}^2$; R, $0.02 \text{ \AA}$	102
Tabelle 36: Energieposition der White Line von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, der Pu^{3+} -Referenz und der Pu^{3+} -Referenz aus der Literatur ^[112]	103
Tabelle 37: Konditionelle Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten für die Löslichkeitsmodelle von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{PuCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und die an die experimentellen Löslichkeitsdaten angepassten Löslichkeitsmodelle von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$. Fett markierte Konstanten wurden im Rahmen des Fits angepasst.	108
Tabelle 38: Ausgewählte thermodynamische Daten aus der NEA 2020 ^[10] und der Dissertation von J. Schepperle ^[39] für das Löslichkeitsmodell von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$	114

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

(am)	Röntgenamorph (fest)
(aq)	Aquatisch (in Wasser gelöst)
(cr)	Kritallin (fest)
(g)	Gasförmig
(hyd)	Hydratisiert
(l)	Flüssig
(s)	Fest
c (mol * L ⁻¹)	Molare Konzentration (Mol Substanz gelöst pro L Lösung)
CE-MS	Kapillarelektrophorese gekoppelt mit Massenspektrometrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EXAFS	Erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
I	Ionenstärke (molar (c) oder molal (m))
JRC	Joint Research Centre
kD	Kilodalton (Mass für Filtergröße)
log	Dekadischer Logarithmus
LSC	Flüssigszintillationszählung
m (mol * kg ⁻¹)	Molare Konzentration (Mol Substanz gelöst pro kg H ₂ O)
NAGRA	Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle
NEA	Nuclear Energy Agency der OECD
NEA-TDB	Thermodynamisches Datenbankprojekt der NEA
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
p.a.	Analysenrein (pro analysi)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SIT-Theorie	Specific Ion Interaction Theory
T	Temperatur in °C
TRLFS	Zeitaufgelöste Laserinduzierte Fluoreszenz Spektroskopie (Time-resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy)
Vis-NIR	Absorptionsspektroskopie mit sichtbarem bis nahinfrarotem Licht
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (X-ray Absorption Near Edge Structure)

XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie

1 Einleitung

1.1 Hintergrund der Arbeit

Der Hauptbestandteil von abgebranntem Kernbrennstoff ist Urandioxid (UO_2). Zusätzlich fallen bis zu ca. 3,3 % Spaltprodukte, bestehend aus den Elementen mit Massenzahlen im Bereich 70 bis 160 an, wobei Massenzahlen um 90 und 130 dominieren. Aus dem für den Reaktorbetrieb eingesetzten Uran bilden sich zudem in Folge von Neutroneneinfangreaktionen Transuranelemente wie Neptunium, Plutonium, Americium und Curium ^[2]. Dabei ist Plutonium mit ca. 1 % das am häufigsten vertretene Transuranelement ^{[3] [4]} und definiert aufgrund der langen Halbwertszeit des Hauptisotops, ^{239}Pu ($t_{1/2} = 24110$ Jahre) über mehr als 100000 Jahre die Radiotoxizität des abgebrannten Kernbrennstoffs.

International hat sich die direkte Endlagerung von abgebranntem Kernbrennstoff in tiefen geologischen Formationen etabliert ^{[2] [5]}. Die Aufgabe des Endlagers besteht darin, den nuklearen Abfall von der Biosphäre zu isolieren und die Wahrscheinlichkeit eines Eindringens durch Menschen zu minimieren. Zusätzlich muss der nukleare Abfall so lange zurückgehalten bzw. die Migration von Radionukliden in die Biosphäre so lange verzögert werden, bis ein wesentlicher Teil der Aktivität abgeklungen ist ^{[2] [6]}. Für die Endlagerung werden hochradioaktive Flüssigabfälle (aufgelöste Brennstäbe aus dem Wiederaufbereitungszyklus) durch das Einbetten in eine Glasmatrix immobilisiert und in spezielle Stahlbehälter gefüllt. Anschließend werden die Behälter in das Endlager in der entsprechenden Gesteinsformation eingebracht. Bei der direkten Endlagerung werden die abgebrannten Brennstäbe direkt in speziellen Stahlbehältern in das Endlager in der entsprechenden Gesteinsformation eingebracht ^{[2] [5]}. International werden geologische Tiefenendlager in Kristallgestein, Tongestein und Steinsalz in Betracht gezogen ^{[7] [8]}.

Unabhängig vom Wirtsgestein werden für alle Endlagerkonzepte Szenarien betrachtet, in welchen die Stahlbehälter durch Kontakt mit wässriger Lösung (partiell) korrodieren und es zur Freisetzung der radioaktiven Stoffe in die wässrige Phase kommt, welche damit grundsätzlich mobil sein können. ^[6]. Die potentielle Migration der Radionuklide in die Biosphäre kann ein radiologisches Sicherheitsrisiko darstellen.

Aus diesem Grund sind Kenntnisse über die ablaufenden geochemischen Prozesse, wie beispielsweise Löslichkeitsgleichgewichte, Komplexierungsreaktionen, Diffusionsprozesse, Redoxreaktionen sowie Adsorption an und Inkorporation in Mineralphasen, in Abhängigkeit der relevanten Grundwasserparameter (pH-Wert, Redoxbedingungen, Anwesenheit komplexierender Bestandteile und Ionenstärke) für die sicherheitsrelevanten Radionuklide notwendig. Diese Prozesse können sowohl zur Rückhaltung als auch zur Mobilisierung der Radionuklide beitragen.

Für die zuverlässige Abschätzung dieser geochemischen Prozesse sind Studien zur aquatischen Chemie und Thermodynamik der relevanten Radionuklide notwendig, da sie wichtige Parameter wie Gleichgewichtskonstanten, chemische und thermodynamische Modelle und Aktivitätskoeffizienten liefern ^[5].

1.2 Gleichgewichtsreaktionen

Im Falle einer reversiblen chemischen Reaktion stellt sich mit der Zeit zwischen Reaktanten und Produkten ein dynamisches Gleichgewicht ein. Bei Erreichen dieses Gleichgewichtszustands ändert sich von außen betrachtet die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs nicht mehr ^[9]. Gleichung (1) zeigt die allgemeine Formulierung einer Gleichgewichtsreaktion ^[10].



$$K_{y,x} = \frac{[M_xL_y]}{[M]^x \times [L]^y} \quad (2)$$

Durch die Gleichgewichtskonstante K wird ausgedrückt, auf welcher Seite das Gleichgewicht liegt (Reaktanten oder Produkte). Die Konzentrationen der Reaktanten und Produkte werden durch eckige Klammern $[X]$ ausgedrückt, x und y sind die stöchiometrischen Koeffizienten von M und L .

Diese Arbeit orientiert sich in der Nomenklatur an der der NEA-TBD 2020 ^[10]. In diesem Kontext werden „ K “ und „ β “ verwendet, um die schrittweise Bildungskonstante bzw. die Gesamtbildungskonstante auszudrücken.

In der Bildungskonstante gibt das indizierte y die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Liganden L an, das indizierte x entspricht der Anzahl der Metallionen M (falls $x = 1$ wird es in der Regel weggelassen). Enthält die Gleichgewichtsreaktion eine Deprotonierungsreaktion wird die Gleichgewichtskonstante mit einem vorangestellten * gekennzeichnet (siehe Gleichung (4)).



$$^*\beta_{y,x} = \frac{[M_xL_y] \times [H^+]^y}{[M]^x \times [HL]^y} \quad (4)$$

Als Löslichkeitskonstanten werden Gleichgewichtskonstanten bezeichnet, deren Reaktion einen Feststoff beinhalten. Ein indiziertes s in der Gleichgewichtskonstanten bzw. Löslichkeitskonstanten zeigt, dass es sich bei der Reaktion um eine Auflösungsreaktion handelt. Eine indizierte 0 zeigt an, dass die Reaktion nur unkomplexierte Spezies enthält. $K_{s,0}$ ist der allgemeine Ausdruck für die Löslichkeitskonstante (siehe Gleichung (6)).



$$K_{s,0} = [M]^x \times [L]^y \quad (6)$$

Gleichgewichtskonstanten in einem bestimmten Medium mit einer definierten Ionenstärke werden als konditionelle Gleichgewichtskonstanten bezeichnet und mit einem ' gekennzeichnet (z.B. $K'_{s,0}$). Gleichgewichtskonstanten in einem Medium unendlicher Verdünnung werden als thermodynamische Gleichgewichtskonstante definiert und mit einem ° versehen (z.B. $K^{\circ}_{s,0}$) [10].



$$K'_{y,x} = \frac{[M_xL_y]}{[M]^x \times [L]^y} \quad (8)$$

$$K^{\circ}_{l,m} = \frac{[M_xL_y] \times \gamma_{[M_xL_y]}}{[M]^x \times \gamma_{[M]}^x \times [L]^y \times \gamma_{[L]}^y} \quad (9)$$

Eine Gleichgewichtskonstante hängt von der Ionenstärke des Mediums bzw. der Konzentration aller Ionen in Lösung ab. In thermodynamischen Datenbanken werden Löslichkeitskonstanten in der Regel bei unendlicher Verdünnung ($I = 0$) angegeben. Um $K'_{s,0}$ in $K^{\circ}_{s,0}$ zu extrapolieren, werden die spezifischen Aktivitätskoeffizienten γ aller an der Reaktion beteiligten Spezies mit den entsprechenden Konzentrationen multipliziert. Falls Wasser an der Reaktion beteiligt ist, wird auch die spezifische Aktivität von Wasser der Gleichung hinzugefügt.

1.3 Aquatische Chemie von Plutonium

Plutonium als Haupttransuranelement in abgebrannten Kernbrennstoffen [3] [4] kann in wässriger Lösung in den Oxidationsstufen +III, +IV, +V und +VI thermodynamisch stabil vorliegen [11] [12]. In Abwesenheit anderer komplexierender Liganden liegen Pu(III) und Pu(IV) in wässriger Lösung als hydratisierte Pu^{3+} - und Pu^{4+} -Aquoionen vor, wobei die Anzahl der Solvensmoleküle jeweils im Bereich 8-9 liegt. Pu(V) und Pu(VI) bilden aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte hydrolysierte lineare transdioxo-Kationen, PuO_2^+ und PuO_2^{2+} , die in der hierzu senkrechten Ebene durch 5 H_2O -Moleküle koordiniert sind (sogenannte „Plutonyl-Ionen“) [5] [13] [12]. Dabei sind die Actinidenionen (inklusive Plutonium) als harte Pearsonsäuren klassifiziert [14] [15] und bilden daher mit „harten Basen“ (z.B. F^- , OH^- , CO_3^{2-} und Carboxylate) stabile Komplexe. Die Hydrolyse- und Komplexbildungskonstanten der Plutoniumionen korrelieren dabei mit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie zwischen dem Plutoniumion und den Ligandenionen gemäß Gleichung (10). Dabei ist z_M die Ladung des Plutoniumions und d_{M-L} der Abstand zwischen den Zentren von Plutoniumion und Ligandenion. Hieraus konnte auch gezeigt werden, dass die effektive Ladung (im Wesentlichen verantwortlich für die Stärke der Komplexe) in der äquatorialen Ebene der Actinyl-Ionen größer sein muss als die jeweilige Ionenladung, nämlich $\approx 2,3$ für PuO_2^+ bzw. $3,2$

für PuO_2^{2+} [16] [17] [18] [19]. Während für Pu^{3+} und Pu^{4+} die effektive Ladung der formalen Ladung entspricht.

$$\log \beta^\circ_{(M)} \propto e|E_{M-L} \propto (z_M/d_{M-L}) \quad (10)$$

Daraus ergibt sich eine Komplexbildungstendenz, die mit sinkender effektiver Ladung abnimmt: $\text{Pu}^{4+} > \text{PuO}_2^{2+} \geq \text{Pu}^{3+} > \text{PuO}_2^+$ [16]

Im Kontext der Endlagerung nuklearer Abfälle werden für ein Endlager stark reduzierende Redoxbedingungen erwartet [20] [21] [22]. Der zu Beginn der Einlagerung noch vorhandene Sauerstoff wird nach dem Verschließen des Endlagers durch Reaktion mit dem Behältermaterial und reduzierenden natürlichen Mineralien verbraucht. In Gegenwart von Wasser finden in den Stahlbehältern zusätzliche anaerobe Eisenkorrosionsprozesse statt, deren Redoxpotentiale langfristig im Bereich der unteren Wasserstabilitätsgrenzlinie liegen [7]. Für die Bewertung der Langzeitsicherheit von Endlagern sind daher die unter stark reduzierenden Redoxbedingungen dominanten trivalenten und tetravalenten Oxidationszustände von Plutonium von entscheidender Bedeutung [11].

In Abwesenheit komplexierender Liganden sind die Löslichkeiten von Pu(III) und Pu(IV) auf Gleichgewichtsreaktionen zwischen den binären Oxid-Hydroxid-Festphasen, $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ [11] [23] [24] bzw. $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$, [25] [26] [27] [24] [11] [28] und entsprechenden Hydrolyse-Komplexen des Pu(III) und Pu(IV) zurückzuführen. Entsprechende Studien zur Löslichkeit und Hydrolyse von Pu(III) [29] [30] [31] und Pu(IV) [28] [32] [33] [34] [35] unter reduzierenden Bedingungen sind bekannt.

Carbonat ist allgegenwärtig in der Natur und wird folglich als komplexierender Ligand im Endlagerkontext erwartet. Der Einfluss von Carbonat auf die Löslichkeit von Pu(IV) wurde in diversen Studien und Arbeiten untersucht [36] [37] [38] [39]. Dabei zeigte sich, dass Carbonat erst ab hohen Konzentrationen bzw. CO_2 -Partialdrücken einen Einfluss (Erhöhung) auf die Pu(IV)-Löslichkeit hat.

Für Pu(III) existieren nach derzeitigem Wissensstand keine systematischen Untersuchungen zum Einfluss von Carbonat auf die Löslichkeit. Der Einfluss von Carbonat auf die Löslichkeit der dreiwertigen chemischen Analoga von Pu(III), nämlich Am(III), Cm(III) und Nd(III) wurde hingegen umfassend untersucht. Neben den sich bildenden Carbonatkomplexen [40] [41] [42] und deren Komplexbildungskonstanten wurden auch zahlreiche die Löslichkeit kontrollierende carbonathaltige Festphasen dokumentiert bzw. synthetisiert [40] [41] [42] [43]. Daher wäre ein entscheidender Einfluss von Carbonat auf die Löslichkeit von Pu(III) und ein Einfluss auf die Pu(III) / Pu(IV) Redoxgrenzlinie zu erwarten, sofern sich die entsprechenden Festphasen und Komplexe im Falle von Pu(III) ausbilden.

Somit zählt die Komplexierung durch Carbonat neben der Hydrolyse zu den wichtigsten Gleichgewichtsreaktionen im Endlagerkontext [44] [45].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt daher darin, unter endlagernahen Lösungsbedingungen die Festphasenbildung, wässrige Speziation und Löslichkeit von Pu(III) und Pu(IV) in carbonathaltigen Salzlösungen systematisch zu untersuchen und entsprechende chemische und thermodynamische Modelle zu entwickeln bzw. zu evaluieren.

1.3.1 Hydrolyse von Plutonium

1.3.1.1 Hydrolyse von Pu(III) in Abwesenheit komplexierender Komplexe

Die Tendenz eines Metalls, in wässriger Lösung zu hydrolysieren, steigt mit dem Verhältnis von effektiver Ladung zu Größe ^{[18] [46]}. Aufgrund der Redoxsensitivität und Tendenz von Pu(III) zu Pu(IV) zu oxidieren kann die Hydrolyse von Pu(III) nur unter Kontrolle der Redoxbedingungen bei reduzierenden Bedingungen untersucht werden.

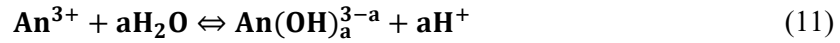
In der NEA-TDB 2020 ist für Pu(III) nur die Komplexbildungskonstante des ersten Pu(III)-Hydroxokomplexes dokumentiert ^[10]. Diese wurde von Cho et al. ^[31] mittels coulometrischer Titration einer Pu(III)-Lösung in 0,10 M NaClO₄ ermittelt. Die Änderung der Pu(III)-Konzentration, die aus der Änderung des pH-Werts resultiert, wurde mittels Spektralphotometrie gemessen.

Die Untersuchung der höheren Hydrolysekomplexe Pu(OH)₂⁺ und Pu(OH)₃(aq) sowie die Ableitung deren Komplexbildungskonstanten sind durch die Oxidation von Pu(III) zu Pu(IV), sowie die Ausfällung von Pu(III)- bzw. Pu(IV)-Hydroxiden schwierig umzusetzen.

Daher werden für die Abschätzung des Hydrolyseverhaltens von Pu(III) die gut untersuchten höheren Hydroxokomplexe (An(OH)₂⁺ und Am(OH)₃(aq)) der chemischen Analoga von Pu(III) verwendet, Am(III) und Cm(III).

Die Komplexbildungskonstanten für AmOH²⁺, Am(OH)₂⁺ und Am(OH)₃(aq) beruhen auf Extraktionsstudien, Löslichkeitsexperimenten sowie TRLFS- und potentiometrischen Untersuchungen von Am(III) und Cm(III) ^{[47] [48] [49] [50] [51] [52] [53] [54] [55] [56]}.

Die Hydrolyse der dreiwertigen Actiniden lässt sich als Reaktion des positiv geladenen Actinidions mit Wasser beschreiben (Gleichung (11)), $a = 1 - 3$ ist dabei der stöchiometrische Koeffizient für die an der Reaktion beteiligten H₂O-Moleküle. Die Definitionen der Komplexbildungskonstanten unter konditionellen und Standardbedingungen sind in den Gleichungen (12) - (15) dargestellt.



$$*\beta'_{1,a} = \frac{[\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}] \times [\text{H}^+]^a}{[\text{An}^{3+}]} \quad * \beta_{1,a}^\circ = \frac{[\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}] \times \gamma_{\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}} \times [\text{H}^+]^a \times \gamma_{\text{H}^+}^a}{[\text{An}^{3+}] \times \gamma_{\text{An}^{3+}}} \quad (12)$$

$$\log * \beta'_{1,a} = \log[\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}] + a \log[\text{H}^+] - \log[\text{An}^{3+}] \quad (13)$$

$$\log * \beta_{1,a}^\circ = \log[\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}] + \log \gamma_{\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}} + a \log[\text{H}^+] + a \log \gamma_{\text{H}^+} - \log[\text{An}^{3+}] - \log \gamma_{\text{An}^{3+}} - a \log a_w \quad (14)$$

$$\log * \beta_{1,a}^\circ = \log * \beta'_{1,a} + \log \gamma_{\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}} + a \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{An}^{3+}} - a \log a_w \quad (15)$$

Alternativ lässt sich die Hydrolyse auch als Komplexbildungsreaktion des positiv geladenen Actinidions mit Hydroxidionen beschreiben (Gleichung (16)). Die Gleichungen (17) - (20) zeigen die entsprechenden Definitionen der Komplexbildungskonstanten unter konditionellen sowie Standardbedingungen.



$$\beta'_{1,a} = \frac{[\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}]}{[\text{An}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^a} \quad \beta_{1,a}^\circ = \frac{[\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}] \times \gamma_{\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}}}{[\text{An}^{3+}] \times \gamma_{\text{An}^{3+}} \times [\text{OH}^-]^a \times \gamma_{\text{OH}^-}^a} \quad (17)$$

$$\log \beta'_{1,a} = \log[\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}] - \log[\text{An}^{3+}] - a \log[\text{OH}^-] \quad (18)$$

$$\log \beta_{1,a}^\circ = \log[\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}] + \log \gamma_{\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}} - \log[\text{An}^{3+}] - \log \gamma_{\text{An}^{3+}} - a \log[\text{OH}^-] - a \log \gamma_{\text{OH}^-} \quad (19)$$

$$\log \beta_{1,a}^\circ = \log \beta'_{1,a} + \log \gamma_{\text{An}(\text{OH})_a^{3-a}} - \log \gamma_{\text{An}^{3+}} - a \log \gamma_{\text{OH}^-} \quad (20)$$

1.3.1.2 Hydrolyse von Pu(IV) von in Abwesenheit komplexierender Komplexe

Die Löslichkeit von Pu(IV) wird über weite Lösungsbedingungen durch das binäre oxyhydroxidische $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ kontrolliert, welches auch als $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ bzw. aufgrund des

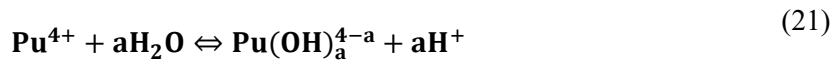
Hydratgehaltes „hyd“ bzw. $x \approx 2$ als $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ formuliert werden kann ^{[57] [58] [59]}. Das wasserfreie, durch Temperierung bei mehreren hundert Grad synthetisierbare, kristalline $\text{PuO}_2(\text{cr})$ ist thermodynamisch prinzipiell stabiler. Allerdings wurde in den Studien von Neck et al. festgestellt, dass die Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{cr})$ bei Equilibrierung mit wässriger Lösung eher dem Niveau des amorphen, wasserhaltigen $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ entspricht ^{[57] [16] [60]}, was nahelegt, dass sich die reine Oxidphase partiell (d.h. im Bereich der die Löslichkeit kontrollierenden Oberflächenbereiche der Festphase, weniger der Bulk-Phase) in die Wasserhaltige umwandelt.

Aufgrund des größeren Verhältnisses von effektiver Ladung und Ionengröße hydrolysiert $\text{Pu}(\text{IV})$ stärker als $\text{Pu}(\text{III})$. Pu^{4+} hydrolysiert stufenweise zu monomerem $\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}$, mit $a = 1 - 4$.

Die erste Hydrolysespezies bildet sich bereits im Bereich $\text{pH} = 0$. In Abhängigkeit von der Plutoniumkonzentration und vom pH -Wert können die Hydrolysespezies mit $a = 2 - 4$ polymerisieren und Oligomere bzw. Pu-Kolloide ausbilden. Die Tendenz von $\text{Pu}(\text{IV})$ zur Kolloidbildung und die niedrige Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ ab leicht sauren pH -Bedingungen gestalten die Untersuchungen der Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{IV})$ als äußerst anspruchsvoll.

Die Komplexbildungskonstanten für PuOH^{3+} , $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ in der NEA-TDB 2020 ^[10] beruhen auf den Arbeiten von Neck et al. ^{[59] [57]} und Metivier ^[61].

Die Gleichung (21) - (25) zeigen die Hydrolysereaktion von Pu^{4+} mit Wasser, sowie die Definitionen der Hydrolysekomplexe unter konditionellen und Standardbedingungen, mit $a = 1 - 4$ als stöchiometrischem Koeffizienten für die an der Reaktion beteiligten Wassermoleküle.



$${}^*\beta'_{1,a} = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}] \times [\text{H}^+]^a}{[\text{Pu}^{4+}]} \quad {}^*\beta_{1,a}^\circ = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}} \times [\text{H}^+]^a \times \gamma_{\text{H}^+}^a}{[\text{Pu}^{4+}] \times \gamma_{\text{Pu}^{4+}}} \quad (22)$$

$$\log {}^*\beta'_{1,a} = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}] + a \log[\text{H}^+] - \log[\text{Pu}^{4+}] \quad (23)$$

$$\log {}^*\beta_{1,a}^\circ = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}} + a \log[\text{H}^+] + a \log \gamma_{\text{H}^+} - \log[\text{Pu}^{4+}] - \log \gamma_{\text{Pu}^{4+}} - a \log a_w \quad (24)$$

$$\log {}^*\beta_{1,a}^\circ = \log {}^*\beta'_{1,a} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}} + a \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{Pu}^{4+}} - a \log a_w \quad (25)$$

Analog zur Hydrolyse von $\text{Pu}(\text{III})$ lässt sich die Hydrolyse von $\text{Pu}(\text{IV})$ als Komplexierungsreaktion von Pu^{4+} mit OH^- beschreiben (Gleichung (26)).



$$\beta'_{1,a} = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}]}{[\text{Pu}^{4+}] \times [\text{OH}^-]^a} \quad \beta^\circ_{1,a} = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}}}{[\text{Pu}^{4+}] \times \gamma_{\text{Pu}^{4+}} \times [\text{OH}^-]^a \times \gamma_{\text{OH}^-}^a} \quad (27)$$

$$\log \beta'_{1,a} = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}] - \log[\text{Pu}^{4+}] - a \log[\text{OH}^-] \quad (28)$$

$$\log \beta^\circ_{1,a} = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}} - \log[\text{Pu}^{4+}] - \log \gamma_{\text{Pu}^{4+}} - a \log[\text{OH}^-] - a \log \gamma_{\text{OH}^-} \quad (29)$$

$$\log \beta^\circ_{1,a} = \log \beta'_{1,a} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}} - \log \gamma_{\text{Pu}^{4+}} - a \log \gamma_{\text{OH}^-} \quad (30)$$

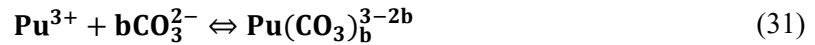
1.3.2 Carbonatkomplexierung von Plutonium

1.3.2.1 Carbonatkomplexierung von Pu(III)

In der NEA 2020 ^[10] sind für Pu(III) keine thermodynamischen Daten bzw. Konstanten für Komplexierungsreaktionen mit Carbonat dokumentiert. Daher werden gemäß der allgemein akzeptierten Oxidationszustandsanalogie ^[17] die Komplexbildungskonstanten von Am(III) aus der NEA 2020 ^[10] für Pu(III) verwendet. Dort finden sich Komplexbildungskonstanten für $\text{Am}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ mit $n = 1 - 3$. Für Cm(III) konnte die Existenz von $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ durch Fanghänel und Mitarbeiter nachgewiesen werden ^{[62] [63]}. Für Am(III) und Cm(III) finden sich zudem keine Informationen über Hydrogencarbonatkomplexe oder gemischte Hydroxy-Carbonat-Komplexe.

Die Carbonat-Komplexbildungskonstanten für Am(III) in der NEA 2020 ^[10] beruhen sowohl auf Am(III)-Löslichkeitsstudien als auch auf Untersuchungen von Cm(III) mittels TRLFS ^{[64] [65] [66] [62]}. Die Daten beider Actiniden-Elemente wurden kombiniert, da die experimentellen Unsicherheiten größer sind als die chemische Differenz zwischen Am(III) und Cm(III).

Gleichung (31) zeigt die schematische Carbonatkomplexierung von Pu(III) mit $b = 1 - 3$ als stöchiometrischem Koeffizienten für die Anzahl der an der Komplexierung beteiligten Carbonationen, sowie die Definitionen der Komplexbildungskonstanten unter konditionellen und Standardbedingungen (Gleichung (32) - (35)).



$$\beta'_{1,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}]}{[\text{Pu}^{3+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]^b} \quad \beta^\circ_{1,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}}}{[\text{Pu}^{3+}] \times \gamma_{\text{Pu}^{3+}} \times [\text{CO}_3^{2-}]^b \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^b} \quad (32)$$

$$\log \beta'_{0,b} = \log [\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}] - b \log [\text{CO}_3^{2-}] - \log [\text{Pu}^{3+}] \quad (33)$$

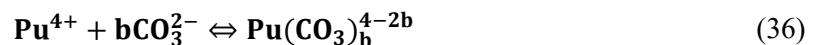
$$\log \beta^\circ_{1,b} = \log [\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}} - b \log [\text{CO}_3^{2-}] - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - \log [\text{Pu}^{3+}] - \log \gamma_{\text{Pu}^{3+}} \quad (34)$$

$$\log \beta^\circ_{1,b} = \log \beta'_{1,b} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}} - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - \log \gamma_{\text{Pu}^{3+}} \quad (35)$$

1.3.2.2 Carbonatkomplexierung von Pu(IV)

In der NEA-TDB 2020 sind für Pu(IV) die beiden binären Carbonatkomplexe $\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}$ mit $b = 4$ und 5 dokumentiert. Die Konstanten beider Komplexe wurden mittels Absorptionsspektroskopie- und Löslichkeitsstudien von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ ermittelt [36] [25].

Der allgemeine Ausdruck für die Komplexierungsreaktion, sowie die entsprechenden Definitionen der Komplexbildungskonstanten bei konditionellen und Standardbedingungen für binäre Pu(IV)-Carbonat-Komplexe mit $b = 4$ und 5 als stöchiometrischem Koeffizienten für CO_3^{2-} sind in den Gleichungen (36) - (40) dargestellt.



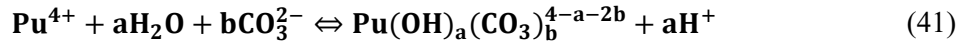
$$\beta'_{1,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}]}{[\text{Pu}^{4+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]^b} \quad \beta^\circ_{1,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}}}{[\text{Pu}^{4+}] \times \gamma_{\text{Pu}^{4+}} \times [\text{CO}_3^{2-}]^b \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^b} \quad (37)$$

$$\log \beta'_{0,b} = \log [\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}] - b \log [\text{CO}_3^{2-}] - \log [\text{Pu}^{4+}] \quad (38)$$

$$\log \beta^\circ_{1,b} = \log [\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}} - b \log [\text{CO}_3^{2-}] - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - \log [\text{Pu}^{4+}] - \log \gamma_{\text{Pu}^{4+}} \quad (39)$$

$$\log \beta^\circ_{1,b} = \log \beta'_{1,b} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}} - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - \log \gamma_{\text{Pu}^{4+}} \quad (40)$$

Für das vierwertige Plutoniumanalogon Th(IV) wurden bereits ternäre Hydroxy-Carbonat-Komplexe nachgewiesen ^{[67] [68] [69]}. Auch für Np(IV) und Pu(IV) konnten Schepperle sowie Kobayashi zeigen, dass der ternäre Komplex $\text{An}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ bei kleinen und mittleren Carbonatkonzentrationen eine hohe Relevanz aufweist und entsprechende Modelle entwickeln ^[39] ^[37]. Gleichung (41) zeigt die Bildungsreaktion ternärer Hydroxy-Carbonat-Komplexe, mit a und b als stöchiometrischen Koeffizienten für die an der Reaktion beteiligten H^+ - bzw. CO_3^{2-} -Ionen ^[39].



$$*\beta'_{1,a,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}] \times [\text{H}^+]^a}{[\text{Pu}^{4+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]^b} \quad (42)$$

$$*\beta^\circ_{1,a,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}} \times [\text{H}^+]^a \times \gamma_{\text{H}^+}^a}{[\text{Pu}^{4+}] \times \gamma_{\text{Pu}^{4+}} \times [\text{CO}_3^{2-}]^b \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^b \times a_w^a} \quad (43)$$

$$\log * \beta'_{1,a,b} = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}] + a \log[\text{H}^+] - \log[\text{Pu}^{4+}] - b \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \log * \beta^\circ_{1,a,b} &= \log[\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}} + a \log[\text{H}^+] \\ &\quad + a \log \gamma_{\text{H}^+} - \log[\text{Pu}^{4+}] - \log \gamma_{\text{Pu}^{4+}} - b \log[\text{CO}_3^{2-}] - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \\ &\quad - a \log a_w \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \log * \beta^\circ_{1,a,b} &= \log * \beta'_{1,a,b} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}} + a \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{Pu}^{4+}} \\ &\quad - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - a \log a_w \end{aligned} \quad (46)$$

1.4 Thermodynamische Modelle von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$

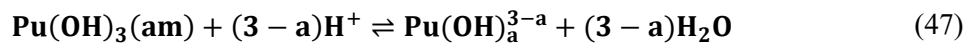
Neck und Mitarbeiter verweisen in ihrer Arbeit „Solubility of plutonium hydroxide/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen“ auf eine Metastabilität von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ und eine Umwandlung in $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ ^[58] hin. In seinem Bericht „Plutonium and Actinide Chemistry in saline solutions“ ^[11] zeigt Altmaier et. al jedoch, dass $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ unter reduzierenden Bedingungen für 1,5 Jahre stabil sein kann. Rai et al. verweist in seiner Arbeit: „Thermodynamic Approach for Predicting Actinide and Rare Earth Concentrations in Leachates

from Radioactive Waste Glasses” [23] darauf, dass sich unter den reduzierenden Bedingungen eines Endlagers Pu(III)-Festphasen (auch Carbonathaltige analog zu Am(III)) bilden und entsprechend die Löslichkeit von Pu(III) kontrollieren können. In der NEA-TDB 2020 sind mit Ausnahme für Pu(OH)₃(am) keine weiteren Löslichkeitskonstanten für Pu(III)- Festphasen dokumentiert.

Die Nagra (Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle) verwendet Pu(OH)₃(am) als löslichkeitsbestimmende Festphase für die Abschätzung maximaler Konzentrationen an gelöstem Plutonium [20] [21] im Endlagerkontext, auch in Gegenwart von Carbonat.

Die Gleichungen (47) - (56) zeigen die allgemeinen Ausdrücke für die Löslichkeit von Pu(OH)₃(am) bezüglich Hydrolyse und Komplexierung durch Carbonat, sowie die Definitionen der Komplexbildungskonstanten unter konditionellen und Standardbedingungen. Die stöchiometrischen Koeffizienten für H⁺ und CO₃²⁻ werden mit „a“ und „b“ ausgedrückt.

Unter Verwendung der Löslichkeitskonstante von Pu(OH)₃(am) sowie den Komplexbildungskonstanten von PuOH²⁺, Am(OH)₂⁺, Am(OH)₃(aq), AmCO₃⁺, Am(CO₃)₂⁻ und Am(CO₃)₃³⁻ wurde ein Löslichkeitsmodell von Pu(OH)₃(am) berechnet. Der Einfluss der Ionenstärke wurde unter Verwendung der SIT-Theorie berücksichtigt. Die verwendeten thermodynamischen Konstanten und Ionwechselwirkungskoeffizienten sind, wenn nicht anderes beschrieben der NEA TDB 2020 entnommen und in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgelistet.

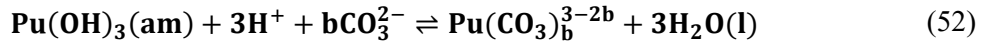


$$*K'_{s,a} = \frac{[\text{Pu(OH)}_a^{3-a}]}{[\text{H}^+]^{3-a}} \quad *K^o_{s,a} = \frac{[\text{Pu(OH)}_a^{3-a}] \times \gamma_{\text{Pu(OH)}_a^{3-a}} \times [a_w]^{3-a}}{[\text{H}^+]^{3-a} \times \gamma_{\text{H}^+}^{3-a}} \quad (48)$$

$$\log *K'_{s,a} = \log[\text{Pu(OH)}_a^{3-a}] - (3 - a) \log[\text{H}^+] \quad (49)$$

$$\log \log *K^o_{s,a} = \log[\text{Pu(OH)}_a^{3-a}] + \log \gamma_{\text{Pu(OH)}_a^{3-a}} + (3 - a) \log a_w - (3 - a) \log[\text{H}^+] - (3 - a) \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (50)$$

$$\log *K^o_{s,a} = \log *K'_{s,a} + \log \gamma_{\text{Pu(OH)}_a^{3-a}} + (3 - a) \log \gamma_{\text{Pu(OH)}_a^{3-a}} - (3 - a) \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (51)$$



$$*K'_{s,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}]}{[\text{H}^+]^3 \times [\text{CO}_3^{2-}]^b} \quad *K^\circ_{s,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}} \times a_w^3}{[\text{H}^+]^3 \times \gamma_{\text{H}^+}^3 \times [\text{CO}_3^{2-}]^b \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^b} \quad (53)$$

$$\log *K'_{s,b} = \log[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}] - 3 \log[\text{H}^+] - b \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (54)$$

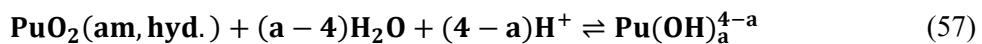
$$\log *K^\circ_{s,b} = \log[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}} + 3 \log a_w - 3 \log[\text{H}^+] - 3 \log \gamma_{\text{H}^+} - b \log[\text{CO}_3^{2-}] - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (55)$$

$$\log *K^\circ_{s,b} = \log *K'_{s,b} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}} + 3 \log a_w - 3 \log \gamma_{\text{H}^+} - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (56)$$

Unter den reduzierenden Bedingungen eines Endlagers wird $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ als löslichkeitsbestimmende Festphase für die Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{IV})$ angenommen [57] [16] [60] [70] [71].

Die Gleichungen (57) - (72) zeigen die Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ bezüglich Hydrolyse, Komplexierung durch Carbonat und die Bildung ternärer $\text{Pu}(\text{IV})$ -Hydroxy-Carbonat-Komplexe, sowie die Definitionen der entsprechenden Komplexbildungskonstanten für konditionelle und Standardbedingungen. Analog zum thermodynamischen Löslichkeitsmodell von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ sind „a“ und „b“ die stöchiometrischen Koeffizienten für H^+ und CO_3^{2-} .

Aus den thermodynamischen Konstanten von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$, Pu^{4+} , $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$, $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$, $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$, $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ und $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ wurde ein Löslichkeitsmodell berechnet. Der Einfluss der Ionenstärke wurde mittels der SIT-Theorie berücksichtigt. Die verwendeten thermodynamischen Konstanten und die zugehörigen Ionwechselwirkungskoeffizienten sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgelistet.



$$*K'_{s,a} = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}]}{[\text{H}^+]^{(4-a)}} \quad *K^\circ_{s,a} = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}}}{[\text{H}^+]^{(4-a)} \times \gamma_{\text{H}^+}^{(4-a)} \times a_w^{(a-4)}} \quad (58)$$

$$\log *K'_{s,a} = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}] - (4-a) \log[\text{H}^+] \quad (59)$$

$$\log *K^\circ_{s,a} = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}} - (4-a) \log[\text{H}^+] - (4-a) \log \gamma_{\text{H}^+} - (a-4) \log a_w \quad (60)$$

$$\log *K^\circ_{s,a} = \log *K'_{s,a} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{4-a}} - (4-a) \log \gamma_{\text{H}^+} - (a-4) \log a_w \quad (61)$$

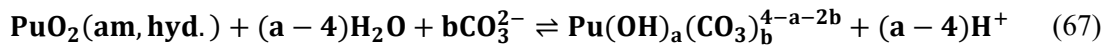


$$*K'_{s,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}]}{[\text{H}^+]^4 \times [\text{CO}_3^{2-}]^b} \quad *K^\circ_{s,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}} \times a_w^4}{[\text{H}^+]^4 \times \gamma_{\text{H}^+}^4 \times [\text{CO}_3^{2-}]^b \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^b} \quad (63)$$

$$\log *K'_{s,b} = \log[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}] - 4 \log[\text{H}^+] - b \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (64)$$

$$\log *K^\circ_{s,b} = \log[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}} + 4 \log a_w - 4 \log[\text{H}^+] - 4 \log \gamma_{\text{H}^+} - b \log[\text{CO}_3^{2-}] - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (65)$$

$$\log *K^\circ_{s,b} = \log *K'_{s,b} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{4-2b}} + 4 \log a_w - 4 \log \gamma_{\text{H}^+} - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (66)$$



$$*K'_{s,a,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}] \times [\text{H}^+]^{(a-4)}}{[\text{CO}_3^{2-}]^b} \quad (68)$$

$$*K^\circ_{s,a,b} = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}] \times [\gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}}] \times [\text{H}^+]^{(a-4)} \times [\gamma_{\text{H}^+}]^{(a-4)}}{[\text{CO}_3^{2-}]^b \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^b \times a_w^{(a-4)}} \quad (69)$$

$$\log *K'_{s,a,b} = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}] + (a-4) \log[\text{H}^+] - b \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (70)$$

$$\log *K^\circ_{s,a,b} = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}} + (a-4) \log \text{H}^+ + (a-4) \log \gamma_{\text{H}^+} - b \log[\text{CO}_3^{2-}] - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - (a-4) \log a_w \quad (71)$$

$$\log *K^\circ_{s,a,b} = \log *K'_{s,a,b} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b^{4-a-2b}} + (a-4) \log \gamma_{\text{H}^+} - b \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - (a-4) \log a_w \quad (72)$$

Abbildung 1 zeigt die berechnete molale Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in 0,10 m NaCl mit $[\text{C}_{\text{tot}}] = 0$ mM (links) und 2 mM (rechts), sowie die zugehörigen Speziationsmodelle.

Die Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ ist sowohl im carbonatfreien System als auch im carbonathaltigen System sehr gering, der Einfluss von Carbonat auf die Pu(IV) Löslichkeit ist für die betrachtete Carbonatkonzentration nicht relevant. Im Falle von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ ist die Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in Gegenwart von Carbonat hingegen deutlich erhöht. Grund dafür ist die Dominanz der entsprechenden Pu(III)-Carbonatkomplexe (siehe Speziationsmodelle von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in Abbildung 1). Beispielsweise ist die Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ bei pH_m-

neutralen Bedingungen im carbonatfreien System ca. 5,5 Größenordnungen und im carbonathaltigen System bereits ca. 6,0 Größenordnungen größer als die von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$.

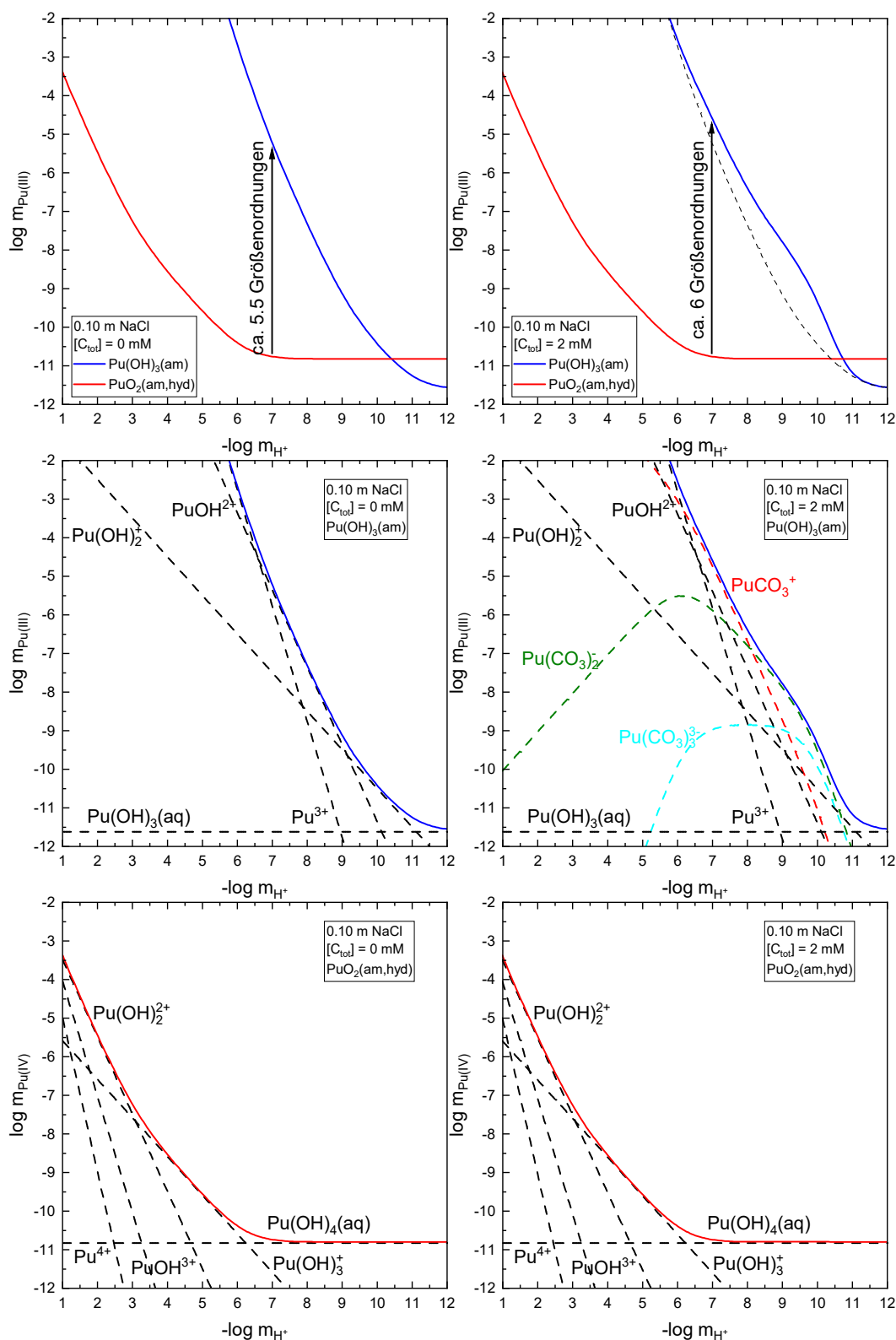


Abbildung 1: Berechnete molale Löslichkeiten von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (blau) und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ (rot) in 0,10 m NaCl-Lösung mit $[\text{C}_{\text{tot}}] = 0 \text{ mM}$ (linke Seite) bzw. 2 mM (rechte Seite) und die zugehörigen Speziationen der entsprechenden gelösten Komplexe.

Die oberen beiden Pourbaix-Diagramme in Abbildung 2 zeigen die Stabilitätsfelder der einzelnen Plutoniumspezies und Oxidationszustände in Abhängigkeit von pH_m und pe ($\text{pe} = 16,9 \cdot E_h$ bei $T = 298,15 \text{ K}$). Für die beiden berechneten Szenarien ($[\text{C}_{\text{tot}}] = 0$ und 2 mM) liegt die Pu(III)/Pu(IV) -Redoxgrenzlinie quasi auf gleichem Niveau, nämlich jeweils nur knapp über der Zersetzungslinie von Wasser (rote durchgezogene Linie). Ein spezifischer Einfluss von Carbonat ist nicht feststellbar, vor allem aufgrund der Tatsache, dass keine gesicherten thermodynamischen Konstanten für carbonathaltige Pu(III) -Festphasen in der NEA-TDB dokumentiert sind. Es zeigt sich, dass Pu(IV) über einen großen pH_m und pe Bereich dominant ist und Pu(III) nur unter stark reduzierenden Bedingungen stabil wird.

Aus den beiden unteren Pourbaix-Diagrammen zeigt sich, dass Carbonat einen starken Einfluss auf die Pu(III)/Pu(IV) -Redoxgrenzlinie der gelösten Plutoniumspezies hat und diese um bis zu ca. 1,6 pe -Einheiten zu positiveren pe -Werten hin verschiebt. Der Bereich zwischen den Pu(III)/Pu(IV) -Grenzlinien bei Berücksichtigung von Pu -Festphasen (obere Diagramme) und bei deren Abwesenheit (untere Diagramme) ist durch gemischt-valente Gleichgewichte geprägt, d.h. festes vierwertiges $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ ist die löslichkeitskontrollierende Festphase während es sich bei der dominierenden Pu -Lösungsspezies um Pu(III) handelt. Bei Anwesenheit von Carbonat mit mindestens $[\text{C}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ würden aufgrund der Analogie mit den bekannten Am(III)/Cm(III) -Carbonatkomplexe Pu(III) -Carbonatkomplexe ab ca. pH_m 6.2 dominieren.

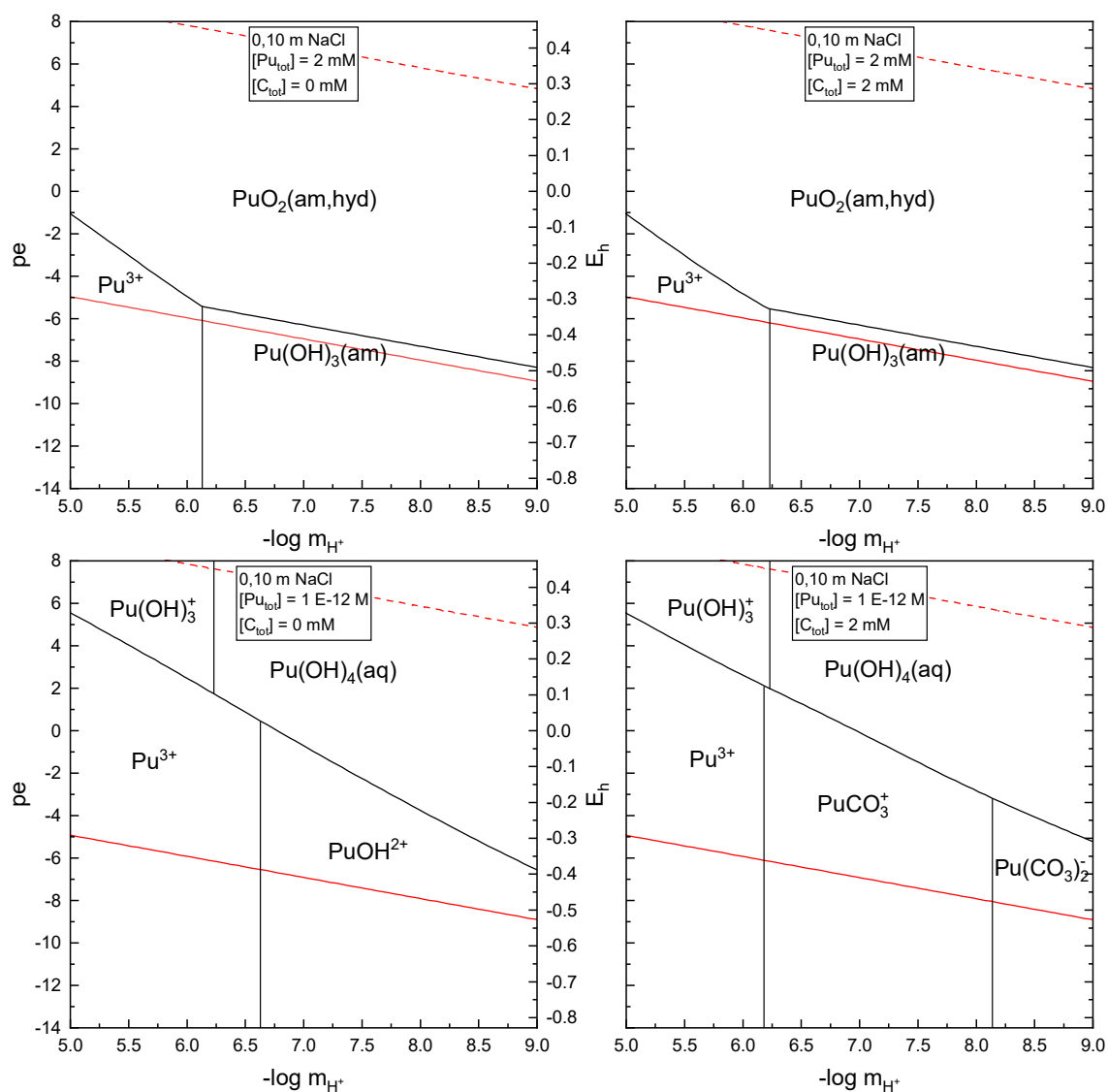


Abbildung 2: Links: Pourbaix-Diagramme in 0,10 m NaCl mit $[\text{C}_{\text{tot}}] = 0 \text{ mM}$ für $[\text{Pu}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ und 1 E-12 M ; Rechts: Pourbaix-Diagramme in 0,10 m NaCl mit $[\text{C}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ für $[\text{Pu}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ und 1 E-12 M .

1.5 Thermodynamische Konstanten und Ionwechselwirkungskoeffizienten

Tabelle 1: Ausgewählte Komplexbildungs- und Löslichkeitskonstanten bei T = 25 °C. Falls nicht anders angegeben entstammen die thermodynamischen Daten der NEA-TDB 2020 ^[10].

Spezies	Reaktionsgleichung	Thermodynamische Komplexbildungskonstante log K°
PuOH ²⁺	$\text{H}_2\text{O(l)} + \text{Pu}^{3+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PuOH}^{2+}$	-6,18 ± 0,5
AmOH ²⁺	$\text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{AmOH}^{2+} + \text{H}^+$	-7,2 ± 0,5
Am(OH) ₂ ⁺	$\text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Am(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+$	-15,1 ± 0,7
Am(OH) ₃ (aq)	$\text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Am(OH)}_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	-26,2 ± 0,5
AmCO ₃ ⁺	$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AmCO}_3^+$	8,0 ± 0,4
Am(CO ₃) ₂ ⁻	$\text{Am}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am(CO}_3)_2^-$	12,9 ± 0,6
Am(CO ₃) ₃ ³⁻	$\text{Am}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am(CO}_3)_3^{3-}$	15,0 ± 0,5
PuOH ³⁺	$\text{H}_2\text{O(l)} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PuOH}^{3+}$	0,6 ± 0,2
Pu(OH) ₂ ²⁺	$2\text{H}_2\text{O(l)} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Pu(OH)}_2^{2+}$	0,6 ± 0,3
Pu(OH) ₃ ⁺	$3\text{H}_2\text{O(l)} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Pu(OH)}_3^+$	-2,3 ± 0,4
Pu(OH) ₄ (aq)	$4\text{H}_2\text{O(l)} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{Pu(OH)}_4(\text{aq})$	-8,5 ± 0,5
Pu(OH) ₄ (aq)	$\text{PuO}_2(\text{am, hyd}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Pu(OH)}_4(\text{aq})$	-9,9 ± 1,2 ^[39]
Pu(CO ₃) ₄ ⁴⁻	$4\text{CO}_3^{2-} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{Pu(CO}_3)_4^{4-}$	37,0 ± 1,1
Pu(CO ₃) ₅ ⁶⁻	$5\text{CO}_3^{2-} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{Pu(CO}_3)_5^{6-}$	35,65 ± 1,13
Pu(OH) ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	$\text{Pu(OH)}_4(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu(OH)}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$	16,12 ± 0,37 ^[39]

Spezies	Reaktionsgleichung	Thermodynamische Löslichkeitskonstante $\log K^{\circ}_{s,0}$
$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$	$3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Pu}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$	$-14,58 \pm 0,75$
$\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{am,hyd})$	$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AmCO}_3\text{OH}(\text{am,hyd})$	$20,2 \pm 1,0$
$\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	$22,7 \pm 0,4^{[43]}$
$\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$22,4 \pm 0,5$
$\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$21,0 \pm 0,5$
$\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$	$4\text{OH}^- + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{PuO}_2(\text{am,hyd})$	$58,33 \pm 0,52$

Tabelle 2: Ausgewählte Ionwechselwirkungskoeffizienten. Wenn nicht anders angegeben wurden die Koeffizienten der NEA-TDB 2020 ^[10] entnommen.

Spezies j	$\varepsilon(j, Cl^-)$ [kg·mol ⁻¹]	$\varepsilon(j, Na^+)$ [kg·mol ⁻¹]	$\varepsilon(j, K^+)$ [kg·mol ⁻¹]
H ⁺	0,12		
OH ⁻		0,04	0,09
Na ⁺	0,03		
K ⁺	0,00		
HCO ₃ ⁻		0,00	-0,06
CO ₃ ²⁻		-0,08	0,02
Am ³⁺	0,23		
AmOH ²⁺	-0,04		
Am(OH) ₂ ⁺	-0,06 ^[24]		
AmCO ₃ ⁺	0,01		
Am(CO ₃) ₂ ⁻		-0,14	
Am(CO ₃) ₃ ³⁻		-0,23	
Pu ⁴⁺	0,37		
An(OH) ³⁺	0,2		
An(OH) ₂ ²⁺	0,1		
An(OH) ₃ ⁺	0,05		
Pu(OH) ₂ (CO ₃) ₃ ³⁻		-0,18 ^[39]	
Pu(CO ₃) ₄ ⁴⁻		-0,2 ^[37]	
Pu(CO ₃) ₅ ⁶⁻		-0,3 ^[37]	

1.6 Gleichgewichtsbeziehungen zwischen H⁺-OH⁻-HCO₃⁻-CO₃²⁻ und CO₂-Partialdruck

Für die thermodynamische Modellierung der Hydrolysereaktionen, der Carbonatkomplexierung und der Löslichkeit der vorliegenden Pu-Festphasen sind Kenntnisse über die Dissoziationsgleichgewichte von Wasser und Kohlensäure, sowie über die Löslichkeit von CO₂(g) notwendig ^[43].

Die Löslichkeit von $\text{CO}_2(\text{g})$ in Wasser hängt von dessen Partialdruck ab, von der Temperatur sowie von der Wechselwirkung mit anderen im Wasser gelösten Stoffen. Die Konzentration des gelösten $\text{CO}_2(\text{aq})$ wird durch das Henry-Gesetz beschrieben ^{[72] [43] [9]}. Bei kleinen CO_2 -Partialdrücken ist keine Aktivitätskorrektur von p_{CO_2} notwendig.



$$K'_H = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{p_{\text{CO}_2(\text{g})}} \quad K^\circ_H = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})] \times \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{p_{\text{CO}_2(\text{g})}} \quad (74)$$

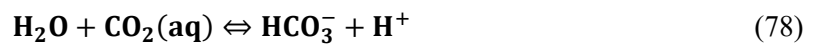
$$\log K'_H = \log[\text{CO}_2(\text{aq})] - \log p_{\text{CO}_2(\text{g})} \quad (75)$$

$$\log K^\circ_H = \log[\text{CO}_2(\text{aq})] + \log \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} - \log p_{\text{CO}_2(\text{g})} \quad (76)$$

$$\log K^\circ_H = \log K'_H + \log \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} \quad (77)$$

Die eckigen Klammern stellen dabei die Konzentration von gelöstem CO_2 dar. P ist der Partialdruck von CO_2 , γ dessen Aktivitätskoeffizient, K'_H die konditionelle Henry-Konstante und K°_H die Henry-Konstante unter Standardbedingungen ($T = 25^\circ\text{C}$ und $I = 0$).

Das Gleichgewicht von $\text{CO}_2(\text{aq})$ und Hydrogencarbonat wird durch Gleichung (78) dargestellt. Dabei reagieren $\text{CO}_2(\text{aq})$ und ein Wassermolekül formell zu Kohlensäure (H_2CO_3), welche dann zu HCO_3^- und H^+ dissoziiert. Da das Gleichgewicht zwischen $\text{CO}_2(\text{aq})$ und H_2CO_3 stark auf der Seite von $\text{CO}_2(\text{aq})$ liegt, werden die Gleichgewichte von HCO_3^- und CO_3^{2-} via $\text{CO}_2(\text{aq})$ beschrieben ^{[72] [43] [73]}.



$$K'_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad K^\circ_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times \gamma_{\text{HCO}_3^-} \times [\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}}{[\text{CO}_2(\text{aq})] \times \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} \times a_w} \quad (79)$$

$$\log K'_1 = \log[\text{HCO}_3^-] + \log[\text{H}^+] - \log[\text{CO}_2(\text{aq})] \quad (80)$$

$$\log K^\circ_1 = \log[\text{HCO}_3^-] + \log \gamma_{\text{HCO}_3^-} + \log[\text{H}^+] + \log \gamma_{\text{H}^+} - \log[\text{CO}_2(\text{aq})] - \log \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} - \log a_w \quad (81)$$

$$\log K^\circ_1 = \log K'_1 + \log \gamma_{\text{HCO}_3^-} + \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} - \log a_w \quad (82)$$

K'_1 ist die konditionelle Gleichgewichtskonstante der Reaktion, K°_1 die Gleichgewichtskonstante bei Standardbedingungen und γ_x die Aktivitätskoeffizienten von HCO_3^- , H^+ und $\text{CO}_2(\text{aq})$. a_w stellt das Aktivitätsprodukt von Wasser dar. Das Gleichgewicht zwischen dem Bicarbonation, HCO_3^- , und Carbonat, CO_3^{2-} , ist in Gleichung (83) gezeigt.



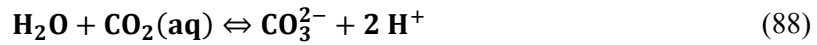
$$K'_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad K^\circ_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \times [\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}}{\text{HCO}_3^- \times \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (84)$$

$$\log K'_2 = \log[\text{CO}_3^{2-}] + \log[\text{H}^+] - \log[\text{HCO}_3^-] \quad (85)$$

$$\log K^\circ_2 = \log[\text{CO}_3^{2-}] + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + \log[\text{H}^+] + \log \gamma_{\text{H}^+} - \log[\text{HCO}_3^-] - \log \gamma_{\text{HCO}_3^-} \quad (86)$$

$$\log K^\circ_2 = \log K'_2 + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{HCO}_3^-} \quad (87)$$

Mit K'_2 und K°_2 als Gleichgewichtskonstanten für konditionelle bzw. Standardbedingungen und γ_x als Aktivitätskoeffizienten von HCO_3^- , CO_3^{2-} und H^+ . Kombiniert man Gleichung (78) und (83) so erhält man die Gleichgewichtsreaktion von $\text{CO}_2(\text{aq})$ und Wasser mit CO_3^{2-} und H^+ .



$$\beta'_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad \beta^\circ_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \times [\text{H}^+]^2 \times \gamma_{\text{H}^+}^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})] \times \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})}} \quad (89)$$

$$\log \beta'_3 = \log[\text{CO}_3^{2-}] + 2 \log[\text{H}^+] - \log[\text{CO}_2(\text{aq})] \quad (90)$$

$$\log \beta^\circ_3 = \log[\text{CO}_3^{2-}] + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + 2 \log[\text{H}^+] + 2 \log \gamma_{\text{H}^+} - \log[\text{CO}_2(\text{aq})] - \log a_w \quad (91)$$

$$\log \beta^\circ_3 = \log \beta'_3 + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + 2 \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} - \log a_w \quad (92)$$

Dabei stellen β'_3 und β°_3 die kombinierten Gleichgewichtskonstanten für konditionelle und Standardbedingungen aus K'_1 und K'_2 bzw. K°_1 und K°_2 der Gesamtreaktion von $\text{CO}_2(\text{aq})$ und H_2O dar.

Reaktionsgleichungen (93)-(97) zeigen das Dissoziationsgleichgewicht bzw. das Ionenprodukt von H_2O , H^+ und OH^- .



$$K'_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \quad K^\circ_w = \frac{[\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+} \times [\text{OH}^-] \times \gamma_{\text{OH}^-}}{a_w} \quad (94)$$

$$\log K'_w = \log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-] \quad (95)$$

$$\log K^\circ_w = \log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-] + \log \gamma_{\text{H}^+} + \log \gamma_{\text{OH}^-} - \log a_w \quad (96)$$

$$\log K^\circ_w = \log K'_w + \log \gamma_{\text{H}^+} + \log \gamma_{\text{OH}^-} - \log a_w \quad (97)$$

K'_w bzw. K°_w sind das konditionelle bzw. thermodynamische Ionenprodukte des Wassers, γ_x Aktivitätskoeffizienten von H^+ und OH^- und a_w die Wasseraktivität [72].

Tabelle 3: Verwendete Gleichgewichtskonstanten für die Berechnung der $\text{H-OH-CO}_2(\text{aq})$ - HCO_3^- - CO_3^{2-} -Konzentrationen in dieser Arbeit. Die thermodynamischen Daten entstammen der NEA 2020 [10].

Thermodynamische Gleichgewichtskonstante	Wert
$\log K^\circ_{\text{H}}$	$-1,472 \pm 0,020$
$\log K^\circ_1$	$-6,354 \pm 0,020$
$\log K^\circ_2$	$-10,329 \pm 0,020$
$\log \beta^\circ_3$	$-16,683 \pm 0,028$
$\log K^\circ_w$	$-14,00 \pm 0,01$

1.7 Specific Ion interaction theory (SIT-Theorie)

Der Aktivitätskoeffizient γ ist eine thermodynamische Größe und verknüpft gemessene Konzentration und thermodynamische Aktivität. Für ideale Lösungen wird angenommen, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Ionen einer Lösung bestehen, sie folglich unabhängig voneinander sind. Daher gilt für eine ideale Lösung Aktivität = Konzentration und γ entspricht einem Wert von 1. Diese Annahme gilt nicht für reale Lösungen, da es zu Wechselwirkungen zwischen den Ionen in einer Lösung kommt [74].

In stark verdünnten Lösungen sind nur Wechselwirkungen über eine große Distanz (weitreichende) von Relevanz. Bei diesen Wechselwirkungen handelt es sich um elektrostatische Wechselwirkungen, die nur von der Ladung des betrachteten Ions abhängen. Debye und Hückel beschrieben den Aktivitätskoeffizienten unter der Annahme, dass sich die Ionen wie Punktladungen in einem kontinuierlichen dielektrischen Medium verhalten (Gleichung (98)) ^[72].

$$-\log \gamma_z = Az^2 \sqrt{I} \quad (98)$$

Die Ladung des Ions wird durch z ausgedrückt und die Ionenstärke durch I . A ist eine Konstante die von der Temperatur und der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Lösungsmittels abhängig ist. Aus dem Vergleich mit experimentellen Daten geht hervor, dass die mit Gleichung (98) berechneten Aktivitätskoeffizienten für sehr geringe Ionenstärken im Bereich $< 0,01$ m eine gute Beschreibung liefern, allerdings für höhere Ionenstärken ($> 0,01$ m) zu niedrig sind. In der erweiterten Debye-Hückel-Theorie werden die Ionen nicht als Punktladungen, sondern als sphärische Ladungen mit einer definierten Größe behandelt (Gleichung (99)) ^[72].

$$-\log \gamma_z = Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (99)$$

In Gleichung (99) stellt a einen variierbaren Parameter dar, der der ungefähren Größe des hydrolysierten Ions [Å] entspricht. Bei A und B handelt es sich um Funktionen der absoluten Temperatur T und der Dielektrizitätskonstanten ϵ ^[72]. Für Ionenstärken bis zu $I < 0.1$ M werden die experimentellen Daten korrekt reproduziert. Bei höheren Ionenstärken nehmen die Abweichungen zu, da hier auch nicht-elektrostatische Wechselwirkungen kurzer Reichweite zu berücksichtigen sind ^[75].

Viele experimentelle Studien zur Untersuchung des Löslichkeitsgleichgewichts werden in einem ionischen Medium k (z.B. NaCl) bei konstanter Ionenstärke durchgeführt. Dabei wird die Konzentration des Mediums k so hoch gewählt, dass sie die Konzentration der komplexbildenden Ionen j um ein Vielfaches übersteigt. Dadurch bleiben die Aktivitätskoeffizienten der Ionen j konstant.

Die NEA-TDB ^[10] ^[74] empfiehlt die Verwendung des Brønsted-Guggenheim-Scatchard-Ansatzes der spezifischen Ionwechselwirkung (kurz: SIT, specific ion interaction theory) für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten (Gleichung (100)) für Ionenstärken bis I_m ca. 3,5 m. Dieser Ansatz nutzt einen spezifischen Ausdruck für den Debye-Hückel-Term, um die elektrostatischen Wechselwirkungen großer Reichweite zu beschreiben, sowie einen von der Molalität m abhängigen Term, um spezifische Wechselwirkungen zwischen ungleichnamig geladenen Ionen (j,k) mit kurzer Reichweite zu beschreiben ^[10]. Dabei wird angenommen, dass sich der Ionwechselwirkungskoeffizient γ_j eines Ions j der Ladung z_j in einer Lösung mit einer Ionenstärke I_m bzw. Molalität m_k durch Gleichung (100) beschreiben lässt.

$$\log_{10} \gamma_j = -z_j^2 D + \sum_j \epsilon(j,k) m_k \quad (100)$$

Dabei entspricht D dem Debye-Hückel-Term, $\varepsilon(j,k)$ dem spezifischen Ionwechselwirkungskoeffizienten zwischen Ion j und Ion k des ionischen Mediums k , I_m der molalen Ionenstärke und m_k der molalen Konzentration des Mediums k [75]. Bei Betrachtung von nur in Spurenkonzentrationen auftretenden Ionen ist deren Aktivitätskoeffizient quasi ausschließlich durch die Wechselwirkung mit den Ionen des Mediums k (z.B. Na^+ und Cl^- im Falle von NaCl) geprägt, während Wechselwirkungen mit anderen Ionen geringerer Konzentration vernachlässigbar sind.

Der Debye-Hückel-Term in der SIT ist durch Gleichung (101) definiert. Für eine Temperatur von 25 °C (298,15 K) gilt $A = 0.509 \text{ kg}^{1/2} \times \text{mol}^{-1/2}$. Der Wert 1,5 wurde von Scatchard eingeführt, um die Abhängigkeit von $\varepsilon(j,k)$ von der Ionenstärke zu verringern. [10]

$$D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + 1,5\sqrt{I_m}} \quad (101)$$

Die Ionenstärke I_m ist durch Gleichung (102) definiert [74].

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (102)$$

Die zweite Annahme des Brønsted-Guggenheim-Scatchard-Ansatzes ist, dass $\varepsilon(j, k)$ für Ionen gleicher Ladung und für ungeladene Ionen 0 ist, da der spezifische Ionwechselwirkungskoeffizient ε nur Wechselwirkungen mit einer geringen Reichweite beschreibt und sich Ionen gleicher Ladung voneinander abstoßen und daher weit voneinander entfernt sind [10].

1.8 Konzept der chemischen Analoga für Pu(III) und Pu(IV)

Plutonium ist ein redoxaktives Element und kann in wässrigen Lösungen in den Oxidationsstufen +III bis +VI vorliegen. Abhängig von den Lösungsparametern (pH, pe etc.) können verschiedene Oxidationsstufen in vergleichbaren, hohen Konzentration nebeneinander vorliegen [58] [76] [77]. Ursache hierfür sind die vergleichbaren Standardredoxpotentiale der Redoxpaare $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})/\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$, $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})/\text{PuO}_2^+(\text{aq})$, und $\text{PuO}_2^+(\text{aq})/\text{PuO}_2^{2+}(\text{aq})$. Dies gestaltet die Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten, Aktivitätskoeffizienten und Ionwechselwirkungsparametern für Plutonium als sehr herausfordernd, mit der Konsequenz, dass die Anzahl an qualitätsgesicherten Konstanten für die verschiedenen Pu Spezies geringer ausgeprägt ist als für benachbarte, redoxstabilere Actinidionen.

Daher werden für orientierende Modellrechnungen und zur Abschätzung von Ionwechselwirkungsparametern, Komplex- und teilweise auch Löslichkeitskonstanten von Plutonium die der chemischen Analoga verwendet [16] [24].

Plutoniumionen sämtlicher Oxidationsstufen sind als harte Pearsonsäure definiert, die bevorzugt mit harten Basen reagieren, wobei die Bindungen vor allem ionischer Natur sind, und bei Betrachtung gleicher Ionenladungen des Kations hauptsächlich von dessen Ionenradius abhängen. Folglich eignen sich als chemische Analoga des drei- und vierwertigen Pu Actinid- und Lanthanidionen derselben Ladung und vergleichbarem Ionenradius ^{[76] [26]}. Tabelle 4 zeigt eine Auswahl typischer chemischer Analoga für Pu(III) und Pu(IV) und deren Ionenradien.

Tabelle 4: Ionenradien von Pu³⁺, Pu⁴⁺ und ausgewählter chemischer Analoga mit CN = 8 in wässriger Lösung ^{[12] [78]}.

M ³⁺	Pu ³⁺	Nd ³⁺	Am ³⁺	Eu ³⁺	Cm ³⁺
Ionenradius [Å]	1,12	1,11	1,10	1,07	1,09
M ⁴⁺	Th ⁴⁺	U ⁴⁺	Np ⁴⁺	Pu ⁴⁺	
Ionenradius [Å]	1,05	1,00	0,98	0,96	

Für Pu(III) werden dreiwertige 4f- und 5f-Elemente als chemische Analoga eingesetzt. Beispiele sind Nd(III), Eu(III), Am(III) und Cm(III) ^{[16] [76] [24]}.

Die chemischen Analoga von Pu(III) sind quasi redoxstabil. Nd(III) und Eu(III) dienen als inaktive chemische Analoga. Eu(III) und Cm(III) weisen zusätzlich sehr gute Lumineszenzeigenschaften zur Speziationsaufklärung auf und Am(III) ist ein alpha/gammaemittierendes Radionuklid ^{[76] [26] [24]}.

Für Pu(IV) bietet Th(IV) als chemisches Analogon die breiteste Datenbasis und Redoxstabilität, jedoch sind sowohl die Komplexierungseigenschaften als auch die Tendenz zur Hydrolyse für Th(IV) geringer ausgeprägt als für Pu(IV). Zusätzlich haben beide Ionen relativ unterschiedliche Ionenradien (siehe Tabelle 4). Modelle für Pu(IV), die thermodynamischen Daten von Th(IV) verwenden, müssen daher entsprechend angepasst werden. Die Ionenradien von U(IV) und Np(IV) kommen dem von Pu(IV) näher, jedoch ist deren vierwertiger Oxidationszustand komplexer zu kontrollieren ^{[76] [26]}.

1.9 Motivation der vorliegenden Dissertation

Aufgrund der bekannten Daten für Am(III) sind in Abhängigkeit von pH-Wert und Carbonatkonzentration verschiedene Pu(III)-Festphasen zu erwarten. $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ weist unter pH-neutralen Bedingungen eine sehr geringe Löslichkeit auf - daher ist $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ von besonderem Interesse. Für Am(III) sind außerdem ternäre Festphasen bekannt (z.B. $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$). Analoge Festphasen werden daher auch für Pu(III) in carbonathaltigen NaCl- und KCl-Systemen erwartet.

Das primäre Ziel dieser Dissertation ist die solide und reproduzierbare Herstellung und Charakterisierung von Pu(III)- CO_3 - H_2O -Festphasen als Grundlage für eine gründliche thermodynamische Beschreibung ihrer Löslichkeit. Die große Redoxsensitivität von Pu(III) (im Gegensatz zu Am(III)) stellt dabei eine besondere Herausforderung in den Synthesen dar. Der Einsatz von Redoxpuffern soll zum gewünschten Erfolg führen. Durch die Variation der Ionenstärke der Salzmatrix (verdünnte vs. konzentrierte NaCl- bzw. KCl-Lösungen) soll die Bildung binärer oder ternärer Pu(III)-Carbonat-Festphasen gesteuert werden.

Im Falle einer erfolgreichen Synthese wird die gebildete Festphase mittels Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie und REM-EDX-Untersuchungen umfassend charakterisiert. Zusätzlich soll die Pu L3-Kante der Festphase mittels XAFS an der INE-Beamline der *KIT Light Source* des *Karlsruhe Research Accelerator (KARA)* untersucht werden.

Im Anschluss wird das Löslichkeitsverhalten und die Speziation der Festphase systematisch in carbonathaltigen NaCl- bzw. KCl-Lösungen untersucht. Dazu werden Reihen von Löslichkeitsexperimenten aus der Untersättigung in einer Handschuhbox mit einer Atmosphäre aus 99 % Argon und 1 % CO_2 durchgeführt. Das Ziel besteht darin, ein Löslichkeitsmodell für die synthetisierte Pu(III)-Festphase zu entwickeln, es an die experimentellen Löslichkeitsdaten anzupassen und die thermodynamische Löslichkeitskonstante abzuleiten.

Abschließend sollen die Ergebnisse in den derzeitigen Kenntnisstand von Pu(III) eingeordnet und diskutiert werden. In diesem Zusammenhang soll auch das Löslichkeitsverhalten von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen abschließend untersucht werden. In der Dissertation „Löslichkeit von Plutonium und Neptunium in An- und Abwesenheit von Carbonat“^[39] von J. Schepperle konnte der $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplexes nachgewiesen werden. Mit den Untersuchungen in dieser Dissertation soll die Relevanz dieses Komplexes in carbonathaltigen Lösungen mit $p_{\text{CO}_2} = 0,01$ bar untersucht werden.

2 Experimenteller Teil

2.1 Verwendete Chemikalien und analytische Methoden

Die Synthese von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$, $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, das Ansetzen von Masslösungen, sowie vorbereitende Experimente fanden in Handschuhboxen mit 100 % Argon-Atmosphäre statt ($T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung wurden in einer Handschuhbox mit einer Atmosphäre aus 99 % Argon und 1 % CO_2 durchgeführt. Für die Präparation wässriger Lösungen wurde mit $\text{Ar}(\text{g})$ gesättigtes Wasser (Milli-Q Academic, Millipore) verwendet. Die HCl -, NaOH - und KOH -Masslösungen wurden aus Konzentraten (Titrisol®, Merck) hergestellt, ebenso die verwendeten pH-Standards (Titrisol®, Merck). Die Stammlösungen von NaCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , KCl , KHCO_3 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Hydrochinon, TRIZMA® Base und TRIS® Hydrochlorid wurden durch Einwaage entsprechender Salze (Merck p.a.) in Messkolben mit anschließendem Auflösen hergestellt.

Tabelle 5: Verwendete Chemikalien.

Substanz	Lineare Formel	Hersteller	Molare Masse [g/mol]	CAS Nummer
Trizma® Base	$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	Merck	121.14	77-86-1
4-Benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Merck	278.31	4551-69-3
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Merck	46.07	64-17-5
Hydrochinon	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(OH)}_2$	Merck	110.11	123-31-9
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	Merck	138.21	584-08-7
Kaliumhydrogencarbonat	KHCO_3	Merck	100.12	298-14-6
Kaliumhydroxid	KOH	Merck	56.11	1310-58-3
Milli-Q				
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	Merck	105.99	497-19-8
Natriumchlorid	NaCl	Merck	58.44	7647-14-5
Natriumdithionit	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Merck	174.11	7775-14-6
Natriumhydrogencarbonat	Na_2CO_3	Merck	84.01	144-55-8
Natriumhydroxid	NaOH	Merck	40.00	1310-73-2
Salpetersäure	HNO_3	Merck	63.01	7697-37-2
Salzsäure	HCl	Merck	36.46	7647-01-0
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Merck	92.14	108-88-3
Trizma® Hydrochlorid	$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ $\times \text{HCl}$	Merck	157.60	1185-53-1

Xylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	Merck	106.17	1330-20-7
ULTIMA Gold XR	-	Merck	-	9016-45-9
Pufferkonzentrat pH 6,00		Merck		
Pufferkonzentrat pH 8,00		Merck		
Pufferkonzentrat pH 10,00		Merck		

2.1.1 Elektrische Geräte

Die in dieser Dissertation verwendeten Geräte sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Verwendete elektrische Geräte.

Gerätebezeichnung	Hersteller	Messunsicherheit
Spektrophotometer	Carl Zeiss Jena	
Analysenwaage	Precisa	0,5 mg
D8 Advance (XRD)	Bruker	
EBA 21 (Zentrifuge)	Hettich Zentrifugen	
FEI Quanta 650 FEG environmental scanning electron microscop SEM/EDX	Thermo Fisher Scientific	
Tri-Carb 3110 TR (LSC)	Perkin Elmer	
Thermo Element XR (MS)	Thermo Fisher Scientific	
Agilent 7100 CE System (CE)	Agilent	

2.1.2 ^{242}Pu

Für die Synthese der Pu-Festphasen und die entsprechenden Löslichkeitsexperimente wurde eine ^{242}Pu -Charge des JRC Karlsruhe verwendet. Aus Untersuchungen mittels ICP-MS, LSC, α - und γ -Spektrometrie ergab sich für die Charge ein Isotopenverhältnis von 99,74 Gew.-% ^{242}Pu , 0,013 Gew.-% ^{241}Pu , 0,13 Gew.-% ^{240}Pu , 0,12 Gew.-% ^{239}Pu und 0,0045 Gew.-% ^{238}Pu und eine Alphaaktivität von 77,6 % für ^{242}Pu . ^{242}Pu ist ein reiner α -Strahler mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 3,75 \times 10^5$ a und einer spezifischen Aktivität von $3,54 \cdot 10^{10} \text{ Bq} \times \text{mol}^{-1}$. Es zerfällt in das langlebige ^{238}U ($t_{1/2} = 4,47 \times 10^9$ a) ^[79].

2.1.3 Analysemethoden für die Charakterisierung der Festphasen

Die für die Löslichkeitsexperimente verwendeten Pu(III)-Festphasen ($\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$), sowie das Ausgangsmaterial $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ wurden mittels Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie, Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht und charakterisiert.

2.1.3.1 Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Bei der Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie wird die Abschwächung der initialen Lichtintensität durch die Absorption von Photonen durch die Probe gemessen. Das Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung (103)) liefert den Zusammenhang aus Absorption A , initialer Lichtintensität I_0 , transmittierter Lichtintensität I_d , dekadischem Absorptionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$, Konzentration c und Schichtdicke d der verwendeten Küvette ^[80].

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I_d}\right) = \varepsilon(\lambda)cd \quad (103)$$

Für die Aufnahme eines Vis-NIR-Spektrums wurden ca. 100 μg der entsprechenden Pu(III)-Festphase von der Mutterlösung abgetrennt, in 500 μL 0,2 – 1,0 M Säure (HCl , HNO_3 oder HClO_4) aufgelöst und in eine Kunststoffküvette (PMMA, Fa. Brand) überführt. Die Messung wurde in einem Diodenarray-Spektrometer der Firma Zeiss (Detektor MCS 501 mit Lichtquelle CLH 500) durchgeführt. Über eine Glasfaseranbindung war das Spektrometer mit der Handschuhbox verbunden, sodass es möglich war die Proben unter Ar-Schutzgas zu messen. Der effektiv untersuchte Wellenlängenbereich betrug $\lambda \approx 350 - 1020 \text{ nm}$, die Schrittweite ca. 0.9 nm und die Schichtdicke der Küvette bei $d = 1 \text{ cm}$.

2.1.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht die Untersuchung von Proben mit einer Auflösung von bis zu 1 nm, um Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit, die Kristallinität und den Materialkontrast zu erhalten. Dabei wird die Oberfläche der Probe mit einem Elektronenstrahl (1 – 50 keV) rasterförmig abgetastet. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe entstehen durch Wechselwirkungsprozesse mit den Atomen des Materials u.a. Sekundärelektronen, Rückstreuungselektronen und charakteristische Röntgenstrahlung. Die Sekundärelektronen dienen spezifisch zur Untersuchung des oberflächennahen Bereichs (5 - 50 nm). Mittels eines

Elektronenrückstreu-Detektors werden die Rückstreuetelektronen erfasst. Dabei ist der Materialkontrast auf die in der Probe vorhandenen Ordnungszahlen zurückzuführen, da schwerere Elemente mehr Elektronen rückstreuen als leichte. Die entstehende Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und wird mittels eines energiedispersiven Spektrometers analysiert ^{[81] [82]}.

Für die REM-EDX-Untersuchungen wurden ca. 20 - 50 µg der entsprechenden Festphase von der Mutterlösung abgetrennt. Um noch vorhandene Matrixlösung (Na/K-HCO₃-CO₃-Cl) zu entfernen, wurde die Festphase zweimal mit 250 - 500 µL Ethanol gewaschen. Die gewaschene Festphase wurde in 10 µL Ethanol aufgenommen, auf einen mit leitfähigen Kohlenstoff-Klebpunkt versehenen REM-Objektträger aufgebracht, was zur unmittelbaren Evaporation des Ethanols führte und die Festphase als feindispersen Niederschlag „aufträgt“. Im Anschluss wurde eine ca. 5 nm dicke Kohlenstoffschicht auf den Klebpunkt aufgedampft und kontaktiert. Für die REM-Untersuchungen wurde ein „FEI Quanta 650 FEG environmental scanning electron microscop“ (FEI Company, mittlerweile Thermo Fisher Scientific) verwendet. Für die Materialkontrast-Aufnahmen wurde entweder ein Elektronen-Rückstreudetektor, ein Sekundärelektronendetektor (Everhart-Tournley) oder eine Kombination aus beiden Detektoren verwendet. Die REM-EDX Spektren von ausgewählten Bereichen der Proben wurden mit einem „Thermo Scientific Ultra Dry silicon drift X-ray detector“ aufgenommen und mit der „Pathfinder“ Software (Thermo Fisher Scientific) ausgewertet.

2.1.3.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Bei der Röntgen-Pulverdiffraktometrie wird die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit den Elektronen eines kristallinen Feststoffs genutzt, um die daraus resultierenden Beugungserscheinungen (Ablenkung der Strahlungsrichtung) zu detektieren. Als Beugungsgitter fungiert dabei der regelmäßige atomare Aufbau des Kristalls. Mittels XRD lassen sich Aussagen über Kristallinität und Struktur der Probe treffen ^{[83] [84]}. Für die XRD-Untersuchungen in dieser Arbeit wurde ein „D8 Advance“ (Bruker AXS) mit einer Cu-K_α-Quelle (1,54060 Å) und einem LynxEye XE-T Detektor verwendet. Der untersuchte 2θ-Bereich betrug 2,000 – 79,993 ° mit einer Schrittweite von 0,012°.

Für die Probenpräparation wurden ca. 100 µg Festphase von der Mutterlösung abgetrennt, zweimal mit 250 – 500 µL Ethanol gewaschen, in 10 µL Ethanol aufgenommen, auf einen XRD-Probenträger aufgetragen und eintrocknen gelassen. Da die Pu(III)-Festphasen empfindlich gegenüber Sauerstoff sind, wurde ein XRD-Probenträger mit einem luftdichten Schraubdeckel (Bruker Dome) verwendet. Für ein reduziertes Untergrundsignal, war der luftdichte Schraubdeckel mit einem messerscharfen Strahlstopper (low Background, airtight sample holder with a dome containing a knife edge beam stop; Bruker) ausgestattet. Die Auswertung der aufgenommenen Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm „DiffraC.EVA“ ^[85] von Bruker AXS. Die Datenbanken „PDF-2 2000“, „ICSD“ (<https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml?jsessionid=297A484A2C5DB907E45990BE7D3C85F9> Stand: 04.10.2025) ^[86] und „Crystallography Open Database“ (<https://www.crystallography.net/cod/>)

Stand 04.10.2025)“^[87] wurden für die Suche der Referenzdiffraktogramme verwendet. Die Rietveld-Simulation der aufgenommenen Diffraktogramme erfolgte mit der „TOPAS“^[88] Software (Bruker AXS Version 6), die anschließende Visualisierung der Einheitszelle mit dem Programm VESTA^[89].

2.1.3.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS – X-ray Absorption Spectroscopy) beruht auf dem Prinzip der Wechselwirkung eines energiereichen Photons (Röntgenstrahlung) mit einem in einem Atom gebundenen kernnahen Elektron. Dabei überträgt das Photon seine Energie auf das Elektron, welches daraufhin in unbesetzte, höhere Energieniveaus oder in das Kontinuum angeregt werden kann (Photoeffekt). Die dadurch entstehende Leerstelle wird durch ein schwächer gebundenes Elektron eines höheren Niveaus besetzt. Die Differenz der Bindungsenergien muss durch Aussendung charakteristischer Röntgenfluoreszenzstrahlung oder andere Relaxationsprozesse (z.B. Emission von Auger-Elektronen) ausgeglichen werden. Folglich kann ein XAS-Signal durch die Messung der direkten Absorption der initialen Röntgenstrahlung oder den Nachweis eines entsprechenden Folgeprozesses (wie Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung oder von Auger-Elektronen) detektiert werden. Nähert sich die Photonenenergie einem kernnahen elektronischen Bindungsniveau, beobachtet man einen sprunghaften Anstieg der Absorptionswahrscheinlichkeit („Absorptionskante“). Deren Feinstruktur (XAFS – X-ray Absorption Fine Structure) wird im kantennahen Bereich als XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) und im weiteren Bereich oberhalb der Kante als EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) bezeichnet. Die Analyse des XANES-Bereichs erlaubt u.a. Aussagen über die Oxidationszahl des absorbierenden Atoms und seine Bindungsgeometrie in der Probe, während EXAFS Informationen über die lokale atomare Umgebung des absorbierenden Atoms liefert^{[90] [91]}.

Für die XAS-Untersuchungen wurde ca. 1 mg der Festphase mittels Zentrifugation aus der Mutterlösung abgetrennt. Anschließend wurde sie zweimal mit 250 – 500 µL Ethanol gewaschen, in 10 µL Ethanol aufgenommen, auf einen leitfähigen Kohlenstoff-Klebeplatz aufgetropft und eingetrocknet (Trocknungszeit ca. 1 Minute). Im Vorfeld der XAS-Messungen wurden die Klebeplätze in eine für radioaktive Proben zugelassene Dreifach-Messzelle mit O-Ring-gedichteten Polyimid-Fenstern (Kapton®) überführt. Für Transporte und Messungen radioaktiver Proben an der INE-Beamline der *KIT Light Source* auf dem Campus Nord sind zwei unabhängige Umschließungen des Materials (doppeltes „Containment“) erforderlich. Dabei diente die Dreifach-Messzelle als erstes Containment. Als zweites Containment diente ein Intergas-Probenhalter, der während der Messungen an der Beamline mit Argon gespült wurde. Die Beamline-Messungen und die anspruchsvolle Auswertung der XAFS-Spektren erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. K. Dardenne (KIT-INE). Für die Auswertung der XAFS-Spektren wurden die Programme Athena^[92] und Artemis^[92] verwendet.

2.1.4 Kapillarelektrophorese gekoppelt mit Massenspektrometrie (CE-MS)

Bei der Kapillarelektrophorese handelt es sich um eine Technik, die auf der unterschiedlichen Bewegungsgeschwindigkeit von Ionen in einem elektrischen Feld beruht und somit eine Auftrennung zur Folge hat. Die Geschwindigkeit der Ionen kann durch Gleichung (104) wiedergegeben werden.

$$v = \mu_e \times E \quad (104)$$

Dabei ist v die Ionengeschwindigkeit, μ_e die elektrophoretische Mobilität und E das angelegte elektrische Feld. Die Mobilität eines Ions in einem definierten Medium ist charakteristisch und ist abhängig von der Ionenladung, dem Ionenradius und der Viskosität des Mediums ^[93].

Um den dominanten Oxidationszustand des gelösten Pu in den Löslichkeitsexperimenten zu überprüfen, wurden ausgewählte Löslichkeitsexperimente mittels CE-MS-Messungen untersucht. Dazu wurden bis zu 10 μL des klaren Lösungsüberstands des entsprechenden Löslichkeitsexperiments mit bis zu 290 μL 1 M Essigsäure angesäuert, was zur Bildung entsprechender Pu(III)- bzw. Pu(IV)-Acetatkomplexe führt, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladungen unterschiedliche Mobilitäten in der Kapillare aufweisen. Die resultierende Lösung wurde aus der Handschuhbox ausgeschleust und per CE-MS gemessen. Die Messungen erfolgten mit einem 7100 CE Kapillarelektrophoresesystem (Agilent) bzw. einem Element XR ICP-Massenspektrometer (Thermo Fisher). Kapillarelektrophorese und Massenspektrometer waren durch ein „Mira Mist CE“-Interface (Burgener) miteinander verbunden. Die Messung erfolgte durch T. Roth.

2.1.5 Bestimmung der ^{242}Pu -Konzentration in Lösung

2.1.5.1 Flüssigszintillationszählung (LSC)

Die Flüssigszintillation (engl. Liquid Scintillation Counting, LSC) ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung von α - und β -Strahlern. Dazu wird der zu untersuchende Analyt mit einem Szintillationscocktail gemischt. Dieser enthält den Szintillator, organische aromatische Verbindungen (in der Regel Naphthalinderivate), die in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (beispielsweise Dioxan, Xylol oder Toluol) gelöst sind. Beim radioaktiven Zerfall wird Energie emittiert, die die Elektronen der Lösemittelmoleküle anregt. Die angeregten Lösemittelmoleküle übertragen die Anregungsenergie auf die Szintillationsmoleküle, welche daraufhin selbst angeregt werden und unter Emission von Photonen in den energetischen Grundzustand relaxieren. Mittels eines Photomultipliers werden die Photonen in ein elektrisches Signal umgewandelt und verstärkt. Die Größe des elektrischen Impulses ist zwar annähernd proportional zur Energie der Zerfallsteilchen ^[94], allerdings wird in aller Regel weniger als 20%

der beim Zerfall freigesetzten Energie detektiert, d.h. LSC besitzt keine quantitative Energieauflösung. Vorteilhaft für die Messung von alpha-Strahlern ist die sehr hohe Effizienz bei der Zählausbeute, d.h. nahezu 100% der Zerfallsereignisse werden registriert.

Für die Bestimmung der ^{242}Pu Konzentration in den durchgeführten Löslichkeitsexperimenten (siehe Kapitel 2.3) wurden 750 μL 2 % HNO_3 in ein 2 mL Mikroreaktionsröhrchen (PP, Sarstedt) vorgelegt und 250 μL des klaren Flüssigkeitsüberstands einer Löslichkeitsprobe (nach mehrtägiger Sedimentation der Festphase) zugegeben. 950 μL der resultierenden Lösung wurden anschließend mit 10 mL Szintillationscocktail (ULTIMA GOLD XR®, Perkin Elmer) in einem Szintillationsgefäß gemischt. Für ausgewählte Proben wurde eine Ultrafiltration im Vorfeld der LSC-Messung durchgeführt. Dazu wurden 280 μL des klaren Überstands in einen Polyethersulfon-10kD-Filter (Porengröße ca. 2 nm, Nanosep® und Mikrosep® Zentrifugegefäße, Pall Life Science) gegeben und für sechs Minuten zentrifugiert ($6000 \text{ U} \times \text{min}^{-1}$, $\text{RCF} \approx 3780$). 250 μL des 10kD-filtrierten Zentrifugats wurden anschließend mit 750 μL 2 % HNO_3 angesäuert, 950 μL entnommen und in 10 mL Szintillationscocktail gegeben.

Die Analyse erfolgt mit einem „Tri-Carb 3110 TR“ Flüssigszintillationszähler der Firma Perkin Elmer. Die Messzeit betrug in Abhängigkeit der Plutoniumkonzentration [Pu] bis zu 30 Minuten. Zu Beginn und nach jeweils 5 – 7 Proben wurde je eine Blindprobe (10 mL reiner LSC-Cocktail) gemessen. Für die Ermittlung der Nettozählrate der Proben wurde die aus den Blindproben gemittelte Zählrate [counts per minute, CPM] von der Zählrate der Proben (Bruttozählrate) abgezogen. Die Zählrate des ^{242}Pu ergibt sich durch Multiplikation der alpha-Gesamtzählrate mit dessen Anteil an der Alphaaktivität (ca. 78%). Anschließend wurde aus der Nettozählrate des ^{242}Pu dessen Aktivität [Bq] berechnet. Mit der spezifischen Aktivität [$\text{Bq} \times \text{mol}^{-1}$] von ^{242}Pu wurde die Stoffmenge [mol] ermittelt. Unter Verwendung des eingesetzten Volumens wurde die molare Konzentration [$\text{mol} \times \text{L}$] und daraus die molale Konzentration [$\text{mol} \times \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$] von ^{242}Pu in den Löslichkeitsexperimenten berechnet.

2.1.5.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Um die Oxidationsstufenverteilung des gelösten Pu zu bestimmen, wurden für ausgewählte Löslichkeitsproben eine Flüssig-Flüssig-Extraktion durchgeführt, die u.a. Pu(III) und Pu(IV) voneinander unterscheiden kann. Als Extraktionsreagenz wurde $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 4-Benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (PMBP, Merck) verwendet, welches in Xylol gelöst war. Um potenzielle Redox-Artefakte durch noch vorhandenen Sauerstoff (beispielsweise in frischen Chemikalien vorhanden) zu vermeiden, wurde die PMBP-Lösung mehrere Wochen lang in 1 M HCl in einer Handschuhbox mit einer Atmosphäre aus 99 % Argon und 1 % CO_2 equilibriert.

Für die Extraktion wurden 250 μL des klaren Überstands eines Löslichkeitsexperiments mit 250 μL 2 M HCl angesäuert. Die daraus resultierende Lösung hatte eine $[\text{H}^+]$ -Konzentration von $1 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$. Anschließend wurde die wässrige Phase mit 1 mL PMBP-Lösung unter kräftigem Schütteln (3 Minuten) extrahiert. Im nächsten Schritt wurden die wässrige und die organische

Phase mittels Zentrifugation (6 Minuten, $6000 \text{ U} \times \text{min}^{-1}$, $\text{RCF} \approx 3780$) voneinander separiert. Während der Extraktion verbleibt Pu(III) in der anorganischen wässrigen Phase, während Pu(IV) in die organische Phase extrahiert wird ^[95]. Um artifizielle Veränderungen der initialen Pu-Oxidationsstufenverteilung bedingt durch die sauren Bedingungen zu minimieren, wurde die Zeit zwischen Ansäuerung und Extraktion so kurz wie möglich gehalten (10 Minuten).

350 μL der anorganischen Phase und 900 μL der organischen Phase wurden jeweils mit 10 mL LSC-Cocktail gemischt und separat mittels LSC analysiert. Für die Kontrolle der Extraktion wurde für jedes extrahierte Löslichkeitsexperiment ein Kontroll-LSC nach dem Standardverfahren (siehe Kapitel 2.1.5.1) durchgeführt.

2.1.6 pH-Messung

Der pH-Wert ist als der negative dekadische Logarithmus der Aktivität des H^+ -Ions (Gleichung (105)) definiert.

$$\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}^+}) = -\log_{10}(m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}) \quad [10] \quad [96] \quad (105)$$

Dabei ist a_{H^+} die molale Aktivität der H^+ -Ionen, m_{H^+} die molale Konzentration der H^+ -Ionen und γ_{H^+} der molale Aktivitätskoeffizient der H^+ -Ionen. Bei a_{H^+} und γ_{H^+} handelt es sich um die absoluten (realen) Einzelionengrößen, die experimentell grundsätzlich nicht exakt bestimmbar sind ^{[96] [72]}.

Da der pH-Wert aus thermodynamischer Sicht nicht exakt bestimmbar ist, hat die „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) eine experimentell-konventionelle pH Skala eingeführt. Diese Skala stellt eine reproduzierbare Methode zur Messung und zum Vergleich des pH-Werts in verdünnten Lösungen mit $I \leq 0,1 \text{ M}$ dar und kommt der thermodynamischen Definition des pH-Werts so nah wie möglich. In einem ersten Schritt wird eine elektrochemische Zelle mit einer H^+ -sensitiven Elektrode gegen definierte pH-Standardpufferlösungen kalibriert. Anschließend werden die pH-Werte der Experimentlösungen mit der kalibrierten elektrochemischen Zelle gemessen.

Bei den Standardpufferlösungen handelt es sich um anorganische und organische Puffersysteme mit einer Ionenstärke $I \leq 0,1 \text{ mol} \times \text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$, einer hohen Langzeitstabilität und einem definierten pH-Wert mit geringer Temperaturabhängigkeit^[96]. Für die Standardpufferlösungen wird die Annahme getroffen, dass der Einzelionenaktivitätskoeffizient γ_{Cl^-} mittels der aus dem Debye-Hückel-Gesetz abgeleiteten „Bates-Guggenheim-Konvention“ (Gleichung (106)) berechnet werden kann ^[96] und dass $\gamma_{\pm} = \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{H}^+}$ gilt. Da die ionenspezifischen Wechselwirkungen in Lösungen mit $I \leq 0,1 \text{ mol} \times \text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ vernachlässigbar gering sind, ist diese Annahme sinnvoll.

$$\log_{10}(\gamma_{\text{Cl}^-}) = -A \times I^{\frac{1}{2}} / (1 + B a \times I^{\frac{1}{2}}) \quad [96] \quad (106)$$

In dieser Gleichung ist A die temperaturabhängige Debye-Hückel-Konstante, I die Ionenstärke der Standardlösung und $Ba = 1,5 \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}^{-1/2}$ im Bereich von 5 – 50 °C.

Für Salzlösungen mit einer Ionenstärke $> 0,1 \text{ mol} \times \text{kg}^{-1}$ entspricht der gemessene Wert nicht mehr dem per IUPAC-Konvention definierten pH-Wert (die Abweichung steigt mit zunehmender Ionenstärke) sondern einem operativen (experimentellen) Wert (pH_{exp})^{[97] [98] [99]}. Da eine Überführung in die pH-Skala nicht möglich ist, werden die Abhängigkeiten von Gleichgewichtsreaktionen, z. B. wie Löslichkeiten, als Funktion der eindeutig definierten molalen H^+ -Konzentrationskala dargestellt (pH_m). Die in Salzlösungen mit $I > 0,1$ gemessenen operativen pH_{exp} Werte sind mit der molalen H^+ -Ionen-Konzentration (m_{H^+}) durch Gleichung (107) verknüpft.

$$-\log m_{\text{H}^+} = \text{pH}_{\text{exp}} + A \quad [100] \quad (107)$$

A ist dabei ein empirischer Korrekturfaktor und setzt sich aus der Faraday-Konstante (F), der allgemeinen Gas-Konstanten (R), der Temperatur (T), dem Aktivitätskoeffizienten (γ_{H^+}) und dem Beitrag (ΔE_j) zusammen, der die Differenz der Diffusionspotentiale bei Messung der pH-Standards (verdünnte Lösung) und einer Probenlösung darstellt^[99].

$$A = \log \gamma_{\text{H}^+} + \Delta E_j \left(\frac{F}{RT} \ln 10 \right) \quad [100] \quad (108)$$

2.1.6.1 pH-Messung in dieser Arbeit

Die pH-Werte der Löslichkeitsexperimente in dieser Arbeit wurden mittels ROSS-Elektroden („ROSS Combination pH semi Micro Electrode“, Thermo Scientific) und einem pH-Meter Orion Dual Star, Thermo Scientific) bestimmt. Bei der ROSS-Elektrode handelt es sich um eine Einstabmesskette, bestehend aus einer Glaselektrode, einer Referenzelektrode mit Salzbrücke (mit ROSS-Referenzsystem) und einem Diaphragma zusammensetzt. Als Elektrolytflüssigkeit für die Elektrode wurde eine 3 M KCl-Lösung (Thermo Scientific) verwendet. Die Elektrode wurde im Vorfeld und Nachgang einer Beprobung mit jeweils drei pH-Standardpufferlösungen (pH 6 – 10, Merck) kalibriert. Die Löslichkeitsexperimente wurden in einer Handschuhbox mit einer Atmosphäre aus 99 % Argon und 1 % CO_2 durchgeführt. CO_2 löst sich in den Pufferlösungen, verändert die chemische Zusammensetzung und unweigerlich den pH-Wert, wobei signifikante Abweichungen typischerweise nach ca. 1 Woche festgestellt wurde. Daher wurden die Pufferlösungen im Vorfeld einer Beprobung erneuert.

Die Löslichkeitsexperimente fanden im KCl- bzw. NaCl-System bei variierender Ionenstärke statt (siehe Tabelle 8). Der für die verschiedenen Ionenstärken experimentell bestimmte pH-Wert (pH_{exp}) wurde über die gemäß Gleichung (109) und (110) definierten A_m -Werte für das NaCl- bzw. KCl-System in die entsprechenden pH_m -Werte überführt.

$$A_m = 0.0013m_{NaCl}^2 + 0.1715m_{NaCl} - 0.0988 \quad [100] \quad (109)$$

$$A_m = 0.0204m_{KCl}^2 + 0.0132m_{KCl} - 0.1597 \quad [99] \quad (110)$$

Tabelle 7 enthält eine Auflistung der A_m -Werte für das NaCl- und das KCl-System bezogen auf die jeweiligen molalen Ionenstärken.

Tabelle 7: In dieser Arbeit verwendeten Korrekturfaktoren A_m in wässrigen NaCl- bzw. KCl-Systemen bei 25°C und einer ROSS-Elektrode mit 3 M KCl als Elektrodenflüssigkeit.

NaCl		KCl	
Ionenstärke [mol $\times$ kg ⁻¹ H ₂ O]	A_m	Ionenstärke [mol $\times$ kg ⁻¹ H ₂ O]	A_m
0,10	-0,08	0,10	-0,16
0,25	-0,06	0,25	-0,16
0,51	-0,01	0,51	-0,15
1,02	0,08	1,03	-0,12
3,20	0,46	1,57	-0,09
5,61	0,90	4,54	0,32

2.2 Synthese der Festphasen

2.2.1 Pu(OH)₃(am)

Als Startmaterial wurde eine $56,5 \times 10^{-3}$ M ²⁴²Pu(VI)-Lösung verwendet, die mittels einer Ionenaustauschsäule aufgereinigt wurde. Die durchgeführten Analysen mittels ICP-MS, LSC, Alpha- und Gamma-Spektrometrie ergaben ein Isotopenverhältnis von 99,74 Gew.% ²⁴²Pu, 0,013 Gew.% ²⁴¹Pu, 0,13 Gew.% ²⁴⁰Pu, 0,12 Gew.% ²³⁹Pu und 0,0045 Gew.% ²³⁸Pu, sowie eine Alphaaktivität von 77,6 % für das Hauptisotop ²⁴²Pu.

Ein Aliquot der Pu(VI)-Stammlösung wurde mit H₂O und 2 M HClO₄ auf 10×10^{-3} M verdünnt und unter Verwendung eines Drei-Elektrodenaufbaus (Pt-Gitter-Arbeitselektrode, Pt-Draht-Gegenelektrode, Ag-Referenzelektrode und Potentiostat; siehe Abbildung 4a) quantitative zu Pu³⁺ reduziert. Durch weitere Unterverdünnungsschritte wies die finale Lösung eine Konzentration von $6,2 \times 10^{-3}$ M Pu³⁺ in 2 M HClO₄ auf (Abbildung 4b).

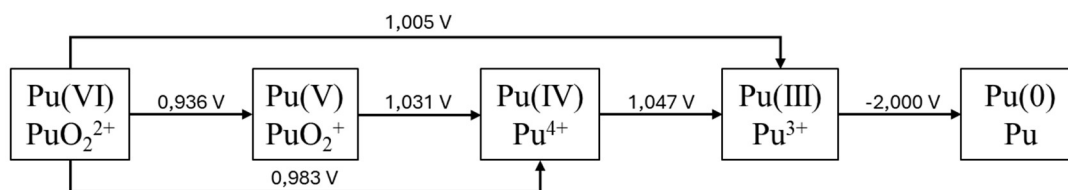


Abbildung 3: Standardpotentiale von Plutonium ($I = 0$; $T = 25^\circ\text{C}$) ^[101].

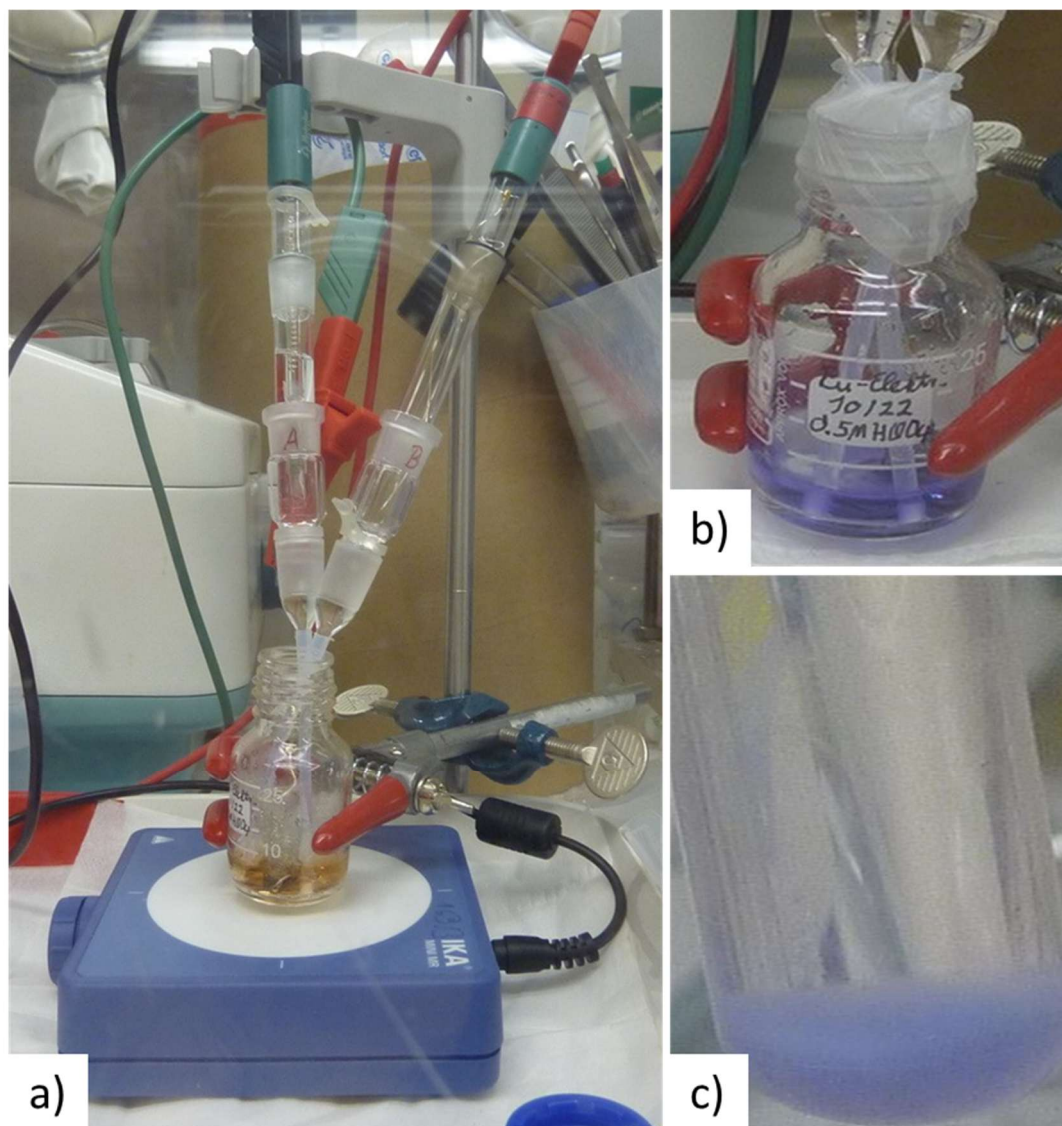


Abbildung 4: (a) Dreielektrodenaufbau mit Pu(VI)-Stammlösung in 2 M HClO_4 ; (b) Pu^{3+} -Lösung in 2 M HClO_4 ; (c) frisch gefälltes $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$.

Der dreiwertige Oxidationszustand wurde mittels Vis-NIR-Spektrometrie nachgewiesen (siehe Abbildung A1 und Tabelle A1). Die saure Pu^{3+} -Lösung wurde durch Zugabe von 2 M NaOH auf einen $\text{pH} \approx 2$ eingestellt und schrittweise mit 1 mL einer auf $\text{pH} \approx 8,2$ gepufferten 0,4 M Trizma® Base und 0,1 M Trizma® HCl Lösung versetzt, die zusätzlich noch $10 \times 10^{-3}\text{ M}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ enthielt.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ fungiert als Redoxstabilisierungsreagenz für Pu(III), mit dem Ziel, eine Oxidation zu Pu(IV) während der Alkalisierung zu unterbinden. Es entstand ein bläulicher amorpher Feststoff ($\text{pH}_{\text{exp}} \approx 8,1$); $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (Abbildung 4c). Die Bestätigung des dreiwertigen Oxidationszustandes erfolgte mittels Vis-NIR-Spektrometrie nach Auflösung einer kleinen Menge an $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 1 M HCl (siehe Abbildung 7).

2.2.2 $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$

Für die Synthese des $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ wurde $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ als Edukt verwendet. Das $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ wurde mittels Zentrifugation von der Mutterlösung abgetrennt und einmalig mit Wasser gewaschen. Ungefähr 4,0 mg an $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ wurden in 2,3 mL einer Lösung aus 0,35 M Trizma® Base, 0,087 M Trizma® HCl (pH ca. 8), 13×10^{-3} M Na_2CO_3 und $8,7 \times 10^{-3}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ äquilibriert. Nach 10 Monaten hatte sich das amorphe $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in einen blauen feinkristallinen Feststoff ($\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$) umgewandelt, wobei sich auch Spuren eines grünlichen amorphen Feststoffes gebildet hatten, der als $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ identifiziert werden konnte. Die Bildung von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ ist auf die Instabilität von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter den vorherrschenden pH-Bedingungen zurückzuführen^{[102] [103]}, die über Zeiträume von Wochen bzw. Monate zu dessen Zersetzung führt. Damit einhergehend hat dies eine Erhöhung des Redoxpotentials zur Folge, was die allmähliche Oxidation von Pu(III) zu Pu(IV) begünstigt.

Aufgrund der stark unterschiedlichen Sedimentationszeiten ($\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ wenige Sekunden und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ mehrere Minuten) konnten beide Festphasen durch wiederholte Sedimentationsschritte voneinander getrennt werden (Abbildung 5a).

Mit einer zweiten Synthese wurde die Reproduzierbarkeit der ersten Synthese bezüglich des Produktes überprüft (gleiche Zusammensetzung der Mutterlösung und gleiche experimentelle Bedingungen). Da es in der ersten Synthese zu einer partiellen Oxidation von Pu(III) zu Pu(IV) gekommen war, wurde in der zweiten Synthese die Mutterlösung nach drei und sechs Monaten durch frische Stammlösung gleicher Zusammensetzung inklusive frischem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ersetzt. Somit konnten reduzierende Bedingungen für den gesamten Reaktionszeitraum gewährleistet werden. Auch in der zweiten Synthese hatte sich nach 10 Monaten das amorphe $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in einen blauen feinkristallinen Feststoff ($\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$) umgewandelt. Für die zweite Synthese finden sich keine Hinweise auf eine partielle Oxidation von Pu(III) zu Pu(IV).

Zusätzlich zu dem ersten Syntheseweg, wurde ein Syntheseweg in 3 M KCl getestet. Dazu wurden 6 mg $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ mittels Zentrifugation von der Mutterlösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in 15 ml einer 0,4 M Trizma® Base, 0,1 M Trizma® HCl, 10×10^{-3} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 3 M KCl und 0,2 M K_2CO_3 equilibriert. Nach zwei Wochen hatte sich das amorphe $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in blaue feinkristalline Nadeln transformiert ($\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$).

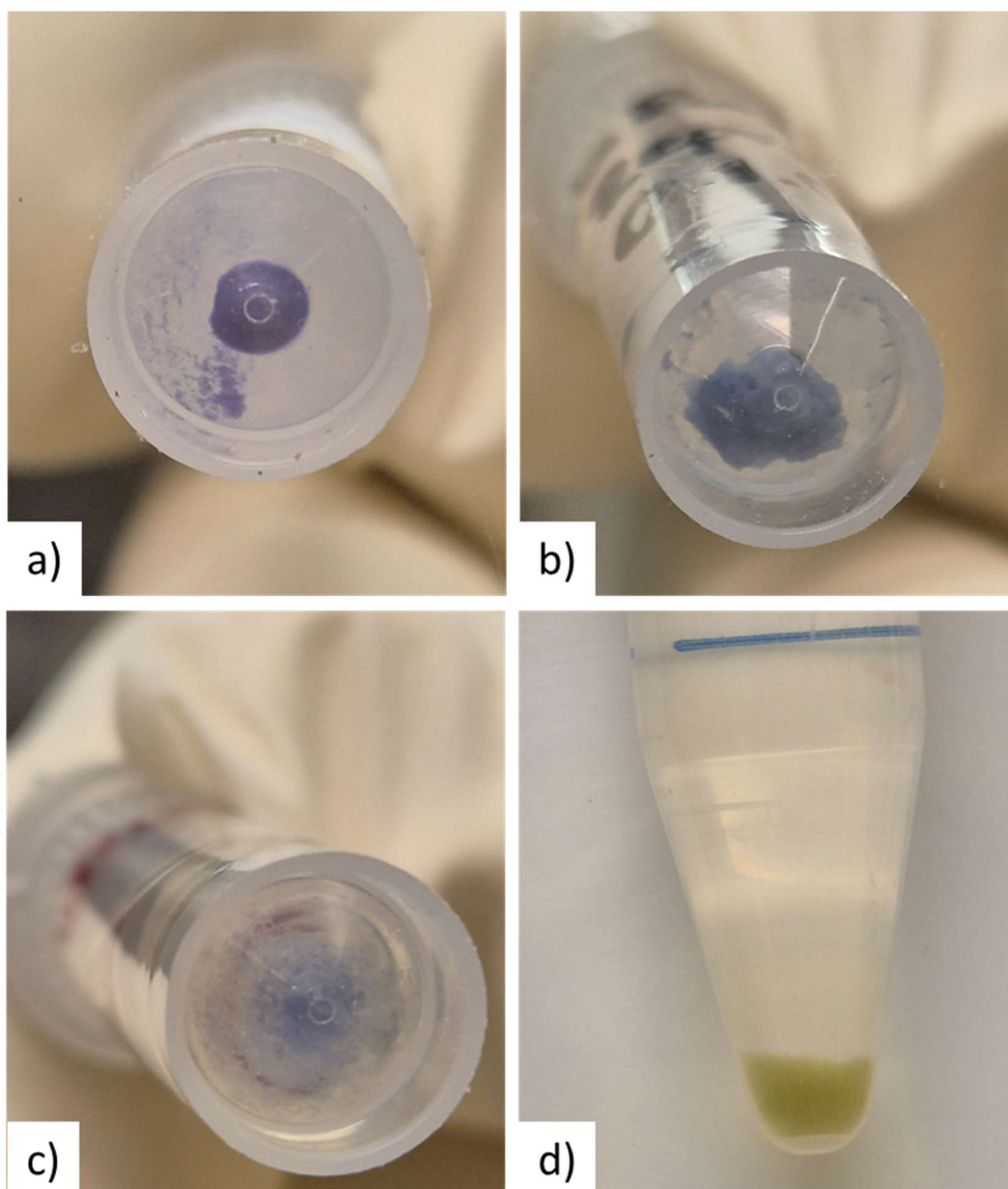


Abbildung 5: (a) $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$; (b) $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$; (c) $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und (d) $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$.

2.2.3 $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$

6 mg gewaschenes $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ wurden in 15 ml einer 0.4 M Trizma® Base, 0.1 M Trizma® HCl, 10×10^{-3} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 3 M NaCl und 0.2 M Na_2CO_3 Lösung äquilibriert. Nach 2 Wochen hatte sich das amorphe $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in eine feinkristalline noch leicht amorphe Festphase umgewandelt ($\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$) (Abbildung 5b). Mit einer zweiten Synthese, bei gleichen

experimentellen Bedingungen und gleicher Zusammensetzung der Mutterlösung wurde das Produkt der ersten Synthese erfolgreich reproduziert.

2.2.4 $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$

Für die Synthese einer kaliumhaltigen Plutonium-Festphase wurden 2 mg gewaschenes $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 10 ml 0.4 M Trizma® Base, 0.1 M Trizma® HCl, 10×10^{-3} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 3 M KCl und 0.2 M K_2CO_3 äquilibriert. Nach vier Wochen hatten sich blaue feinkristalline Nadeln aus dem amorphen $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ gebildet, $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ (Abbildung 5c). Die Synthese sollte eigentlich die Reproduzierbarkeit der Synthese von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 3 M KCl verifizieren, wie unter 2.2.2 beschrieben, allerdings war das Produkt der Synthese nicht das beabsichtigte $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$. Thermodynamische Rechnungen ergaben (siehe 3.4.3 Schlussfolgerungen), dass unter den experimentellen Bedingungen die Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ca. 1,5 Größenordnung über der von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2$ liegt. Damit wäre $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2$ unter diesen Bedingungen das thermodynamisch stabile Produkt und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ eine metastabile Festphase. Die Reaktionszeit von zwei Wochen (siehe Synthese von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 3 M KCl) könnte dabei nicht ausreichend sein, das thermodynamisch stabile Produkt zu bilden.

2.2.5 $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$

In dieser Arbeit wurde $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ (Abbildung 5d) verwendet, welches im Rahmen der Arbeit von Neck et al. synthetisiert wurde ^[104], und seither in einer Handschuhbox unter Ar-Inertgas aufbewahrt wurde. In der erwähnten Arbeit wurde eine Plutonium Stammlösung verschiedener Plutoniumoxidationsstufen (ca. 300 mg ^{242}Pu in 1 M HClO_4) elektrochemisch zu Pu(III) reduziert und anschließend zu Pu(IV) oxidiert. Durch die langsame Zugabe von 0,1 M NaOH wurde dunkelgrünes $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ ausgefällt. Das $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ wurde mehrere Male mit Wasser und 0,1 M NaCl gewaschen.

2.3 Durchführung der Löslichkeitsexperimente

Die Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonathaltigen NaCl- bzw. KCl-Lösungen wurde in Abhängigkeit von der Ionenstärke (I) und dem pH-Wert untersucht.

Zu diesem Zweck wurden Serien von Löslichkeitsexperimenten aus der Untersättigung durchgeführt, innerhalb einer Reihe wurde die Ionenstärke konstant gehalten und der pH-Wert variiert. Die einzelnen Reihen beinhalteten 2 - 13 Löslichkeitsexperimente und sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Auflistung der Reihen von Löslichkeitsexperimenten aus der Untersättigung unter Angabe der verwendeten Festphase, Salzmatrix, sowie der untersuchten Ionenstärke und dem untersuchten pH-Bereich.

Festphase	Salzmatrix	Ionenstärke [mol*kg ⁻¹ H ₂ O]	Untersuchter pH-Bereich	Anzahl Experimente	Redoxreagenz
PuCO ₃ OH(cr)	NaCl	0,10	5,5 – 8,0	12	Na ₂ S ₂ O ₄
		0,51	5,5 - 6,5	4	Na ₂ S ₂ O ₄
		1,02	5,5 – 8,0	9	Na ₂ S ₂ O ₄
		3,20	5,5 – 8,5	9	Na ₂ S ₂ O ₄
		5,61	6,0 – 8,5	9	Na ₂ S ₂ O ₄
PuCO ₃ OH(cr)	KCl	0,10	6,0 – 8,5	11	Na ₂ S ₂ O ₄
		0,25	7,5 – 8,0	2	Na ₂ S ₂ O ₄
		0,51	6,0 – 8,5	9	Na ₂ S ₂ O ₄
		1,03	7,0 – 8,5	3	Na ₂ S ₂ O ₄
		1,57	6,0 – 8,5	13	Na ₂ S ₂ O ₄
		4,54	6,5 – 8,5	10	Na ₂ S ₂ O ₄
NaPu(CO ₃) ₂ (cr)	NaCl	0,10	7,0 – 8,5	10	Na ₂ S ₂ O ₄
		0,25	7,5 – 8,5	2	Na ₂ S ₂ O ₄
		0,51	6,5 – 8,0	14	Na ₂ S ₂ O ₄
		1,02	6,5 – 8,0	9	Na ₂ S ₂ O ₄
		3,20	6,5 – 8,5	8	Na ₂ S ₂ O ₄
KPu(CO ₃) ₂ (cr)	KCl	0,10	6,5 – 8,5	7	Na ₂ S ₂ O ₄
		1,57	6,0 – 8,0	7	Na ₂ S ₂ O ₄
PuO ₂ (am,hyd)	NaCl	1,02	8,0 – 9,0	9	Hydrochinon

Für jedes Löslichkeitsexperiment wurden ca. 100 µg der jeweiligen Festphase in 5 mL der zugehörigen Matrixlösung (definierte Ionenstärke und definierter pH_m) equilibriert.

Die Matrixlösung wurde entweder durch das Mischen verschiedener Aliquots von NaCl-, NaHCO₃- und Na₂CO₃-Stammlösungen bzw. KCl-, KHCO₃- und K₂CO₃-Stammlösungen oder durch das Verschieben des pH-Werts (Zugabe von saurer bzw. alkalischer NaCl-/KCl-Lösung derselben Ionenstärke) eines bereits vorhandenen Löslichkeitsexperiments hergestellt.

Da die Löslichkeitsexperimente in einer Handschuhbox mit 99 % Argon und 1 % CO₂ stattfanden, wurden die Konzentrationen an HCO₃⁻ und CO₃²⁻ in den Matrixlösungen an die zu erwartenden Gleichgewichtskonzentrationen in 1% CO₂ Atmosphäre angepasst. Für die Berechnung dieser Gleichgewichtskonzentrationen wurde die thermodynamischen Konstanten der NEA-TDB 2020^[10] verwendet (siehe Tabelle 1). Für die Stabilisierung von Pu(III) wurden jedem Löslichkeitsexperiment 10 µL einer 1 M Na₂S₂O₄-Lösung zugegeben. Im Falle von Pu(IV) wurden 10 µL einer Hydrochinonlösung gleicher Konzentration zugegeben. Abbildung 6 zeigt die schematische Darstellung eines Löslichkeitsexperiments aus der Untersättigung.

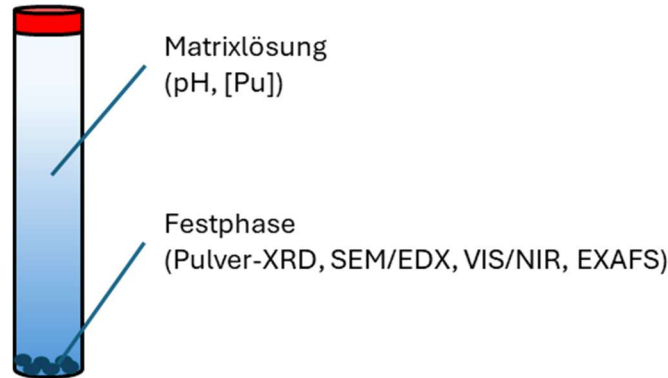


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Löslichkeitsexperiments aus der Untersättigung zuzüglich der verwendeten analytischen Methoden.

Über einen Zeitraum von bis zu 156 Tagen wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten die [Pu]-Konzentration und der pH_m-Wert der einzelnen Löslichkeitsexperimente mehrmals bestimmt. Eine Auflistung der gemessenen [Pu]-Konzentrationen und pH_m-Werte findet sich in Tabelle A6 bis Tabelle A24 im Anhang.

Zu beachten ist, dass die Darstellung der experimentellen Löslichkeitsdaten sowie die thermodynamische Auswertung grundsätzlich auf der molalen (mol*kg⁻¹ H₂O) Konzentrationsskala erfolgt. Der Zusammenhang zwischen molaren und molalen Konzentrationen ist in Gleichung (111) beschrieben.

$$m_A = \frac{1000 c_A}{1000 \rho - c_A M} \quad (111)$$

Dabei stellen m_A und c_A die molale (mol*kg⁻¹ H₂O) bzw. molare (mol*L⁻¹) Konzentration dar, M die molare Masse (g*mol⁻¹) und ρ die Dichte (g*L⁻¹) der Lösung dar. Tabelle 9 enthält die in dieser Arbeit verwendeten molaren und molalen Konzentrationen und Ionenstärken für wässrige NaCl- und KCl-Lösungen, sowie die zur Umrechnung notwendigen Dichten. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Ionenstärke geht aus Gleichung (112) hervor.

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (112)$$

Tabelle 9: Umrechnung von molarer Konzentration (c_A) auf molale Konzentration (m_A) und Ionenstärke für wässrige NaCl- und KCl-Lösungen. Die Werte für die Dichten stammen aus Söhnel/Novotny ^[105].

Substanz	Konzentration (c_A) [mol*L ⁻¹]	Ionenstärke (I_c) [mol*L ⁻¹]	Dichte (ρ) [g*L ⁻¹]	Konzentration (m_A) [mol*kg ⁻¹ H ₂ O]	Ionenstärke (I_m) [mol*kg ⁻¹ H ₂ O]
NaCl	0,10	0,10	1001,25	0,10	0,10
	0,25	0,25	1007,44	0,25	0,25
	0,50	0,50	1017,58	0,51	0,51
	1,00	1,00	1037,41	1,02	1,02
	3,00	3,00	1112,74	3,20	3,20
	5,00	5,00	1183,67	5,61	5,61
KCl	0,10	0,10	1004,55	0,10	0,10
	0,25	0,25	1011,78	0,25	0,25
	0,50	0,50	1023,67	0,51	0,51
	1,00	1,00	1046,98	1,03	1,03
	1,50	1,50	1069,85	1,57	1,57
	4,00	4,00	1179,48	4,54	4,54

3 Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 3 „Ergebnisse und Diskussion“ ist in sechs Unterkapitel unterteilt. Die ersten fünf Unterkapitel sind jeweils einer der in dieser Dissertation verwendeten Festphasen ($\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$, $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$) zugeordnet. In den einzelnen Unterkapiteln werden zunächst die Ergebnisse der Analysemethoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der entsprechenden Festphasen verwendet wurden. Anschließend (ausgenommen Kapitel 3.1) werden die Ergebnisse der entsprechenden Löslichkeitsexperimente in carbonathaltigen NaCl- bzw. KCl-Lösungen präsentiert, gefolgt von der thermodynamischen Auswertung und der Berechnung eines an die Löslichkeitsdaten angepassten Löslichkeitsmodells. Das letzte Unterkapitel vergleicht die (angepassten) Löslichkeitsmodelle von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$, $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ bei verschiedenen Ionenstärken und Carbonatkonzentrationen in Abhängigkeit von pH_m - und pe -Wert und diskutiert den Einfluss auf die Pu(III)-Pu(IV)-Redoxgrenzlinie.

3.1 Charakterisierung von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$

In Abbildung 7 sind die Vis-NIR-Spektren einer Lösung, bei der $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 1 M HCl (blau) gelöst wurde, und der Referenzen, Pu^{3+} in 1 M HClO_4 ^[106] (schwarz) bzw. Pu^{4+} in 1 M HClO_4 ^[107] (rot), dargestellt. Ein Vergleich auf Basis der charakteristischen lokalen Signalmaxima der Referenz-Vis-NIR-Spektren, die in Tabelle 10 aufgeführt sind, bestätigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Pu^{3+} -Lösung nach Auflösen von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ und der Pu^{3+} Referenzlösungen. Das Vis-NIR-Spektrum der aufgelösten $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ -Probe gibt keinen Hinweis auf andere Oxidationszustände des Plutoniums als den dreiwertigen.

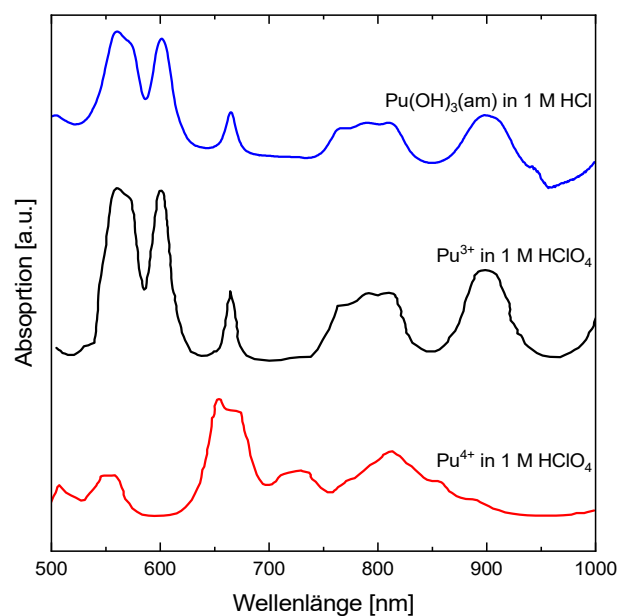


Abbildung 7: Vis-NIR Spektrum von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ gelöst in 1 M HCl (blau), Pu^{3+} (aq) in 1 M HClO_4 Referenz von Cohen ^[106] (schwarz) und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 Referenz (rot) ^[107].

Tabelle 10: Charakteristische Signalmaxima von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 1 M HCl, sowie von den Pu^{3+} - und Pu^{4+} -Referenzen ^[106] ^[107].

Spezies	Signalmaxima		
Pu^{3+} (Ref)	561	601	665
Pu^{4+} (Ref)	653		
$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$	561	602	665

Aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 8 geht eindeutig hervor, dass es sich bei $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ um eine homogene nicht kristalline Festphase handelt, die keine spezifische Morphologie erkennen lässt. Die Größe einzelner Partikel ist nicht exakt bestimmbar, wird aber im Bereich $< 1 \mu\text{m}$ angenommen.

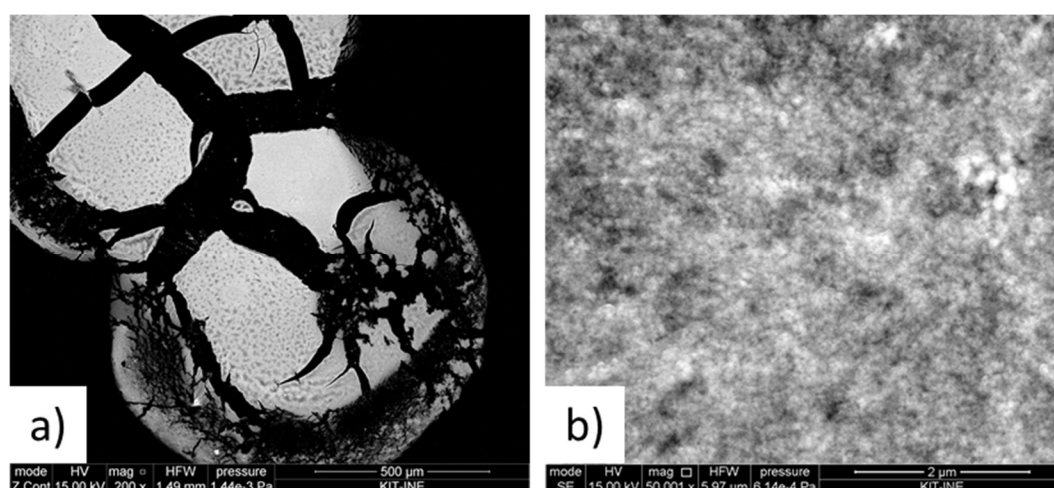


Abbildung 8: REM-Aufnahmen von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ bei verschiedenen Vergrößerungen.

In Tabelle 11 sind die durchschnittliche elementare Zusammensetzung und das daraus berechnete Pu : O-Verhältnis für $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ zusammengefasst. Zusätzlich wurde bei der EDX-Analyse Kohlenstoff detektiert, der allerdings auf die Vorbehandlung der REM-Probe (C-Bedampfung) zurückzuführen ist und hier nicht als struktureller Kohlenstoff gewertet wird, da die Herstellung von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ unter Ausschluss von CO_2 stattfand. Im Anhang sind die elementaren Zusammensetzungen der untersuchten Messbereiche (Tabelle A2) und die zugehörigen REM-Aufnahmen (Abbildung A3) aufgeführt. Das durchschnittliche Pu : O-Verhältnis kommt dem formalen Pu : O-Verhältnis (1 : 3) in $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ nahe.

Tabelle 11: Durchschnittliche elementare Zusammensetzung [Atom%] und Pu : O Verhältnis von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$.

Durchschnittliche Zusammensetzung	Pu [Atom%]	O [Atom%]	EDX Pu : O
$\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$	9,4 (± 1)	35,6 ($\pm 1,4$)	1,0: 3,8

Abbildung 9 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$, sowie die Referenz-Röntgen-Pulverdiffraktogramme von kristallinem PuO_2 [108] und Pu_2O_3 [109]. Bei Letzteren handelt es sich um Hochtemperaturphasen. Im Gegensatz zu den Referenzdiffraktogrammen zeigt das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm keine scharfen klar definierten Signalmaxima, somit können diese als synthetisierte Festphasen ausgeschlossen werden. Zusätzlich zu den REM-Aufnahmen unterstreicht das Röntgen-Pulverdiffraktogramm den amorphen Charakter des $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$. Ein ähnliches Diffraktogramm für „frisch“ gefälltes $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ wurde von Cho 2016 [31] dokumentiert.

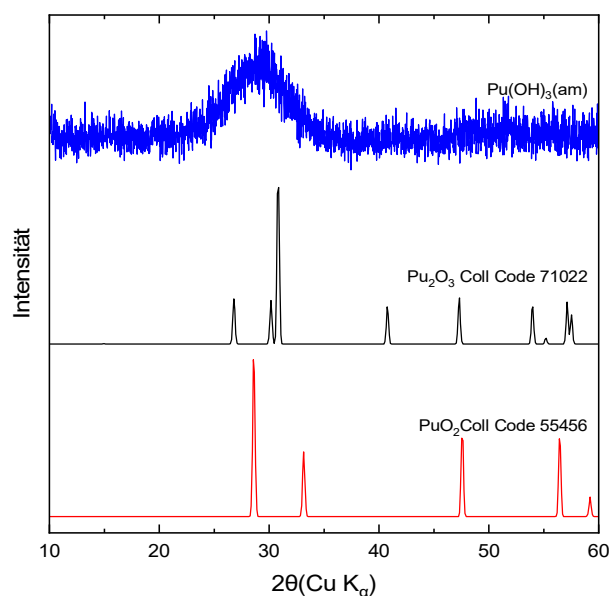


Abbildung 9: Pulverdiffraktogramm von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (blau) und Referenzdiffraktogramme von Pu_2O_3 ^[109] (schwarz) und PuO_2 ^[108] (rot).

3.2 Untersuchung von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl- und KCl-Lösungen

3.2.1 Charakterisierung von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$

Abbildung 10 zeigt das Vis-NIR-Absorptionsspektrum des $\text{Pu}(\text{III})$ -Transformationsprodukts, PuCO_3OH gelöst in 0.5 M HClO_4 (blau), sowie die Referenzspektren von Pu^{3+} in 1 M HClO_4 (schwarz) von Cohen 1961 ^[106] und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 (rot) ^[107]. Das Spektrum ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem der Pu^{3+} -Referenz, was durch die in Tabelle 12 dokumentierten Signalmaxima bestätigt wird. Die Analyse der vorliegenden Daten lässt den Schluss zu, dass es sich in diesem Fall um eine reine $\text{Pu}(\text{III})$ -Festphase handelt.

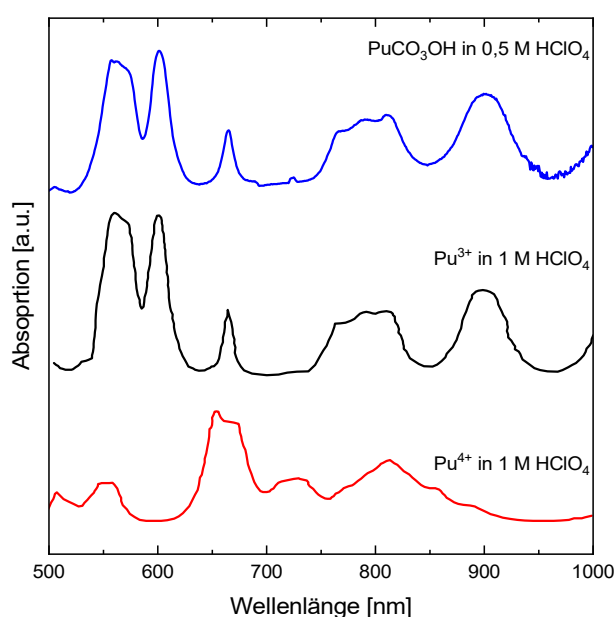


Abbildung 10: Vis-NIR Spektrum von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ gelöst in 0,5 M HClO_4 (blau) und Referenzspektren, $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ in 1 M HClO_4 ^[106] (schwarz) und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 (rot) ^[107].

Tabelle 12: Charakteristische Signalmaxima von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,5 M HClO_4 , sowie von den Pu^{3+} - und Pu^{4+} -Referenzen ^[106] ^[107].

Spezies	Signalmaxima [nm]		
Pu^{3+} -Referenz	561	601	665
Pu^{4+} -Referenz	653	-	-
PuCO_3OH	558	601	665

In Abbildung 11 werden REM-Aufnahmen der Produkte aus der ersten Synthese, der zweiten Synthese, sowie der Synthese in 3 M KCl dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass PuCO_3OH als homogenes kristallines Material erhalten wurde (weitere REM-Aufnahmen finden sich in Abbildung A3). Im Rahmen der ersten Synthese entstanden polykristalline Agglomerate mit einer Größe von 20 – 100 μm . Diese bestehen aus kleinen lamellenförmigen Kristalliten. In der zweiten Synthese wurden blättchenförmige Kristallite mit einer Größe von 1 – 5 μm erhalten. Ihre Morphologie ähnelt den lamellenförmigen Plättchen, aus denen die Agglomerate der ersten Synthese aufgebaut sind. Das zweimalige Austauschen der Matrixlösungen im Rahmen der zweiten Synthese kann als Ursache für die beobachteten Unterschiede im Kristallisierungsprozess angeführt werden. Bei den kristallinen Partikeln aus der Synthese in 3 M KCl (quasi 3. Synthese von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$), welche teilweise eine Größe $\leq 300 \mu\text{m}$ aufweisen, handelt es sich um Agglomerate kleinerer Kristallite mit einer Größe von 1 – 2 μm , deren Morphologie denen aus der 1. Synthese stark ähnelt. Es findet sich eine zweite Art von Kristallen mit einer eckigen Form (Größe: $\leq 10 \mu\text{m}$), welche sich auf der Oberfläche der eckigen Agglomerate befinden, und im Rückstreubild dunkler erscheinen (d.h. aus leichteren Atomen bestehen). Hierbei handelt es sich

um KCl-Rückstände aus der Matrixlösung. Das in den verschiedenen Synthesen gewonnene PuCO_3OH unterscheidet sich aufgrund seiner ausgeprägten Kristallinität deutlich von dem amorphen Ausgangsmaterial, $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (Abbildung 8 und Abbildung A2).

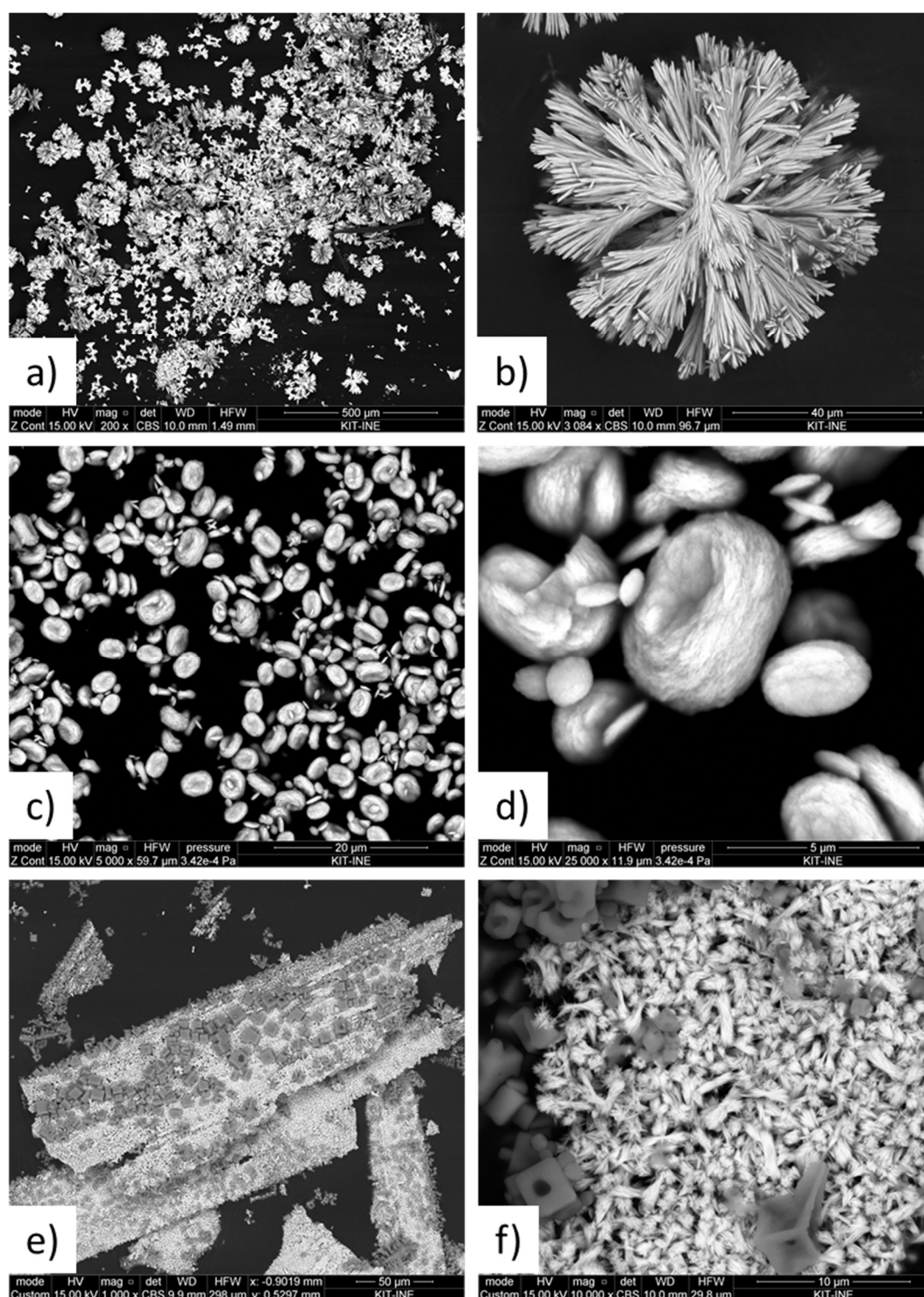


Abbildung 11: REM-Aufnahmen von PuCO_3OH der ersten Synthese (a und b), der zweiten Synthese (c und d) und der Synthese in 3 M KCl (e und f).

Tabelle 13 zeigt die durchschnittliche elementare Zusammensetzung der kristallinen Feststoffe aus der ersten Synthese, der zweiten Synthese, sowie der Synthese in 3 M KCl, sowie die daraus resultierenden Pu : C : O-Verhältnisse auf Basis von EDX-Analysen. Die entsprechenden REM-Aufnahmen sind in Abbildung A3 dargestellt, die zugehörigen EDX-Verhältnisse sind in Tabelle

A3 aufgeführt. Die EDX-Ergebnisse bestätigen das Vorliegen von Pu, C und O in PuCO_3OH . Da die Quantifizierung leichter Elemente (z.B. C und O) durch EDX aufgrund von Absorptions- bzw. Sekundäranregungseffekten verfälscht werden kann, sind die Ergebnisse von qualitativer Natur. Die Kristalle der ersten und zweiten Synthese zeigen vergleichbare Pu : C : O-Verhältnisse und kommen der formalen Zusammensetzung von PuCO_3OH nahe. Das elementare Verhältnis von Pu : C : O der Synthese in 3 M KCl zeigt höhere C : Pu- und O : Pu-Verhältnisse, als die erste oder zweite Synthese. Es kommt dem formalen O : Pu-Verhältnis in PuCO_3OH näher, überschreitet dafür aber das formale Pu : C-Verhältnis in $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$. Die höheren C : Pu- und O : Pu-Verhältnisse, sowie der hohe Anteil an KCl (dunkle eckige Kristalle siehe Tabelle A3) könnten auf unzureichendes Waschen der Kristalle im Vorfeld der REM/EDX Untersuchung zurückzuführen sein.

Tabelle 13: Durchschnittliche elementare Zusammensetzung [Atom%] und C : Pu: O-Verhältnis von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der ersten, zweiten und Synthese in 3 M KCl.

Durchschnittliche Zusammensetzung	Pu [Atom%]	C [Atom%]	O [Atom%]	EDX Pu : C : O
PuCO_3OH erste Synthese	18,6 ($\pm 0,8$)	20,8 ($\pm 0,6$)	54,2 ($\pm 1,6$)	1,0 : 1,1 : 2,9
PuCO_3OH zweite Synthese	21,4 ($\pm 1,0$)	18,4 ($\pm 0,7$)	56,1 ($\pm 1,9$)	1,0 : 0,9 : 2,8
PuCO_3OH Synthese in 3 M KCl	13,9 ($\pm 1,7$)	22,3 ($\pm 0,9$)	50,2 ($\pm 2,5$)	1,0 : 1,7 : 3,7

Abbildung 12 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (Ausgangsmaterial) (grün), $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der ersten Synthese (blau), der zweiten Synthese (rot), der Synthese in 3 M KCl (violett), sowie die Referenz-Diffraktogramme von $\text{NdCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[110] (schwarz) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[111] (orange). Die gute Übereinstimmung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ Festkörper aus den drei Synthesen dieser Arbeit zeigt, dass ausschließlich das gewünschte Produkt und kein $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ vorliegt.

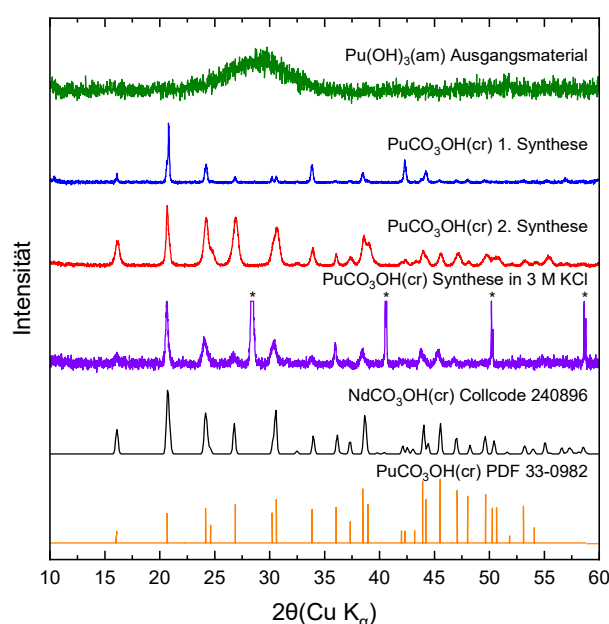


Abbildung 12: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (grün), $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der ersten Synthese (blau), $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der zweiten Synthese (rot), $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der Synthese in 3 M KCl (violett), sowie der Referenzen für $\text{NdCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[110] (schwarz) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[111] (orange). Die mit * markierten Signalmaxima sind KCl-Signalen zuzuordnen (siehe Abbildung A4).

Die gute Übereinstimmung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mit den Referenzdiffraktogrammen von orthorhombischem $\text{NdCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[110] und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[111] deutet darauf hin, dass die drei Festphasen isostrukturell sind. Unter Verwendung der bekannten Kristallstruktur für orthorhombisches $\text{NdCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ wurde eine Rietveld-Analyse der experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ durchgeführt (Abbildung A5). Die Gitterparameter „a“, „b“ und „c“ wurden einzeln, durch Fixierung der anderen beiden Gitterparameter angepasst. Abschließend wurden alle Gitterparameter gemeinsam angepasst, sowie die bevorzugte Orientierung der Kristalle. Durch die Rietveld-Analyse konnten die experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der orthorhombischen Einheitszelle (Raumgruppe $Pnma$, no. 5) zugeordnet werden, mit den Gitterparametern $a = 7,189 \text{ \AA}$, $b = 4,973 \text{ \AA}$ und $c = 8,521 \text{ \AA}$. Tabelle 14 zeigt einen Vergleich der Einheitszellparameter von $\text{NdCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[110] und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$. Mittels des Programms „VESTA“ ^[89] wurde die Festphasenstruktur von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ visualisiert. Abbildung 13 zeigt die Festphasenstruktur von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ entlang der drei Raumrichtungen (a,b und c), sowie einer mittleren Orientierung (d).

Tabelle 14: Einheitszellparameter von $\text{NdCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[110] und von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, die durch Rietveld-Analyse erhalten wurde.

Einheitszellparameter	$\text{NdCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	$\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$
a [$\text{\AA}$]	7,231	7,189
b [$\text{\AA}$]	4,964	4,973
c [$\text{\AA}$]	8,489	8,521
V [$\text{\AA}^3$]	304,7	304,6

Jedes Plutoniumatom (blau) wird von 8 Sauerstoffatomen (rot) aus 5 Carbonatgruppe (2 terminale und 3 bidentate), sowie von 2 Sauerstoffatomen (orange) aus 2 Hydroxygruppen koordiniert. Die Pu-O Bindungslänge beträgt dabei 2,35 – 2,76 Å und die O-Pu-O Bindungswinkel 49,4 – 71,7 °. Die Kohlenstoffatome (grau) der Carbonatgruppe werden von je 3 Sauerstoffatomen koordiniert. Die C-O Bindungslänge reicht von 1,27 – 1,30 Å und der O-C-O Bindungswinkel 119,38 – 120,18°, beides „wohlbekannte“ Werte für das Carbonat-Ion. Die Sauerstoffatome der Hydroxygruppe verbrücken jeweils 2 Plutoniumatome und formen dadurch eine $[\text{Pu-O}]_n$ -Kette. Diese Ketten werden ihrerseits durch Carbonatgruppen verknüpft und bilden in der Konsequenz ein dreidimensionales Netzwerk.

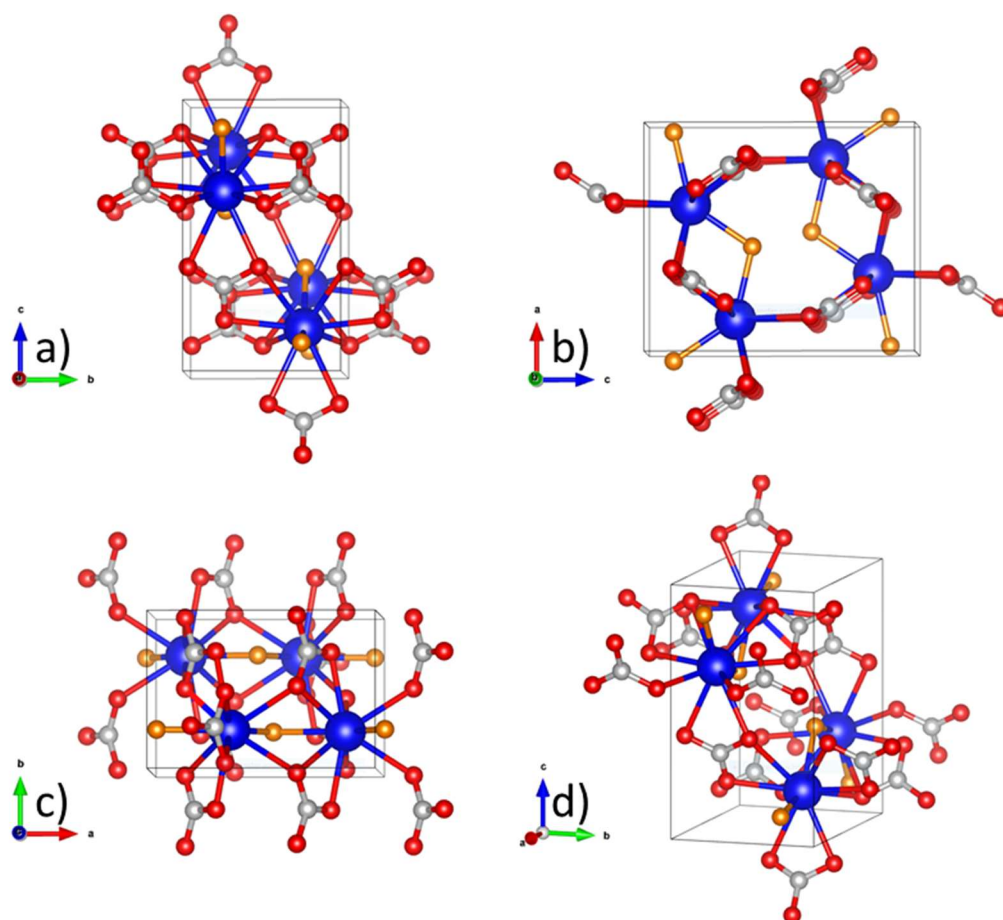


Abbildung 13: Festphasen Struktur von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ entlang der A-Achse (a), der B-Achse (b), der C-Achse (c) sowie entlang einer mittleren Orientierung (d) (Pu, blau; O der Carbonatgruppe, rot; O der Hydroxygruppe, orange und Kohlenstoff, grau).

Zusätzlich zu den bereits genannten Analysemethoden wurde die Pu L3-Kante von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mittels EXAFS an der *KIT Light Source* untersucht. Abbildung 14 (links) zeigt das experimentelle EXAFS-Spektrum der Pu L3-Kante (schwarz) und die zugehörige Simulation (blau). Abbildung 14 (rechts) zeigt die Fourier-Transformation von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ aufgeteilt in Realteil (schwarz) und Imaginärteil (orange), sowie die zugehörigen Simulationen (blau und rot). Die grauen gestrichelten Kästen in beiden Graphen markieren jeweils den Fit-Bereich. Es zeigt sich, dass sowohl das experimentelle EXAFS-Spektrum als auch die Fourier-Transformation gut mit der jeweiligen Simulation übereinstimmt.

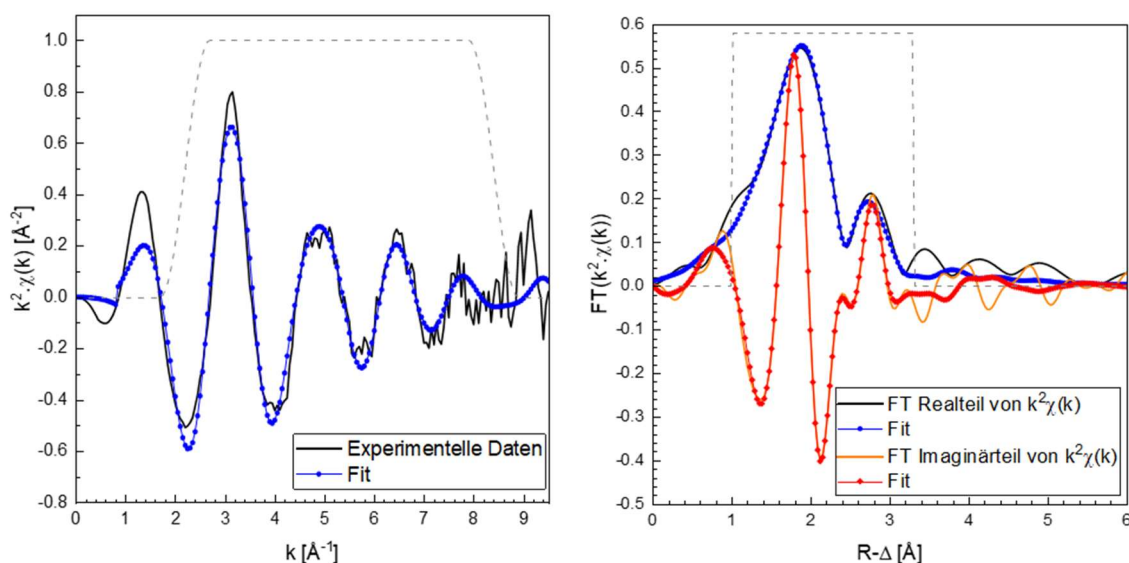


Abbildung 14: Pu L3-EXAFS-Spektrum (links) und Fourier-Transformationsspektrum (rechts) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mit den zugehörigen Fits. Die grau gestrichelten Kästen markieren den gefitteten Bereich.

Für die Simulationen wurde die Kristallstruktur verwendet, die mittels der Rietveld-Analyse erhalten wurde. Für die Simulation des EXAFS-Spektrums und der Fourier-Transformation wurden zwei unterschiedliche Pu-O Schalen und zwei unterschiedliche Pu-C Schalen verwendet (Tabelle 15). Pu-O(2) ist eine kombinierte Schale aus 4 verschiedenen Pu-O Abständen. Die Differenz der vier Pu-O Abstände unterschreitet die Messgenauigkeit der Methode, daher die Zusammenfassung zu einer gemeinsamen Schale. Die tabulierten Abstände stimmen gut mit den Abständen der Rietveld-Analyse überein.

Tabelle 15: Strukturparameter von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ durch die EXAFS Untersuchung; mit *markierte Zahlen wurden während der Simulation konstant gehalten; Simulationsfehler: Koordinationszahl, $\pm 20 \%$; σ^2 , $0,0006 \text{\AA}^2$; R, $0,02 \text{\AA}$.

Probe	Schale	Koordinationszahl	R [$\text{\AA}$]	σ^2 [$\text{\AA}^2$]	ΔE_0 [eV]	R-Faktor [%]
$\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	Pu-O(1)	2*	2.31	0.0096	2.7	0.7
	Pu-O(2)	8*	2.52	0.0139		
	Pu-C(1)	3*	2.94	0.0094		
	Pu-C(2)	2*	3.50	0.0015		

Mittels XANES wurde die Pu L3-Kante von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ an der INE-Beamline der *KIT Light Source* untersucht, um Informationen über den Oxidationszustand von Plutonium zu erhalten. Abbildung 15 zeigt das experimentelle XANES-Spektrum von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ und einer Pu^{3+} -Referenz. Die Energielage der Maxima beider White Lines ist in guter Übereinstimmung.

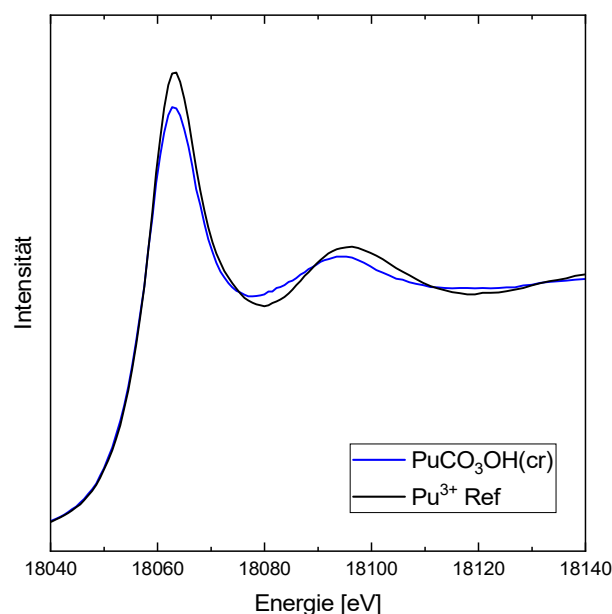


Abbildung 15: Experimentell bestimmte Pu L3-Kanten XANES von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ (blau) und der Pu^{3+} -Referenz (schwarz).

Tabelle 16 zeigt die Energiepositionen der White Lines von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, der Pu^{3+} -Referenz und der Pu^{3+} -Referenz aus der Literatur. Die gute Übereinstimmung bestätigt den trivalenten Oxidationszustand von Plutonium in $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$.

Tabelle 16: Energieposition der White Line von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, der Pu^{3+} -Referenz und der Pu^{3+} -Referenz aus der Literatur ^[112].

	$\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	Pu^{3+} -Referenz	Pu^{3+} -Literatur ^[112]
White Line [eV]	18062,8	18063,5	18063,3

3.2.2 Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen

Das Löslichkeitsverhalten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen mit Ionenstärken von $I = 0,10 - 5,61 \text{ m}$ wurde in einer Handschuhbox unter einer Atmosphäre bestehend aus 99 % Ar und 1 % CO_2 untersucht. Zur Stabilisierung des dreiwertigen Pu wurde den Proben Natriumdithionit zugesetzt. Für die Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung wurde in verschiedenen Zeitabständen der pH_m -Wert und die [Pu]-Konzentration mittels LSC sowie die Oxidationsstufe nach selektiver Extraktion ($\text{Pu(III)} \geq 95 \%$) und LSC Messung bestimmt.

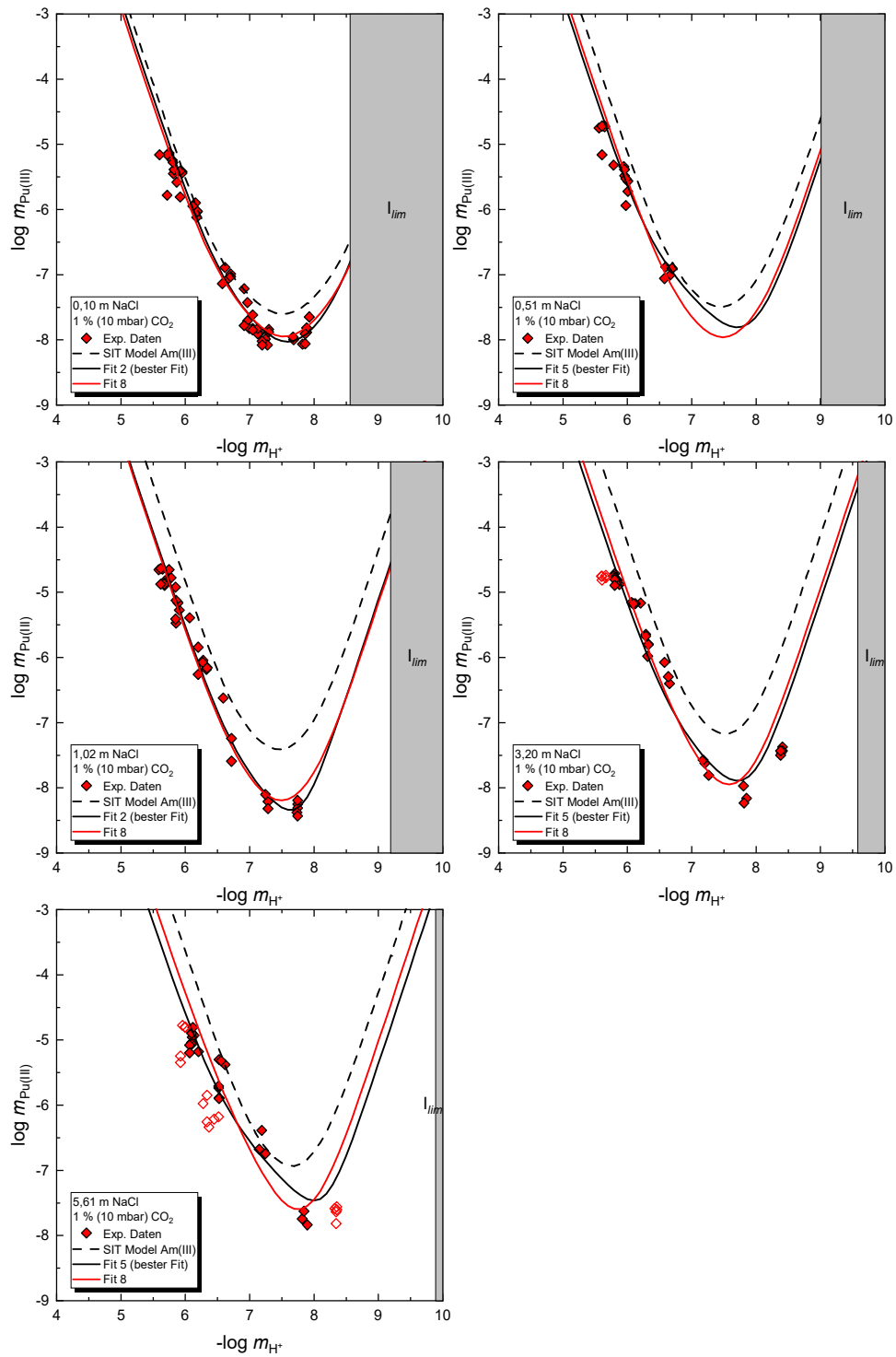


Abbildung 16: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,10 – 5,61 m wässriger NaCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (schwarze durchgezogene Linie: „Bester Fit“, Anpassung von Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten, rote durchgezogene Linie: „Fit 8“, Anpassung der Löslichkeitskonstante unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten für Am). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.

Die Graphen in Abbildung 16 zeigen die experimentell ermittelten molalen Löslichkeiten (d.h. Auftragungen von $\log m_{\text{Pu(III)}}$ gegen $\text{pH}_m = -\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ im Vergleich zu Löslichkeitskurven berechnet für Am(III) mit $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ [10] [113] [43] als löslichkeitskontrollierender Festphase sowie zwei an die experimentellen Pu(III) Daten angepasste Löslichkeitsmodelle für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ (wie weiter unten diskutiert). Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand sind Carbonat-Konzentration und pH_m -Wert in den Probenlösungen miteinander verknüpft (Gleichung (88)), wobei für den vorliegenden Fall zu beachten ist, dass aufgrund des konstanten CO_2 -Partialdrucks in der Box (1 %) ein quasi unbegrenztes CO_2 -Reservoir zur Verfügung steht (im Gegensatz zu einem geschlossenen System).

Für jede Experimentreihe mit einer definierten Ionenstärke gibt es folglich einen pH_m -Grenzwert dessen Überschreitung eine Überschreitung der angestrebten Ionenstärke zur Folge hat. Diese Grenzwerte wurden für die untersuchten Ionenstärken berechnet und sind in Tabelle 17 dargestellt. In Abbildung 16 sind die pH_m -Bereiche, in denen die eingestellten Ionenstärken überschritten werden, durch eine graue Fläche gekennzeichnet.

Tabelle 17: Maximal zu erreichender pH_m -Wert in NaCl-Lösungen ohne Überschreitung der Ionenstärke für das System NaCl-NaOH- Na_2CO_3 bei einem CO_2 -Partialdruck von 10 mbar.

Ionenstärke [$\text{mol} \times \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$] NaCl-Lösung	pH_m -Grenze
0,10	8,56
0,25	8,83
0,51	9,01
1,02	9,19
3,20	9,58
5,61	9,89

Für alle untersuchten Ionenstärken nimmt die Pu(III)-Löslichkeit zwischen pH_m 5,5 und 7,0 systematisch mit steigendem pH_m um ca. drei Größenordnungen ab.

Wie in Analogie mit dem Am(III)-System zu erwarten, erreicht die Pu(III)-Löslichkeitskurve im Bereich $\text{pH}_m \approx 7,0$ und 8,0 ihr Löslichkeitsminimum.

Der für das Am(III)-System prognostizierte Anstieg der An(III)-Löslichkeit im Bereich $\text{pH}_m > \approx 8,5$ wurde im Falle von Pu(III) nur im Experiment in 3,20 m NaCl Lösung exemplarisch untersucht und konnte auch bestätigt werden. Es ist aber auch klar erkennbar, dass die Pu(III) Löslichkeit unterhalb der der analogen Am(III)-Verbindung liegt.

3.2.2.1 Thermodynamisches Modell

Der Verlauf der experimentellen Pu(III)-Löslichkeit als Funktion des pH_m und der Ionenstärke ist direkt an die Speziation des gelösten Pu(III) gekoppelt. Unter den vorherrschenden experimentellen Bedingungen sind zur Beschreibung der Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ sowohl Hydrolysereaktionen als auch Carbonatkomplexierung zu berücksichtigen^[4]. Die Gleichungen (113) – (123) zeigen die generellen Ausdrücke für die in carbonathaltiger NaCl-Lösung ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen für Pu(III) auf Basis der Informationen für Am(III)/Ln(III)^{[113] [43] [73]}, und die Definition der entsprechenden Komplexbildungskonstanten unter konditionellen und Standardbedingungen. Die stöchiometrischen Koeffizienten für $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ und CO_3^{2-} werden durch „a“ und „b“ ausgedrückt. Mittels TRLFS wurde für Cm(III) festgestellt, dass bei $m_{\text{Cl}} \leq 5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ weniger als 10 % des Cm(III) als „inner sphere“ Chlorokomplexe stabilisiert werden. Daher kann die Wechselwirkung von Cm(III) mit Cl^- bei molalen Konzentrationen mit $m_{\text{Cl}} \leq 5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ als starke Ion-Ion-Wechselwirkung behandelt werden. Starke Ion-Ion-Wechselwirkungen werden in der specific ion interaction theory (SIT-Theorie) durch die Ionwechselwirkungskoeffizienten berücksichtigt^{[43] [114] [115] [72] [24]}.

Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ bezüglich Hydrolyse:



$$*K'_{s,a} = [\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}] \times [\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]^{(a-1)} \quad (114)$$

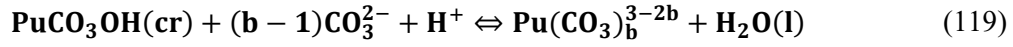
$$*K^\circ_{s,a} = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}} \times [\text{CO}_3^{2-}] \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \times [\text{H}^+]^{(a-1)} \times \gamma_{\text{H}^+}^{(a-1)}}{a_w^{(a-1)}} \quad (115)$$

$$\log *K'_{s,a} = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}] + \log[\text{CO}_3^{2-}] + (a - 1) \log[\text{H}^+] \quad (116)$$

$$\log *K^\circ_{s,a} = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}} + \log[\text{CO}_3^{2-}] + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + (a - 1) \log[\text{H}^+] + (a - 1) \log \gamma_{\text{H}^+} - (a - 1) \log a_w \quad (117)$$

$$\log *K^\circ_{s,a} = \log *K'_{s,a} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}} + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + (a - 1) \log \gamma_{\text{H}^+} - (a - 1) \log a_w \quad (118)$$

Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ bezüglich Carbonatkomplexierung:



$$*K'_{\text{s,b}} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_{\mathbf{b}}^{3-2\mathbf{b}}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^{\mathbf{b}-1} \times [\text{H}^+]} \quad *K^{\circ}_{\text{s,b}} = \frac{[\text{Pu}(\text{CO}_3)_{\mathbf{b}}^{3-2\mathbf{b}}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_{\mathbf{b}}^{3-2\mathbf{b}}} \times a_{\text{w}}}{[\text{CO}_3^{2-}]^{\mathbf{b}-1} \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^{\mathbf{b}-1} \times [\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}} \quad (120)$$

$$\log *K'_{\text{s,b}} = \log[\text{Pu}(\text{CO}_3)_{\mathbf{b}}^{3-2\mathbf{b}}] - (\mathbf{b} - 1) \log[\text{CO}_3^{2-}] - \log[\text{H}^+] \quad (121)$$

$$\begin{aligned} \log *K^{\circ}_{\text{s,b}} = & \log[\text{Pu}(\text{CO}_3)_{\mathbf{b}}^{3-2\mathbf{b}}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_{\mathbf{b}}^{3-2\mathbf{b}}} + \log a_{\text{w}} - (\mathbf{b} - 1) \log[\text{CO}_3^{2-}] \\ & - (\mathbf{b} - 1) \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - \log[\text{H}^+] - \log \gamma_{\text{H}^+} \end{aligned} \quad (122)$$

$$\log *K^{\circ}_{\text{s,b}} = \log *K'_{\text{s,b}} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_{\mathbf{b}}^{3-2\mathbf{b}}} + \log a_{\text{w}} - (\mathbf{b} - 1) \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} - \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (123)$$

Die Anzahl qualitätsgesicherter thermodynamischer Konstanten für Pu(III)-OH- und Pu(III)-CO₃-Komplexe ist sehr gering. Im Datenbankprojekt der NEA ^[10] wird lediglich für die Komplexbildung von PuOH^{2+} ein empfohlener Wert angegeben. Für die chemischen Analoga von Pu(III), Am(III) und Cm(III), sind Wechselwirkungen mit OH⁻ und CO₃²⁻ hingegen gut untersucht und dokumentiert. Aus diesem Grund wurden in einem ersten Schritt die experimentellen Löslichkeitsdaten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mit dem Löslichkeitsmodell von $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ verglichen (schwarz gestrichelte Linie in Abbildung 16). Dieses Löslichkeitsmodell beruht ausschließlich auf den thermodynamischen Daten für Am(III) und Cm(III) und berücksichtigt die Ionenstärkeeffekte unter Verwendung der SIT-Theorie. Das Modell beinhaltet neben der Löslichkeitskonstante für $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ die Komplexbildungskonstanten von $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Am}(\text{OH})_2^+$, $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$, $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$, $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, sowie die entsprechenden Ionwechselwirkungskoeffizienten ε . Die verwendeten Konstanten und Koeffizienten entstammen der NEA 2020 ^[10] und sind in Tabelle 18 bzw. Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 18: Ausgewählte thermodynamische Daten aus der NEA 2020 ^[10] für das Löslichkeitsmodell von $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$.

Spezies	$\log K_{s,0}^\circ$	Reaktion
$\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$22,4 \pm 0,5$	$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$
$\text{Am}(\text{OH})^{2+}$	$-7,2 \pm 0,5$	$\text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AmOH}^{2+} + \text{H}^+$
$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	$-15,1 \pm 0,7$	$\text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$-26,2 \pm 0,5$	$\text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$
$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	$8,0 \pm 0,4$	$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AmCO}_3^+$
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$12,9 \pm 0,6$	$\text{Am}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	$15,0 \pm 0,5$	$\text{Am}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$

Abbildung 17 zeigt die berechneten Konzentrationen der verwendeten Am(III)-Komplexe im Gleichgewicht mit $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in einer 0,1 m NaCl Lösung. Die Abfolge der Komplexbildung bei gleichbleibender Bodenkörperzusammensetzung und zunehmendem pH_m ist für die sich verändernde Steigung der Am(III)-Löslichkeitskurve verantwortlich. Weiterhin geht aus dem Graphen hervor, dass Am(III)-Hydroxo-Komplexe für die gegebenen Randbedingungen ohne große Relevanz sind, weswegen sie bei der Evaluation der Konstanten für das Pu(III)-System vernachlässigt wurden.

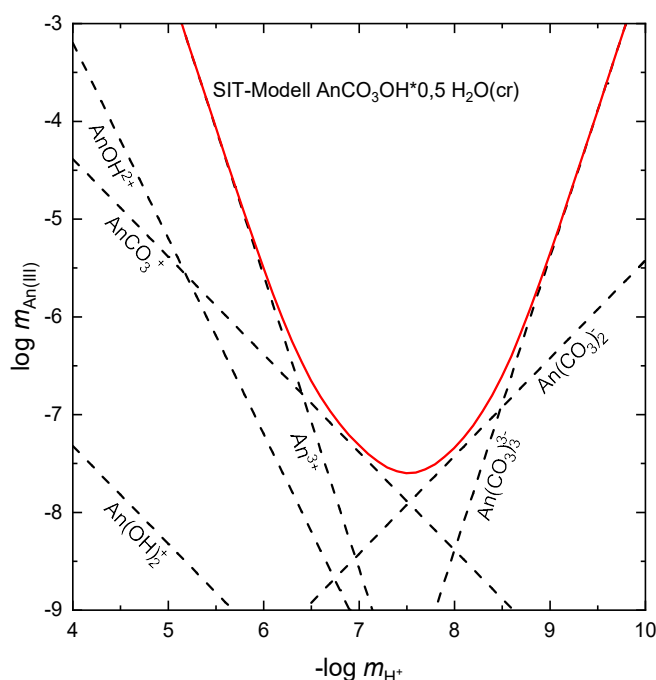


Abbildung 17: Berechnetes Löslichkeitsmodell für $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in 0,10 m NaCl mit $p_{\text{CO}_2} = 0,01$ bar, sowie die für die Berechnung ausgewählten Komplexe.

Qualitativ beschreibt das Löslichkeitsmodell für $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ die experimentellen Löslichkeitsdaten für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Pu(III)-System recht gut, sowohl was die absolute Konzentration betrifft, als auch die pH_m -Abhängigkeit der Kurve. Allerdings überschätzt das Modell die experimentelle Löslichkeit von Pu(III) über den gesamten pH_m -Bereich. Diese Abweichung nimmt mit steigender Ionenstärke zu, nämlich von ca. 0,4 log-Einheiten bei $I = 0,10$ m NaCl bis ca. 1,0 log-Einheiten bei $I = 5,61$ m NaCl.

Aus diesem Grund wurde in einem nächsten Schritt das Löslichkeitsmodell an die experimentellen Daten der jeweiligen Experimentserie angepasst, wobei das Aktivitätsmodell, d.h. SIT-Ionwechselwirkungskoeffizienten für Am(III) beibehalten wurden. Dazu wurde zunächst die Komplexbildungskonstante von AmOH^{2+} durch den Wert aus der NEA ^[10] für PuOH^{2+} ersetzt. Anschließend wurden die Löslichkeitskonstante von $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ sowie die Komplexbildungskonstanten der Carbonat-Komplexe ($\text{Am}(\text{CO}_3)^+$, $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$) an die experimentellen Daten für Pu(III) in der jeweiligen Ionenstärkeserie angepasst. Die Anpassung der Konstanten an die experimentellen Daten geschah unter der Verwendung des Programms *FitEql* ^[1], das auf der Methode des kleinsten Fehlerquadrats beruht. Für jede der fünf Experimentserien wurden acht Fits durchgeführt. In den Fits wurde stets die Löslichkeitskonstante, $\log *K_{s,0}^\circ$ angepasst, sowie eine bestimmte Kombination an Komplexbildungskonstanten $\beta(\text{Pu}(\text{CO}_3)_b)^{3-2b}$ (bei nicht Anpassung wurde der jeweilige Wert für das Am(III)-System verwendet). Es wurden alle möglichen Kombinationen aus Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten modelliert. Tabelle 19 zeigt eine Auflistung der acht Fits, sowie deren Kombination für die angepassten Komplexbildungskonstanten.

Tabelle 19: Auflistung der einzelnen Fits mit den Kombinationen der angepassten Komplexbildungskonstanten. Ein „X“ kennzeichnet, dass die Konstante innerhalb des Fits angepasst wurde, ein „-“ markiert, dass der Wert des Am(III)-Systems verwendet wurde.

Fit	$\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$
1	X	X	X	X
2	X	X	X	-
3	X	-	X	X
4	X	X	-	X
5	X	X	-	-
6	X	-	X	-
7	X	-	-	X
8	X	-	-	-

Aufgrund der geringen Anzahl an experimentellen Daten im pH_m -Bereich $\geq 8,0$ für alle untersuchten Ionenstärken wurden die Anpassungen in diesem Bereich zur Bestimmung eines Werts für die Stabilitätskonstante für den $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ -Komplex verworfen, da sie zu keinem sinnvollen Ergebnis führten. Bei den folgenden Anpassungen wurde für den $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ -Komplex die entsprechende Stabilitätskonstante für $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ -angenommen. Es zeigte sich, dass neben der Anpassung der Löslichkeitskonstante die Datenlage stets auch eine Anpassung des $\text{Pu}(\text{CO}_3)^+$ -Komplexes zuließ. Für die Experimentserien in 0,10 und 1,02 m NaCl erlaubte die Datenlage auch die Anpassung des Bicarbonatkomplexes.

Für die Fits 2, 5, 6 und 8 wurde jeweils ein Löslichkeitsmodell berechnet, in welchem die Konstanten für $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$, $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ durch die im Fit angepassten Konstanten für Pu(III) ersetzt wurden. Im Anschluss wurde für jede Ionenstärkenserie ein Löslichkeitsmodell ausgewählt, das die experimentellen Löslichkeitsdaten am besten beschreibt. Das entsprechende Löslichkeitsmodell ist in den Graphen von Abbildung 16 als schwarze Linie („Bester Fit“ mit der entsprechenden Fit Nummer) dargestellt. In den Graphen ist außerdem das Löslichkeitsmodell für Fit 8 dargestellt (rote durchgezogene Linie in den Graphen in Abbildung 16), bei dem nur die Löslichkeitskonstante angepasst wurde. Dieser Fit zielte darauf ab, zu testen ob sich die experimentell bestimmten Löslichkeitskurven auch nur unter Anpassung der Löslichkeitskonstante beschreiben lassen, wobei die Komplexbildungskonstanten für Pu(III) und Am(III) als gleich angenommen wurden.

Tabelle 20 beinhaltet die konditionellen Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten der in den Graphen dargestellten Löslichkeitsmodelle. Die angepassten Konstanten sind dabei **fett** markiert.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 20: Logarithmische konditionelle Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten für das Löslichkeitsmodell von $\text{AmCO}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und der an die experimentellen Löslichkeitsdaten angepassten Löslichkeitsmodelle von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$.

I_m	SIT-Modell	$\text{AmCO}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Am}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$
0,10	Am(III)	-7,09	-7,62	-15,75	-26,87	6,71	11,18	13,71
	Bester Fit	-7,33 ± 0,02	-6,60	-15,75	-26,87	6,56 ± 0,03	10,91 ± 0,05	13,71
	Fit 8	-7,45 ± 0,01	-6,60	-15,75	-26,87	6,70	11,17	13,71
0,51	Am(III)	-6,30	-7,83	-16,14	-27,34	5,97	10,20	13,01
	Bester Fit	-6,93 ± 0,03	-6,81	-16,14	-27,34	6,57 ± 0,06	10,20	13,01
	Fit 8	-6,78 ± 0,02	-6,81	-16,14	-27,34	5,97	10,20	13,01
1,02	Am(III)	-5,95	-7,88	-16,31	-27,60	5,69	9,84	12,77
	Bester Fit	-6,71 ± 0,04	-6,86	-16,31	-27,60	5,74 ± 0,10	9,22 ± 0,33	12,77
	Fit 8	-6,76 ± 0,03	-6,86	-16,31	-27,60	5,69	9,84	12,77
3,20	Am(III)	-5,45	-7,76	-16,53	-28,26	5,48	9,62	12,74
	Bester Fit	-6,46 ± 0,05	-6,74	-16,53	-28,26	6,01 ± 0,10	9,62	12,74
	Fit 8	-6,27 ± 0,04	-6,74	-16,53	-28,26	5,48	9,62	12,74
5,61	Am(III)	-5,23	-7,53	-16,63	-28,84	5,61	9,84	13,06
	Bester Fit	-6,32 ± 0,10	-6,51	-16,63	-28,84	6,62 ± 0,14	9,84	13,06
	Fit 8	-5,98 ± 0,05	-6,51	-16,63	-28,84	5,61	9,84	13,06

Für alle Ionenstärken zeigen Fit 8 ($\log \beta$ -Werte von Am(III)) und der „beste Fit“ (Anpassung von $\log \beta_{b,1}$ und zum Teil $\log \beta_{b,2}$) eine vergleichbare, sehr gute Beschreibung der experimentellen Löslichkeitsdaten, wobei im „best-fit“ Modell die Abweichungen zu den experimentellen Daten etwas geringer ausfällt.

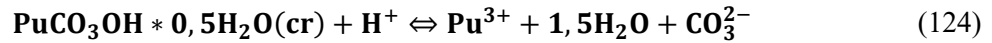
Allerdings weichen die für Pu(III) angepassten Komplexbildungskonstanten zwischen 0,1 bis 1,0 Größenordnungen für PuCO_3^+ und 0,3 bis 0,6 Größenordnungen für $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2^-$ von den entsprechenden, auf einer sehr guten Datenbasis beruhenden Literaturwerten für Am(III) und Cm(III) ab, was aufgrund der Oxidationsstufenanalogie tendenziell nicht zu erwarten ist. Ein Vergleich mit den entsprechenden angepassten Komplexbildungskonstanten aus den Löslichkeitsexperimenten von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen (siehe Kapitel 3.3; Tabelle 31) zeigt ebenfalls eine deutliche Differenz zwischen den angepassten Komplexbildungskonstanten bei gleicher Ionenstärke (Differenz zwischen 0,10 und 1,0 Größenordnungen). Auch lässt sich in den Abweichungen kein systematischer Trend mit der Ionenstärke erkennen, was darauf schließen lässt, dass die experimentelle Datenlage möglicherweise unzureichend für eine unabhängige Evaluation der Komplexbildungskonstanten $\log \beta_{b,1}$ und $\log \beta_{b,2}$ ist.

Aufgrund dieser starken Abweichungen von den dokumentierten Literaturwerten für Am(III) und Cm(III), als auch von den angepassten Komplexbildungskonstanten der

Löslichkeitsuntersuchungen von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl -Lösungen, wurden nur die angepassten konditionellen Löslichkeitskonstanten von Fit 8 verwendet, um aus ihnen mittels eines SIT Plots die Löslichkeitskonstante unter Standardbedingungen zu extrapolieren.

3.2.2.2 SIT Plot

Gleichung (124) - (128) zeigen die Gleichgewichtsreaktionen für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, sowie die Definitionen für die Löslichkeitskonstante unter konditionellen bzw. Standardbedingungen. Die Bestimmung von $\log K^\circ$ erfolgte gemäß linearer Regressionsrechnung (SIT-Plot^[10]). Hierbei wird das Löslichkeitsgleichgewicht (Gleichung (128)) unter Berücksichtigung der Definition des $\log \gamma_x$ gemäß der specific ion interaction theory (SIT) in Gleichung (129) in Gleichung (130) umformuliert, so dass die Form einer Geradengleichung entspricht (Gleichung (132))



$$*K'_{s,0} = \frac{[\text{Pu}^{3+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}^+]} \quad (125)$$

$$*K^\circ_{s,0} = \frac{[\text{Pu}^{3+}] \times \gamma_{\text{Pu}^{3+}} \times [\text{CO}_3^{2-}] \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \times a_w^{1,5}}{[\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}} \quad (126)$$

$$\log *K'_s = \log[\text{Pu}^{3+}] + \log[\text{CO}_3^{2-}] - \log[\text{H}^+] \quad (127)$$

$$\log *K^\circ_{s,0} = \log[\text{Pu}^{3+}] + \log \gamma_{\text{Pu}^{3+}} + \log[\text{CO}_3^{2-}] + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + 1,5 \log a_w - \log[\text{H}^+] - \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (128)$$

$$\log \gamma_X = -z_X^2 \times D + \sum \epsilon_X \times I_m \quad (129)$$

$$\log *K^\circ_{s,0} - \Delta\epsilon \times I_m = \log *K'_s - 12D + 1,5 \log a_w \quad (130)$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} + \epsilon_{\text{CO}_3^{2-}/\text{Na}^+} - \epsilon_{\text{H}^+/\text{Cl}^-} \quad (131)$$

$$y = a + b \times x \quad (132)$$

Dabei entspricht $\log *K'_s - 12D + 1,5 \log a_w$ dem y -Wert, $-\Delta\varepsilon$ dem b -Wert, I_m dem Wert für x und $\log *K^\circ_s$ dem Wert für a .

Anschließend wurde $\log *K'_s - 12D + 1,5 \log a_w$, gegen die molale Ionenstärke I_m aufgetragen und mittels der linearen Regression ausgewertet (Abbildung 18). Da die SIT-Theorie nur bis zu einer Ionenstärke von $I_m < 4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ gültig ist ^{[101] [24]} wurde auch eine thermodynamische Löslichkeitskonstante ohne Berücksichtigung der Daten für 5,61 m NaCl abgeleitet.

Für die Extrapolation wurden die Ionwechselwirkungsparameter $\varepsilon(\text{Am}^{3+}/\text{Cl}^-) = 0,23 \text{ [kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$, $\varepsilon(\text{CO}_3^{2-}/\text{H}^+) = -0,08 \text{ [kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$ und $\varepsilon(\text{H}^+/\text{Cl}^-) = 0,12 \text{ [kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$ aufgrund des Prinzips der Oxidationsstufenanalogie $\varepsilon(\text{Am}^{3+}/\text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-)$, verwendet. Tabelle 21 führt die für die Extrapolation verwendeten Konstanten auf.

Tabelle 21: Konditionelle Löslichkeitskonstanten für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, Debye-Hückel-Term und Aktivität von Wasser bei unterschiedlichen NaCl-Ionenstärken.

I_{NaCl} [mol·kg ⁻¹ H ₂ O]	$\log *K'_s$	D	$\log a_w$
0,10	-7,45	0,109	-0,00148
0,51	-6,78	0,175	-0,00731
1,02	-6,76	0,204	-0,01498
3,20	-6,27	0,247	-0,05306
5,61	-5,98	0,265	-0,10891

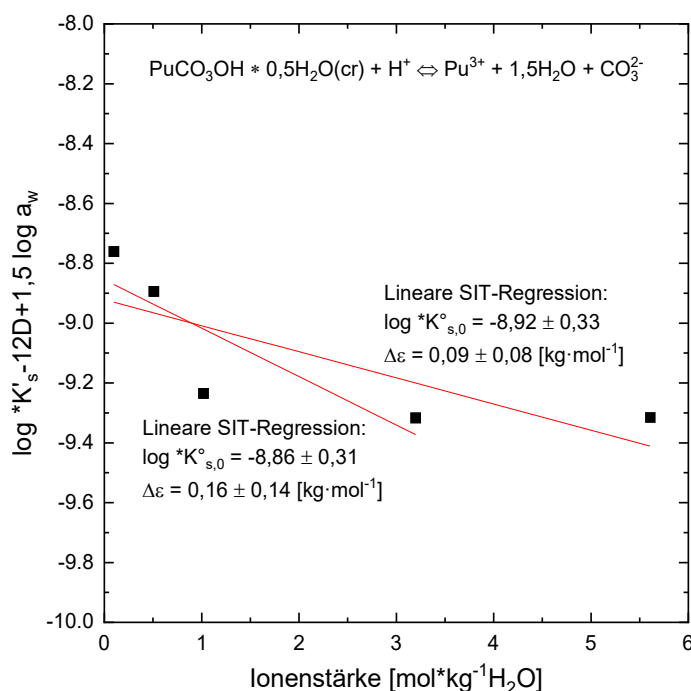


Abbildung 18: SIT-Plot für die Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitskonstante von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mit und ohne 5,61 m NaCl.

Die beiden extrapolierten thermodynamischen Löslichkeitskonstanten unterscheiden sich um ca. 0,06 Größenordnungen (-8,92 vs -8,86). Aufgrund der Gültigkeitsbegrenzung der SIT-Theorie und der starken Streuung der experimentellen Löslichkeitsdaten in 5,61 m NaCl wird zur Extrapolation auf $\log {}^*K_{s,0}^\circ$ das Ergebnis der SIT-Regression unter Vernachlässigung des Wertes in 5,61 m NaCl verwendet.

Somit ergibt sich $\log {}^*K_{s,0}^\circ = -8,86 \pm 0,31$ für die thermodynamische Löslichkeitskonstante mit $\Delta\varepsilon = 0,16 \pm 0,14 \text{ [kg}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$. Mittels Gleichung (131) wurde für den Ionwechselwirkungskoeffizienten von Pu^{3+} mit Cl^- als Gegenion ein Wert von $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} = 0,36 \text{ [kg}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$ berechnet. Dieser Wert wurde mit den entsprechenden berechneten Ergebnissen für $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-}$ aus den Löslichkeitsuntersuchungen von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen (Kapitel 3.2.3.2) und von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen (Kapitel 3.3.2.2) gemittelt (Tabelle 22). Dabei ergab sich ein Mittelwert von $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} = 0,32 \pm 0,1 \text{ [kg}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$, dieser Wert kommt dem Ionwechselwirkungskoeffizienten von Am(III) ($\varepsilon_{\text{Am}^{3+}/\text{Cl}^-} = 0,23 \text{ [kg}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$) recht nahe und wurde daher für die Berechnung des angepassten Pu(III)-SIT-Modells verwendet.

Tabelle 22: Aus den SIT Plots berechnete Werte für $\varepsilon_{Pu^{3+}/Cl^-}$ für die Festphasen $PuCO_3OH(cr)$ in NaCl und KCl, sowie $NaPu(CO_3)_2 \cdot 5H_2O(cr)$ in NaCl.

Festphase	$\varepsilon_{Pu^{3+}/Cl^-}$ [kg·mol ⁻¹]
$PuCO_3OH \cdot 0,5H_2O(cr)$ in NaCl	0,36
$PuCO_3OH \cdot 0,5H_2O$ (cr) in KCl	0,33
$NaPu(CO_3)_2 \cdot 5H_2O(cr)$ in NaCl	0,27

Die Standardabweichung s der Löslichkeitskonstante wurde gemäß Gleichung (133) berechnet, x sind dabei die thermodynamischen Löslichkeitskonstanten, die aus den konditionellen Löslichkeitskonstanten der einzelnen Ionenstärke abgeleitet wurden. Für die Unsicherheit der Konstante wurde die doppelte Standardabweichung verwendet.

$$s = \sqrt{\left\{ \frac{1}{n} \times [(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_3 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2] \right\}} \quad (133)$$

Die mittels des SIT-Plots ermittelte Löslichkeitskonstante für $PuCO_3OH \cdot 0,5 H_2O(cr)$, $\log^*K_{s,0}^\circ = -8,86 \pm 0,31$ (bzw. formuliert als Löslichkeitsprodukt $\log K_{sp,0}^\circ = -22,86 \pm 0,31$) weicht um ca. eine halbe Größenordnung von der in der NEA 2020 dokumentierten Konstanten für $AmCO_3OH \cdot 0,5H_2O(cr)$, $\log^*K_{s,0}^\circ = -8,4 \pm 0,5$ bzw. $\log K_{sp,0}^\circ = -22,4 \pm 0,5$ ab, und unterstreicht die etwas höhere Stabilität (geringere Löslichkeit) der Pu-Phase. Neck et al. leitete in seinem Bericht „Aquatrische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden“ eine Löslichkeitskonstante für kristallines $AmCO_3OH(cr)$ von $\log K_s^\circ = -22,7 \pm 0,4$ ab. Dieser Wert kommt dem in dieser Arbeit abgeleiteten Wert sehr nahe.

Unter Verwendung der ermittelten Löslichkeitskonstante von $PuCO_3OH \cdot 0,5H_2O(cr)$, $\log^*K_{s,0}^\circ = -8,86 \pm 0,31$ ($\log K_{sp,0}^\circ = -22,86 \pm 0,31$), der Komplexbildungskonstante für $PuOH^{2+}$ und den in Tabelle 18 aufgeführten Komplexbildungskonstanten (mit Ausnahme der Komplexbildungskonstante von $AmOH^{2+}$), sowie der SIT-Theorie wurde ein Löslichkeitsmodell für $PuCO_3OH(cr)$ berechnet. Das angepasste Löslichkeitsmodell für $PuCO_3OH(cr)$ ist gemeinsam mit dem Löslichkeitsmodell für $AmCO_3OH(cr)$ in Abbildung 19 als blaue bzw. schwarz gestrichelte Linie dargestellt.

Das angepasste Löslichkeitsmodell beschreibt die experimentellen Daten sehr gut. Es überschätzt lediglich bei Ionenstärken mit $I_m \geq 1,02$ m die Löslichkeit von $PuCO_3OH(cr)$ nahe des Löslichkeitsminimums um ca. 0,2 Größenordnungen.

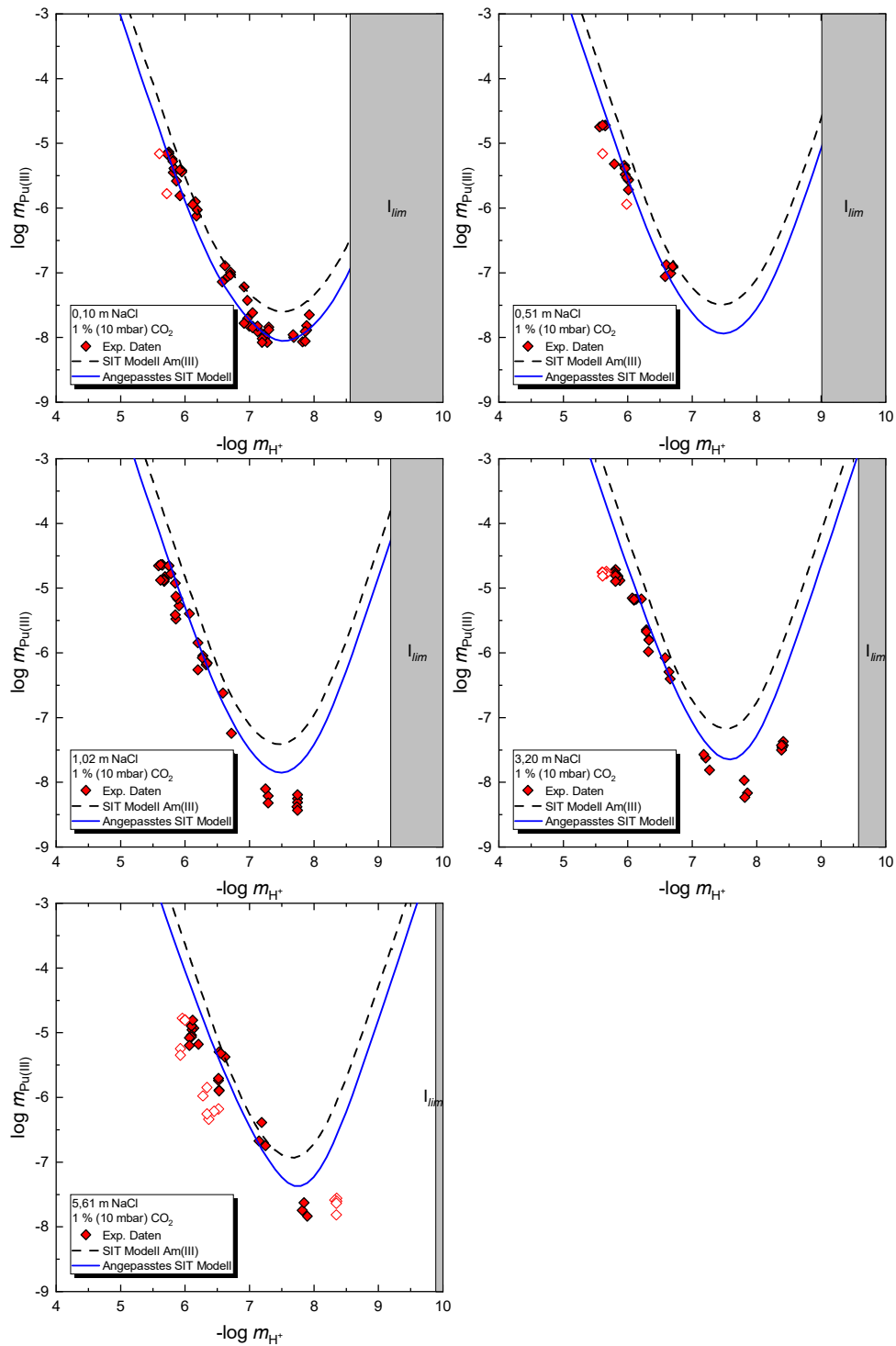


Abbildung 19: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,10 – 5,61 m wässriger NaCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (blau durchgezogene Linie, Verwendung der mittels SIT Plots abgeleiteten thermodynamischen Löslichkeitskonstante). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.

3.2.3 Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen

Analog zu den Löslichkeitsexperimenten in Kapitel 3.2.2 wurde mit Löslichkeitsexperimenten aus der Untersättigung das Löslichkeitsverhalten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen mit $I_{\text{m}} = 0,10 - 4,54 \text{ m}$ untersucht.

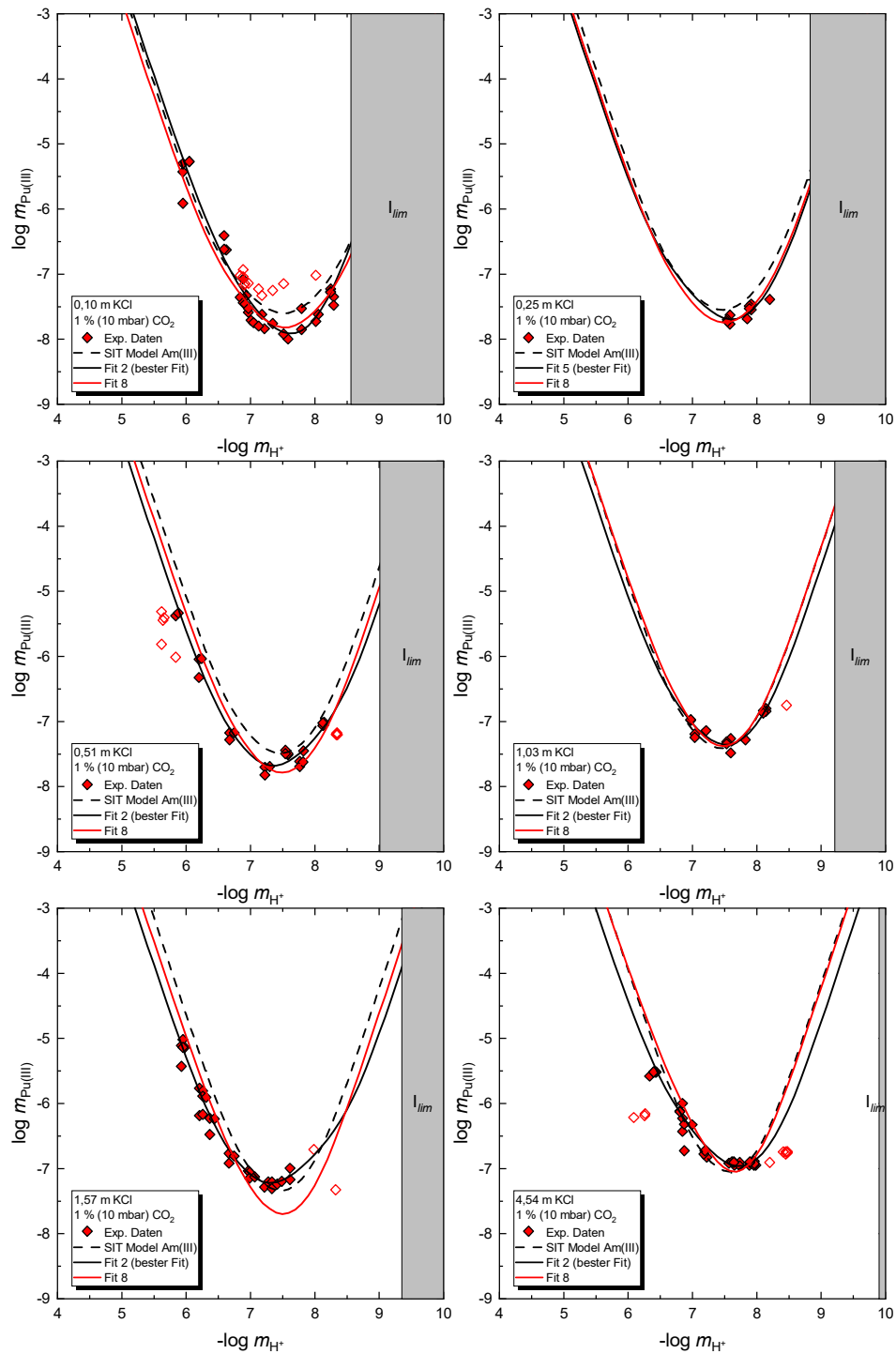


Abbildung 20: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,10 – 4,54 m wässriger KCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie; Basis ist hierfür das Aktivitätsmodell für NaCl-Lösungen) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (schwarz durchgezogene Linie: „Bester Fit“, Anpassung der Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten, rote durchgezogene Linie „Fit 8“, Anpassung der Löslichkeitskonstante unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten für Am). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.

Die Graphen in Abbildung 20 beinhalten die experimentell bestimmten molalen Löslichkeitsdaten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, aufgetragen als $\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$. Für die Einordnung der experimentellen Daten befinden sich, wie in Abbildung 16 für das NaCl-System, die thermodynamischen Modellkurven von $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ als löslichkeitsbestimmende Festphase (da es für KCl-Systeme kein spezifisches Pu(III)-Aktivitätsmodell gibt, wurde die Ionenstärkeabhängigkeit anhand der bekannten Daten für NaCl-Lösungen orientierend simuliert), sowie die zwei an die experimentellen Pu(III) Daten angepassten Löslichkeitsmodelle von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$. Analog zu den Graphen in Abbildung 16 sind die pH_m -Bereiche, in denen die vorgesehenen Ionenstärken überschritten werden, in den Graphen in Abbildung 20 als graue Flächen eingezeichnet. Die zugehörigen Grenzwerte sind in Tabelle 23 aufgelistet und basieren auf demselben CO_2 -Partialdruck (1 %) innerhalb der Handschuhbox.

Tabelle 23: Maximal zu erreichender pH_m -Wert in KCl Lösungen ohne Überschreitung der Ionenstärke für das System KCl-KOH- K_2CO_3 bei einem CO_2 -Partialdruck von 10 mbar.

Ionenstärke [$\text{mol} \times \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$] KCl-Lösung	pH_m -Grenze
0,10	8,56
0,25	8,83
0,51	9,01
1,03	9,21
1,57	9,35
4,54	9,90

Zwischen $\text{pH}_m \approx 6,0$ und $7,0$ sinkt die Löslichkeit von Pu(III) für alle Ionenstärken um ca. zweieinhalb Größenordnungen.

Analog zu den Modellrechnungen für das Am(III)-System zeigen die experimentellen Pu(III)-Daten ein Löslichkeitsminimum zwischen $\text{pH}_m \approx 7,0$ und $8,0$.

Berechnungen mit den relevanten Am(III)-Daten prognostizieren einen Anstieg der An(III) Löslichkeit im Bereich $\text{pH}_m > 8,0$. Dieser Trend ist für die Pu(III) Daten ebenfalls offensichtlich.

3.2.3.1 Chemisches und thermodynamisches Modell

In Kapitel 3.2.2.1 wurden bereits die Gleichgewichtsreaktionen, die zur Beschreibung der Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ notwendig sind, mit ihren generellen Ausdrücken sowie Definitionen von Komplexbildungskonstanten unter konditionellen und Standardbedingungen ausführlich beschrieben.

Die experimentellen Löslichkeitsdaten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen wurden, wie auch im NaCl-System zuerst mit dem Löslichkeitsmodell von $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$

verglichen (schwarz gestrichelte Linie in Abbildung 20). Das Löslichkeitsmodell ist dasselbe wie in Kapitel 3.2.3.1 und beruht auf den gleichen thermodynamischen Daten der NEA-TDB^[10] (Tabelle 18). Lediglich die Ionwechselwirkungskoeffizienten ε wurden gemäß Tabelle 2 ersetzt, sofern sie für das KCl-System vorhanden waren. Dementsprechend dominieren die analogen Gleichgewichtsreaktionen bzw. Komplexe die Löslichkeit von $\text{AmCO}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in den entsprechenden pH_m -Bereichen, und weisen dieselben pH-Abhängigkeiten (Steigungen) auf.

Qualitativ werden die experimentellen Daten gut durch das Löslichkeitsmodell von $\text{AmCO}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (in NaCl) beschrieben. Das gilt sowohl für die absoluten Konzentrationen als auch für die pH_m -Abhängigkeit der Kurve. Für die Ionenstärken 0,10 m, 0,25 m, und 0,51 m KCl überschätzt das Modell jedoch die Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ über den gesamten pH_m -Bereich um ca. 0,2 Größenordnungen.

Wie auch für die Löslichkeitsuntersuchungen von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen, wurde in einem nächsten Schritt das Löslichkeitsmodell an die experimentellen Daten der jeweiligen Experimentserie angepasst, unter Beibehaltung der Ionwechselwirkungskoeffizienten von Am(III) und Ersetzen der AmOH^{2+} -Konstante durch die PuOH^{2+} -Konstante. Die Anpassungen der $\text{AmCO}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ Löslichkeitskonstante und die Anpassung der Komplexbildungskonstanten der Carbonat-Komplexe (PuCO_3^+ , $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$) geschah mittels *FitEq1*^[11], nach dem in Kapitel 3.2.2.1 beschriebenen Fit-Schema (Tabelle 19). Anpassungen des $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ -Komplexes führten zu keinen sinnvollen Ergebnissen und wurden daher verworfen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für einen pH_m -Bereich $\geq 8,0$ in den untersuchten Ionenstärken maximal ein Löslichkeitsexperiment durchgeführt wurde und daher die Datenlage ab diesem pH_m -Wert unzureichend für eine Anpassung ist. Für die übrigen Fits (2, 5, 6 und 8) wurde je ein Löslichkeitsmodell berechnet, in dem die Konstanten von $\text{AmCO}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, AmCO_3^+ und $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ durch die jeweils im Fit angepassten Pu-Konstanten ersetzt wurden. Für die nicht angepassten Konstanten wurden jeweils die konditionellen Konstanten von Am(III) verwendet.

Für das KCl-System konnten aufgrund der Datenlage für jede Ionenstärke die Löslichkeitskonstante sowie die ersten beiden Komplexbildungskonstanten angepasst werden. Einzige Ausnahme bildete die Experimentserie in 0,51 m KCl, wo aufgrund der Datenlage lediglich die Löslichkeitskonstante und die erste Komplexbildungskonstante angepasst wurden.

Für jede Ionenstärke wurde das Löslichkeitsmodell ausgewählt, welches die experimentellen Daten am besten beschreibt. Das entsprechende Modell ist mit der Fit-Nummer als bester Fit (schwarz durchgezogene Linie) in den Graphen in Abbildung 20 eingezeichnet. Analog zum NaCl-System wurde versucht, die experimentellen Daten der einzelnen Experimentserie nur durch Anpassen der Löslichkeitskonstante zu beschreiben. Dieses Löslichkeitsmodell ist als „Fit 8“ in den Graphen in Abbildung 20 eingezeichnet (rote durchgezogene Linie).

Tabelle 24 beinhaltet die konditionellen Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten, die für die Berechnung der Löslichkeitsmodelle in den Graphen von Abbildung 20 verwendet wurden (Angepasste Konstanten sind als **fett** markiert).

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 24: Konditionelle Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten $\log *K_{s,0}$ bzw. $\log *\beta_{a,b}$ für das Löslichkeitsmodell von $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und der an die experimentellen Löslichkeitsdaten angepassten Löslichkeitsmodelle von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$.

I_m	SIT Modell	$\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Am}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$
0,10	Am(III)	-7,10	-7,62	-15,75	-26,87	6,71	11,19	13,74
	Bester Fit	-7,00 ± 0,04	-6,60	-15,75	-26,87	6,39 ± 0,05	10,64 ± 0,08	13,74
	Fit 8	-7,33 ± 0,01	-6,60	-15,75	-26,87	6,71	11,19	13,74
0,25	Am(III)	-6,68	-7,75	-15,97	-27,12	6,31	10,67	13,38
	Bester Fit	-6,97 ± 0,05	-6,73	-15,97	-27,12	6,60 ± 0,13	10,67	13,38
	Fit 8	-6,89 ± 0,03	-6,73	-15,97	-27,12	6,31	10,67	13,38
0,51	Am(III)	-6,35	-7,83	-16,14	-27,34	6,02	10,30	13,16
	Bester Fit	-6,95 ± 0,05	-6,81	-16,14	-27,34	6,27 ± 0,08	10,86 ± 0,06	13,16
	Fit 8	-6,67 ± 0,02	-6,81	-16,14	-27,34	6,02	10,30	13,16
1,03	Am(III)	-6,06	-7,88	-16,31	-27,61	5,79	10,05	13,08
	Bester Fit	-6,35 ± 0,17	-6,86	-16,31	-27,61	6,21 ± 0,18	10,33 ± 0,23	13,08
	Fit 8	-6,05 ± 0,02	-6,86	-16,31	-27,61	5,79	10,05	13,08
1,57	Am(III)	-5,91	-7,87	-16,39	-27,80	5,72	10,00	13,16
	Bester Fit	-6,66 ± 0,03	-6,85	-16,39	-27,80	6,40 ± 0,06	11,08 ± 0,05	13,16
	Fit 8	-6,30 ± 0,02	-6,85	-16,39	-27,80	5,72	10,00	13,16
4,54	Am(III)	-5,78	-7,62	-16,56	-28,55	5,99	10,63	14,26
	Bester Fit	-6,38 ± 0,06	-6,60	-16,56	-28,55	6,8 ± 0,08	11,19 ± 0,07	14,26
	Fit 8	-5,85 ± 0,02	-6,60	-16,56	-28,55	5,99	10,63	14,26

Fit 8 (Verwendung der Komplexbildungskonstanten von Am(III) mit Ausnahme von PuOH^{2+}) und der „beste Fit“ (Anpassung der ersten beiden Komplexbildungskonstanten mit Ausnahme der Experimentserie in 0,25 m KCl) zeigen eine vergleichbare, sehr gute Beschreibung der experimentellen Pu(III)-Löslichkeitsdaten, wobei die Abweichung zwischen Modell und den experimentellen Löslichkeitsdaten etwas geringer ausfällt für den Fall des „bestens Fits“.

Wie bereits für die angepassten Komplexbildungskonstanten (PuCO_3^+ und $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2^-$) im NaCl-System beobachtet, weichen auch im KCl-System die angepassten Komplexbildungskonstanten deutlich von den Literaturwerten für Am(III) und Cm(III) ab. Im Falle der PuCO_3^+ -Konstante liegt die Differenz zwischen 0,3 und 0,8 Größenordnungen, für die $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2^-$ -Konstante liegt die Differenz sogar zwischen 0,3 und 1,1 Größenordnungen. Zusätzlich wurden die angepassten Komplexbildungskonstanten mit den entsprechenden angepassten Komplexbildungskonstanten der Löslichkeitsexperimenten von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen verglichen (Tabelle 37). Dabei zeigt sich, dass die Konstanten untereinander zwischen 0,3 und 1,7 Größenordnungen voneinander abweichen. Dabei ist keine Systematik zu erkennen.

Dies lässt neben dem NaCl-System auch für das KCl-System den Rückschluss zu, dass die experimentelle Datenlage nicht ausreichend für eine unabhängige Evaluation der ersten beiden Komplexbildungskonstanten ist

Daher wurden für die Extrapolation der thermodynamischen Löslichkeitskonstante mittels SIT-Plots die konditionellen Löslichkeitskonstanten von Fit 8 (unter Verwendung der Am(III)-Konstanten) verwendet.

3.2.3.2 SIT Plot

Die Gleichgewichtsreaktion der Auflösung von $\text{PuCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, sowie eine ausführliche Herleitung des Löslichkeitsgleichgewichts in Form einer Geradengleichung sind in Kapitel 3.2.2.2 gegeben.

Die für die Extrapolation verwendeten Konstanten sind in Tabelle 25 aufgeführt. Als Ionwechselwirkungskoeffizienten wurden die Werte des Am(III)-Systems für NaCl-Lösungen verwendet (Tabelle 2). Für die Extrapolation wurde $\log {}^*K'_s - 12D + 1,5 \log a_w$ gegen I_m aufgetragen und mittels der linearen SIT Regression ausgewertet. Wegen der Ionenstärkebegrenzung der SIT-Theorie und dem geringen Informationsgehalt (bezüglich des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ und dem Pu^{3+} -Aquoion) der experimentellen Daten in 0,25 m und 1,03 m KCl (nur zwei bzw. drei Experimente) wurden zwei Extrapolationen durchgeführt, eine unter Berücksichtigung der thermodynamischen Daten in 0,25 m, 1,03 m und 4,54 m KCl und eine ohne. Beide Extrapolationen ergaben eine thermodynamische Konstante mit $\log {}^*K_{s,0}^\circ = 8,64$. Aufgrund des geringen Informationsgehalts der Experimente in 0,25 m und 1,03 m KCl sowie des allgemeinen Gültigkeitsbereichs der SIT-Theorie bezüglich der Ionenstärke wurde der Fit ohne Berücksichtigung dieser Experimente mit $\log {}^*K_{s,0}^\circ = -8,60 \pm 0,1$ als thermodynamische Konstante für $\text{PuCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ festgelegt. Die Standardabweichung der Konstante wurde gemäß Gleichung (131) berechnet und zur Angabe als 2σ -Wert mit zwei multipliziert. Der $\Delta\varepsilon$ -Wert beträgt $0,23 \pm 0,06 [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$ und ergibt gemäß Gleichung (131) einen Wert von $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} = 0,33 [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$. Dieser Wert wurde für die Berechnung des Mittelwerts mit $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} = 0,32 [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$ verwendet (Tabelle 22).

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 25: Konditionelle Löslichkeitskonstanten für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, Debye-Hückel-Term, Wasseraktivität und abgeleitete thermodynamische Löslichkeitskonstante bei unterschiedlichen KCl-Ionenstärken.

I_{KCl} [mol*kg ⁻¹ H ₂ O]	$\log^*K'_s$	D	$\log a_w$
0,10	-7,33	0,11	-0,00148
0,25	-6,89	0,15	-0,00358
0,51	-6,67	0,18	-0,00718
1,03	-6,05	0,20	-0,0145
1,57	-6,30	0,22	-0,0223
4,54	-5,85	0,26	-0,0704

Die mittels des SIT-Plots ermittelte Löslichkeitskonstante für $\text{PuCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\log^*K_{s,0}^\circ = -8,64 \pm 0,10$ ($\log K_{\text{sp},0}^\circ = -22,64 \pm 0,10$) ist in guter Übereinstimmung mit der zuvor unabhängig extrapolierten thermodynamischen Löslichkeitskonstante für $\text{PuCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, mit $\log^*K_{s,0}^\circ = -8,86 \pm 0,31$ ($\log K_{\text{sp},0}^\circ = -22,86 \pm 0,31$) und liegt sehr nahe an der Löslichkeitskonstante von kristallinem $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mit $\log K_s^\circ = -22,7 \pm 0,4$, die von Neck et al. in dessen Bericht „Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden“ abgeleitet wurde.

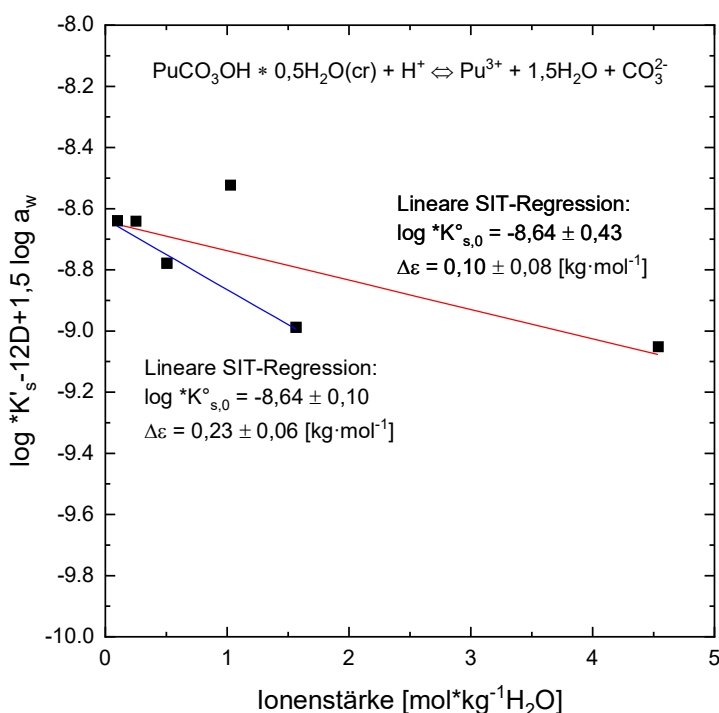


Abbildung 21: SIT-Plot für die Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitskonstante von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mit (rote Linie) und ohne Berücksichtigung der thermodynamischen Daten für 0,25 m, 1,03 m und 4,54 m KCl (blaue Linie).

Mit der thermodynamischen Löslichkeitskonstante von $\text{PuCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\log^*K_{s,0}^\circ = -8,64 \pm 0,10$ ($\log K_{\text{sp},0}^\circ = -22,64 \pm 0,10$), der Komplexbildungskonstante von PuOH^{2+} , den übrigen

Am(III)-Konstanten in Tabelle 18 und der SIT-Theorie wurde eine Löslichkeitsmodell für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ berechnet. Für das Modell wurden die Ionwechselwirkungskoeffizienten von Am(III) verwendet, lediglich $\varepsilon_{\text{Am}^{3+}/\text{Cl}^-} = 0,23 [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$ wurde durch $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} = 0,32 [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ersetzt.

Das angepasste Löslichkeitsmodell für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ (SIT Modell Pu(III), blaue durchgezogene Linie) ist gemeinsam mit dem Löslichkeitsmodell für $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (SIT Modell Am(III), gestrichelte schwarze Linie) und den experimentellen Löslichkeitsdaten in den Graphen Abbildung 22 dargestellt.

Das angepasste Löslichkeitsmodell beschreibt die experimentellen Daten sehr gut. Allerdings unterschätzt es ab Ionenstärken mit $I_m \geq 1,03 \text{ m}$ die Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ nahe des Löslichkeitsminimums um ca. 0,2 Größenordnungen.

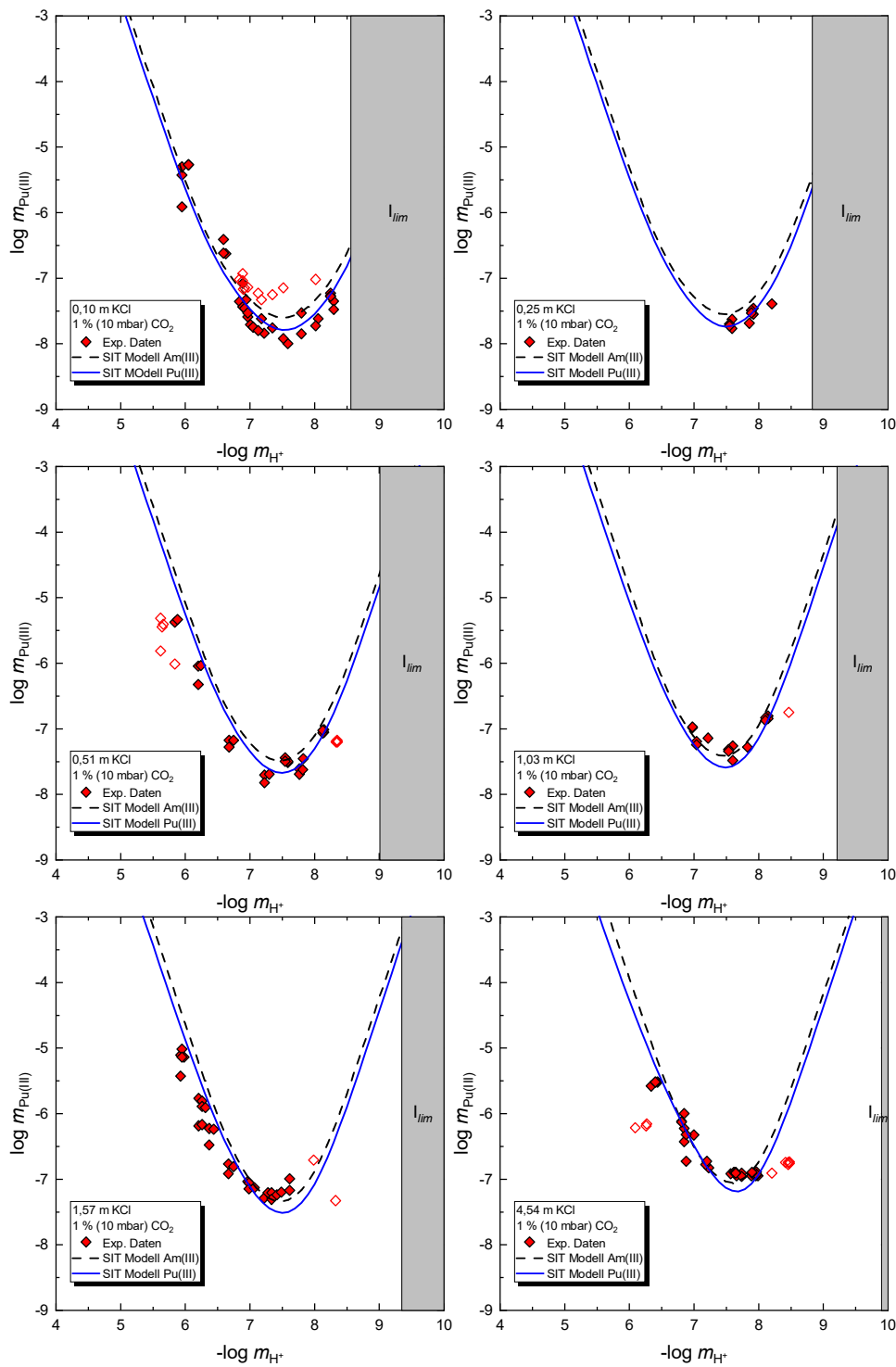


Abbildung 22: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,10 – 4,54 m wässriger KCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (blau durchgezogene Linie, Verwendung der mittels SIT Plots abgeleiteten thermodynamischen Löslichkeitskonstante). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.

3.2.4 Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ erstmalig bei $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ aus $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ synthetisiert und mittels Vis-NIR, XRD, REM-EDX charakterisiert. Die Kristallstruktur wurde mit der Rietveld-Methode auf Basis der bekannten Struktur für $\text{NdCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ bestimmt und mit *VESTA* visualisiert. Mittels EXAFS an der Pu-L3-Kante, durchgeführt an der *KIT Light source*, wurden weitere Strukturparameter untersucht.

Das Löslichkeitsverhalten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl- bzw. KCl-Lösungen wurde in einer Handschuhbox unter einer Atmosphäre aus 99 % Ar und 1 % (10 mbar) CO_2 untersucht. Dazu wurden Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung durchgeführt. Die untersuchten Ionenstärken waren für NaCl: 0,10, 0,51, 1,02 und 3,20 m und für KCl: 0,10, 0,25, 0,51, 1,03 und 1,57 m.

Die experimentellen Daten werden gut durch das SIT-Modell von $\text{AnCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ($\text{An} = \text{Am}, \text{Cm}, \text{Nd}$) beschrieben.

Mittels des Programms *FitEql* ^[1] wurden das SIT-Modell von $\text{AnCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ an die experimentellen Daten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ angepasst. Dabei zeigte sich, dass die Datenlage ausreichend war um die Löslichkeitskonstante anzupassen, jedoch nicht um zusätzlich die Komplexbildungskonstanten anzupassen.

Unter der Verwendung eines SIT-Plots (lineare Regression) wurden aus den konditionellen Löslichkeitskonstanten der entsprechende Wert bei $I = 0$ (thermodynamische Löslichkeitskonstante) für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ abgeleitet.

Aus den Löslichkeitsexperimenten im NaCl-System ergab sich für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ eine Löslichkeitskonstante mit $\log^*K_s^\circ = -8,86 \pm 0,31$ ($\log K_{\text{sp},0}^\circ = -22,86 \pm 0,31$). Aus den Löslichkeitsexperimenten im KCl-System ergab sich für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ eine Löslichkeitskonstante mit $\log^*K_{\text{s},0}^\circ = -8,64 \pm 0,10$ ($\log K_{\text{sp},0}^\circ = -22,64 \pm 0,10$). Zusätzlich wurde der Ionwechselwirkungskoeffizient mit $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} = 0,32 \pm 0,1$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] abgeleitet. Beide Löslichkeitskonstanten kommen der von Neck et al. ermittelten Löslichkeitskonstanten für kristallines $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ mit $\log K_s^\circ = -22,7 \pm 0,4$ ^[43] sehr nahe.

Die Ergebnisse dieser Studie schließen Lücken in der Grundlagenforschung von Plutonium und sind von Relevanz für die Bewertung der Plutonium-Chemie im Kontext der Endlagersicherheit. Für die Sicherheitsbewertung von Endlagern für radioaktive Abfälle werden Quelltermabschätzungen durchgeführt. In diesen Abschätzungen werden mit Hilfe von Löslichkeitsgleichgewichten Obergrenzen für die Konzentrationen relevanter Radionuklide, wie Plutonium abgeschätzt. Unter den vorherrschenden Bedingungen eines Tiefenendlagers werden für Plutonium zwei Oxidationsstufen, Pu(III) und schwerlösliches Pu(IV) als relevant angesehen. Dabei wird die Löslichkeit von Pu(III) bisher meist durch das binäre Hydroxid $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ als löslichkeitsbestimmende Festphase abgebildet ^{[20] [21]}. Aufgrund fehlender eindeutiger Evidenz zur Bildung bzw. Relevanz von Pu(III)-Carbonat-Festphasen gilt dies auch für carbonathaltige Systeme. $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ zeigt allerdings eine hohe Pu(III)-Löslichkeit unter pH-neutralen bis leicht alkalischen Bedingungen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigte spontane

Bildung von schwerlöslichem $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ aus initialem $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ unter endlagerrelevanten Bedingungen sowie das abgeleitete thermodynamische Modell ermöglichen eine Revision dieser Sichtweise, und eine deutlich realistischere Ableitung von $\text{Pu}(\text{III})$ -Quelltermen in carbonathaltigen Systemen.

Anmerkung: Dieses Kapitel fasst zum Teil Ergebnisse zusammen, die zuvor in „Solubility, Speciation and Thermodynamics of $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in Carbonate Containing NaCl Solutions“ von P.Müller 2025 ^[116] veröffentlicht wurden.

3.3 Untersuchung von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl -Lösungen

Die Umwandlung von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in carbonathaltigen Lösungen aber mit deutlich höheren Na^+ -Konzentrationen als in Kapitel 3.2 führt zu einem anderen Festkörper. In 3 M NaCl bildet sich $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, wobei wie in auch in Kapitel 3.2 für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ beschrieben, eine vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ auftritt.

3.3.1 Charakterisierung von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$

In Abbildung 23 sind das Vis-NIR-Absorptionsspektrum von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ gelöst in 0,2 M HCl (blau) sowie die Referenzspektren von Pu^{3+} in 1 M HClO_4 (schwarz) ^[106] und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 (rot) ^[107] dargestellt.

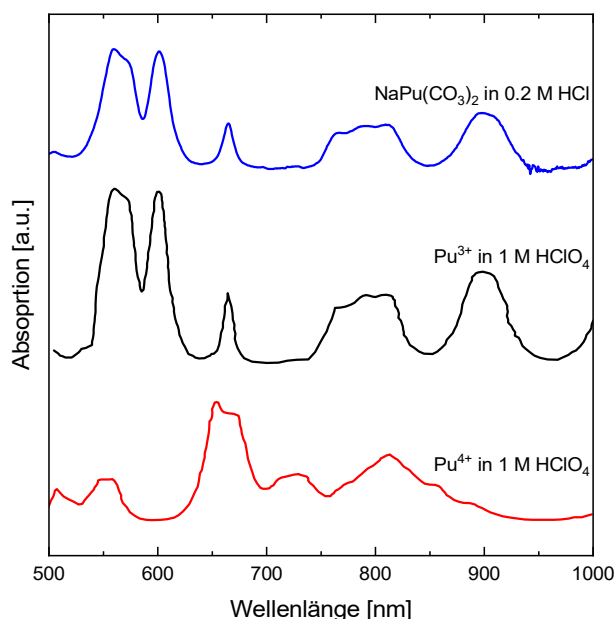


Abbildung 23: Vis-NIR-Spektrum von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ gelöst in 0,2 M HCl (blau) im Vergleich zu Referenzspektren, $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ in 1 M HClO_4 ^[106] (schwarz) und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 (rot) ^[107].

Das Vis-NIR-Spektrum und die Absorptionsmaxima sind in guter Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum und den entsprechenden Daten für Pu^{3+} in 1 M HClO_4 von Cohen (1961) ^[106], so dass es keine Hinweise auf andere Oxidationszustände des Plutoniums als den dreiwertigen gibt.

Tabelle 26: Charakteristische Signalmaxima von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ in 0,2 M HCl, sowie von den Pu^{3+} - und Pu^{4+} -Referenzen ^[106] ^[107].

Spezies		Signalmaxima	
Pu^{3+} (Ref)	561	601	665
Pu^{4+} (Ref)	653		
$\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	560	602	665

Abbildung 24 zeigt REM-Aufnahmen der ersten und zweiten (Reproduktion der ersten) Synthese von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ ein Agglomerat kleiner rundlicher Kristallite ist. Die durchschnittliche Größe dieser Kristalle beträgt weniger als 400 μm (Abbildung A7).

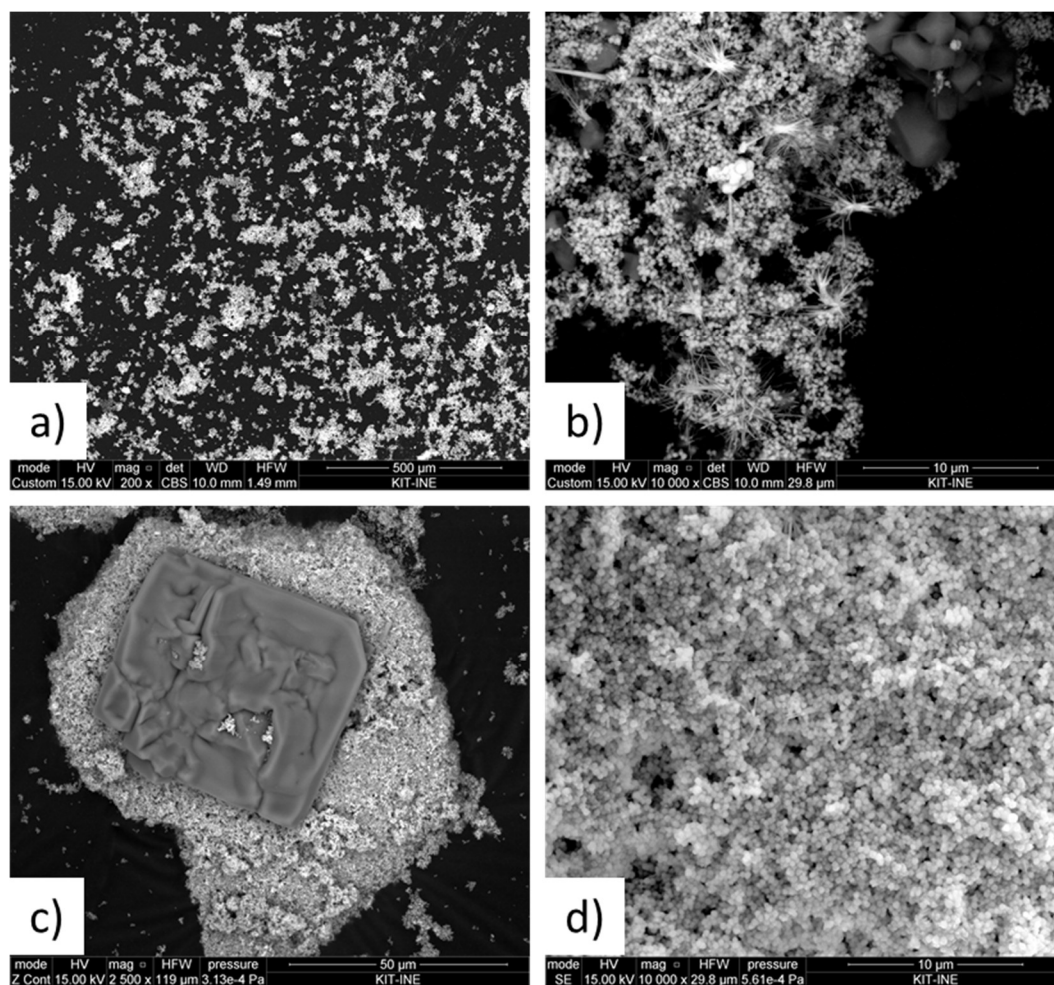


Abbildung 24: REM-Aufnahmen von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ der ersten (a und b) und der zweiten Synthese (c und d) bei verschiedenen Vergrößerungen.

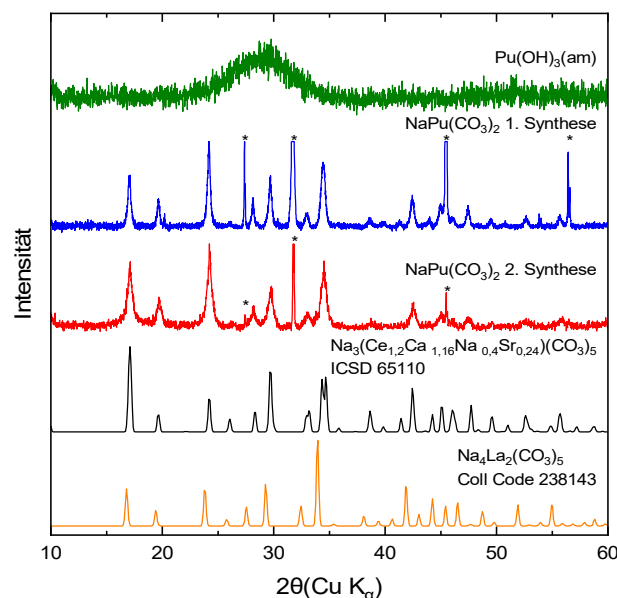
In den REM-Aufnahmen beider Synthesen finden sich zudem dunkle kubische Kristalle. Aus den Na : Cl-Verhältnissen der EDX-Analyse ist ersichtlich, dass es sich dabei um NaCl handelt, das auf ungenügendes Waschen zurückzuführen ist.

Die elementaren Zusammensetzungen und die zugehörigen Na : Pu : C : O : Cl-Verhältnisse der ersten und zweiten Synthese sind in Tabelle A4 aufgeführt (zugehörige REM-Bilder in Abbildung A7). Der Durchschnittswert gemäß EDX-Analyse ist in Tabelle 27 aufgelistet. Das durchschnittliche Na : Pu : C : O : Cl-Verhältnis kommt dem formalen Na : Pu : C : O : Cl-Verhältnis von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ nahe - mit Ausnahme des O-Gehalts. Diese Abweichung kann mit der Verfälschung der Quantifizierung leichter Elemente durch Absorptions- bzw. Sekundäranregungseffekte erklärt werden. Die Chlorid-Anteile sind gering und auf die erwähnten Verunreinigungen mit NaCl zurückzuführen. Andererseits zeigt der deutliche Überschuss an Na im Vergleich zu Cl (Na : Cl Verhältnis von 1,2 zu 0,1) an, dass Natrium eindeutig struktureller Bestandteil der synthetisierten Festphase ist und keine Verunreinigung darstellt.

Tabelle 27: Elementare EDX-Zusammensetzung und Na : Pu : C : O : Cl-Verhältnis von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ der ersten und zweiten Synthese sowie der Durchschnittswert.

	Na	Pu	C	O	Cl	EDX
	[Atom%]	[Atom%]	[Atom%]	[Atom%]	[Atom%]	Na : Pu : C : O : Cl
Erste Synthese	14,1 ($\pm 0,9$)	11,4 (± 1)	22,1 ($\pm 1,1$)	49,5 ($\pm 2,3$)	1,7 ($\pm 0,3$)	1,2 : 1 : 1,9 : 4,3 : 0,2
Zweite Synthese	14,6 ($\pm 0,5$)	11,7 ($\pm 0,6$)	29,2 ($\pm 0,7$)	42 (± 2)	1 ($\pm 0,2$)	1,2 : 1 : 2,5 : 3,6 : 0,1
Durchschnitt	14,2 ($\pm 0,8$)	11,5 ($\pm 0,9$)	24,1 ($\pm 0,9$)	47,4 (± 2)	1,5 ($\pm 0,3$)	1,2 : 1 : 2,1 : 4,1 : 0,1

Abbildung 25 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (grün), $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ der ersten Synthese (blau), $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ der zweiten Synthese (rot) sowie die Referenz-Diffraktogramme von monoklinem $\text{Na}_3(\text{Ce}_{1,2}\text{Ca}_{1,16}\text{Na}_{0,4}\text{Sr}_{0,24})(\text{CO}_3)_5$ ^[117] (schwarz) und hexagonalem $\text{Na}_4\text{La}_2(\text{CO}_3)_5$ ^[118] (orange). Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme beider Synthesen stimmten hervorragend überein und weichen klar von dem des amorphen Ausgangsmaterials, $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ ab. Die mit einem *-markierten Signalmaxima konnten NaCl Signalen zugeordnet werden (Abbildung A6). Die experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ stimmen mit beiden Referenzdiffraktogrammen gut überein, und legen eine strukturelle Verwandtschaft nahe.

**Abbildung 25:** Pulverdiffraktogramme von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (grün), $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ der ersten Synthese (blau), der zweiten Synthese (rot), sowie der Referenzen von $\text{Na}_3(\text{Ce}_{1,2}\text{Ca}_{1,16}\text{Na}_{0,4}\text{Sr}_{0,24})(\text{CO}_3)_5$ ^[117] (schwarz) und $\text{Na}_4\text{La}_2(\text{CO}_3)_5$ ^[118] (orange). Die mit * markierten Signalmaxima können Signalmaxima von NaCl zugeordnet werden.

Basierend aus den Ergebnissen von Vis-NIR-Spektroskopie, REM/EDX und Röntgen-Pulverdiffraktometrie kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei der synthetisierten Festphase um $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ handelt, welches in einer monoklinen Struktur kristallisiert (Raumgruppe I 1 2/m 1; $a = 9,00002$, $b = 3,28595$, $c = 15,61230$ und $V = 375,18$).

Mittels des Programms „FOX“^[119] („Free objects for Crystallography“) zur ab-initio-Kristallstrukturaufklärung wurden die Informationen über die Kristallstruktur durch eine Simulation des experimentellen Pulverdiffraktogramms von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ erhalten.

An der INE-Beamline der *KIT Light Source* wurde die Pu L3-Kante von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ mittels EXAFS untersucht. Der linke Graph in Abbildung 26 zeigt das experimentelle EXAFS-Spektrum, der rechte Graph die zugehörige Fourier-Transformation. Sowohl das experimentelle EXAFS-Spektrum als auch die entsprechende Fourier-Transformation stimmen gut mit den jeweiligen Simulationen überein. Für die Simulation wurde die Kristallstruktur von monoklinem $\text{KGd}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ ^[120] verwendet.

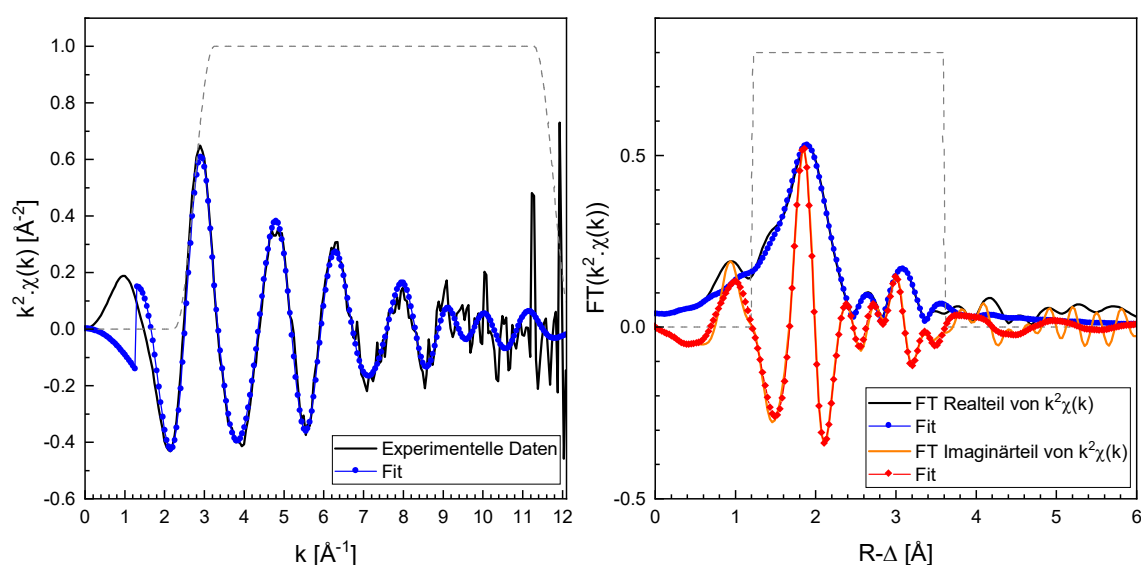


Abbildung 26: Pu L3-EXAFS-Spektrum (links) und Fourier Transformationsspektrum (rechts) von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ mit den zugehörigen Fits. Der Fitbereich ist jeweils durch die gestrichelte Linie (grau) markiert.

Wie aus Tabelle 28 hervorgeht, sind zwei reine Kohlenstoffschalen und zwei reine Sauerstoffschalen notwendig, um die experimentellen EXAFS-Spektren zu reproduzieren. Die Pu-O(2)-Schale kombiniert Sauerstoffschalen mit vergleichbaren Pu-O-Abständen.

Tabelle 28: Strukturparameter von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ durch die EXAFS Untersuchung; mit * markierte Zahlen wurden während der Simulation konstant gehalten; Simulationsfehler: Koordinationszahl, $\pm 20 \%$; σ^2 , $0,0006 \text{\AA}^2$; R, $0,02 \text{\AA}$.

Probe	Schale	Koordinationszahl	R [$\text{\AA}$]	σ^2 [$\text{\AA}^2$]	ΔE_0 [eV]	R-Faktor [%]
$\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	Pu-O(1)	6	2,49	0,0083	6,44	0,7
	Pu-O(2)	3	2,66	0,0061		
	Pu-C(1)	3	2,98	0,0058		
	Pu-C(2)	3	3,64	0,0024		

Um zusätzlich zu Vis-NIR-Messungen Informationen über den Oxidationszustand von Plutonium in $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ zu erhalten, wurde die Pu L3-Kante an der INE-Beamline der *KIT Light Source* mittels XANES untersucht. Das experimentelle XANES-Spektrum von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, sowie einer gemessenen Pu^{3+} -Referenz sind in Abbildung 27 dargestellt.

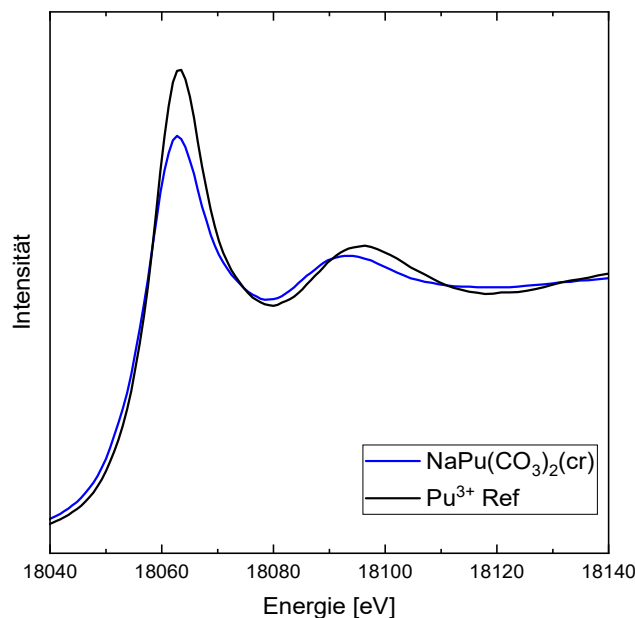


Abbildung 27: Experimentelle Pu-L3-Kanten XANES von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ (blau) und der gemessenen Pu^{3+} -Referenz (schwarz).

Die Energiepositionen der White Line Maxima von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, der gemessenen Pu^{3+} -Referenz und einer Pu^{3+} -Referenz der Literatur ^[112] sind in Tabelle 29 dargestellt und verdeutlichen die sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle 29: Energieposition der White Line von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, der Pu^{3+} -Referenz und der Pu^{3+} -Referenz aus der Literatur ^[112].

	$\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	Pu^{3+} -Referenz	Pu^{3+} -Literatur ^[112]
White Line [eV]	18062,8	18063,5	18063,3

3.3.2 Löslichkeit von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl Lösungen

Das Löslichkeitsverhalten von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in carbonathaltigen 0,10 m – 3,20 m NaCl-Lösungen wurde analog zu den Experimenten mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ (Kapitel 3.2) untersucht.

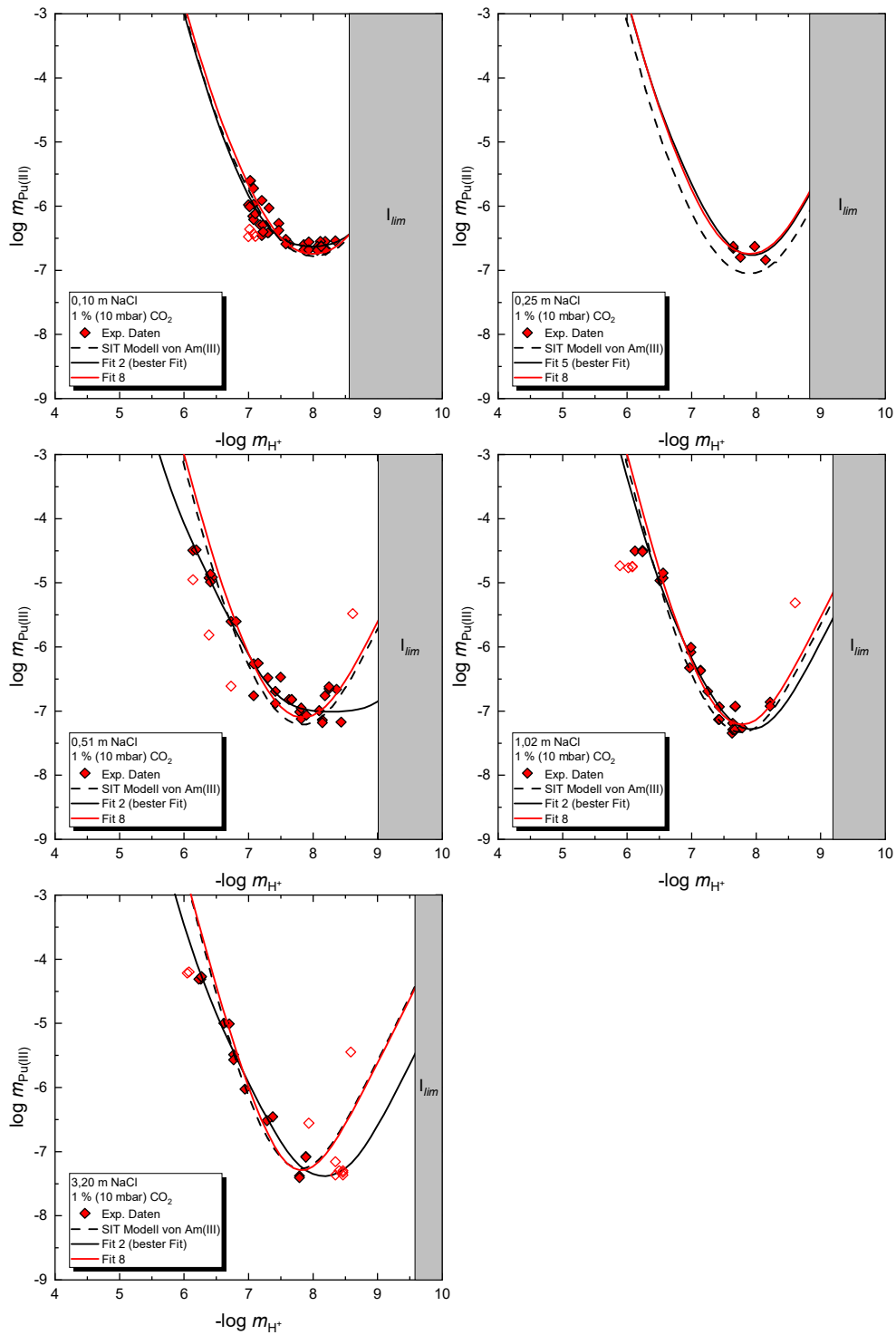


Abbildung 28: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 0,10 – 3,20 m wässrigen NaCl-Lösungen unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (schwarze durchgezogene Linie: „Best Fit“, Anpassung von Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten, rote durchgezogene Linie: „Fit 8“, Anpassung von Löslichkeitskonstante unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten für Am(III)). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.

Die experimentell bestimmten molalen Löslichkeiten von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ sind in den Graphen in Abbildung 28 als $\log m_{\text{Pu(III)}}$ gegen $\text{pH}_m = -\log m_{\text{H}^+}$ aufgetragen. Auch hier erfolgt der Vergleich mit berechneten Daten für Am(III) und zwei angepasste Löslichkeitsmodelle für $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$. Die aufgrund des quasi unbegrenzten CO_2 -Reservoirs definierte pH_m -Beschränkung ist in den Graphen als graue Fläche eingezeichnet (die zugehörigen Werte finden sich in Tabelle 17).

Die experimentellen Löslichkeiten von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ folgen dem vom Am(III)-Löslichkeitsmodell prognostizierten Löslichkeitsverlauf bei steigendem pH_m -Wert qualitativ gut (Abnahme der Löslichkeit zwischen $\text{pH}_m \approx 6,0$ und $7,0$; Löslichkeitsminimum zwischen $\text{pH}_m 7,0$ und $8,0$). Der vom Am(III)-Modell prognostizierte Anstieg der Löslichkeit für $\text{pH}_m > 8,0$ konnte für das Pu(III)-System nicht verifiziert werden, da dieser pH-Bereich nicht systematisch untersucht wurde.

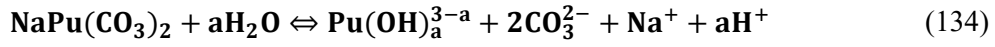
Mit steigender Ionenstärke ($0,10 \text{ m} - 3,20 \text{ m NaCl}$) nimmt die Löslichkeit von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ erwartungsgemäß gemäß Gleichung (134) ab (Eigenioneneffekt).

Es ist auffällig, dass die Löslichkeit von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ im Löslichkeitsminimum bei $\text{pH}_m \approx 8$ höher liegt als die für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$. Dies weist bereits auf eine geringere thermodynamische Stabilität des Na-haltigen Festkörpers unter diesen Bedingungen hin (siehe detailliert Diskussion hierzu in Kapitel. 3.6).

3.3.2.1 Chemisches und thermodynamisches Modell

Wie bereits in Kapitel 3.2. beschrieben, müssen auch hier sowohl Hydrolysereaktionen als auch Carbonatkomplexierung für die korrekte Beschreibung der Löslichkeit von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ berücksichtigt werden. Die generellen Ausdrücke für die ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen, sowie die Definition der Komplexbildungskonstanten für konditionelle und Standardbedingungen sind den Gleichungen (134) bis (145) dargestellt. Die ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen basieren dabei auf den thermodynamischen Daten von Am(III) und Ln(III) ^{[121] [43] [22] [4]}. In den Gleichgewichtsreaktionen stellen „a“ und „b“ die stöchiometrischen Koeffizienten für H_2O und CO_3^{2-} dar.

Löslichkeit von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ hinsichtlich der Hydrolyse:



$$*K'_s = [\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}] \times [\text{CO}_3^{2-}]^2 \times [\text{Na}^+] \times [\text{H}^+]^a \quad (135)$$

$$*K_s^\circ = \frac{[\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}} \times [\text{CO}_3^{2-}]^2 \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^2 \times [\text{Na}^+] \times \gamma_{\text{Na}^+} \times [\text{H}^+]^a \times \gamma_{\text{H}^+}^a}{a_w^a} \quad (136)$$

$$\log *K'_s = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}] + 2 \log[\text{CO}_3^{2-}] + \log[\text{Na}^+] + a \log[\text{H}^+] \quad (137)$$

$$\log *K_s^\circ = \log[\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}} + 2 \log[\text{CO}_3^{2-}] + 2 \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + \log[\text{Na}^+] + \log \gamma_{\text{Na}^+} + a \log[\text{H}^+] + a \log \gamma_{\text{H}^+} - a \log a_w \quad (138)$$

$$\log *K_s^\circ = \log *K'_s + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}} + 2 \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + \log \gamma_{\text{Na}^+} + a \log \gamma_{\text{H}^+} - a \log a_w \quad (139)$$

Löslichkeit von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ hinsichtlich der Carbonatkomplexierung:



$$*K'_s = \frac{[\text{Na}^+] \times [\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^{(b-2)}} \quad (141)$$

$$*K_s^\circ = \frac{[\text{Na}^+] \times \gamma_{\text{Na}^+} \times [\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}] \times \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}}}{[\text{CO}_3^{2-}]^{(b-2)} \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^{(b-2)}} \quad (142)$$

$$\log *K'_s = \log[\text{Na}^+] + \log[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}] - (b-2) \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (143)$$

$$\log *K_s^\circ = \log[\text{Na}^+] + \log \gamma_{\text{Na}^+} + \log[\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}] + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}} - (b-2) \log[\text{CO}_3^{2-}] - (b-2) \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (144)$$

$$\log *K_s^\circ = \log *K'_s + \log \gamma_{\text{Na}^+} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}} - (b-2) \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (145)$$

Wie bereits in Kapitel 3.2.2.1 erläutert, ist die Anzahl an verfügbaren, qualitätsgesicherten thermodynamischen Daten für Pu(III) sehr gering. Daher wurden auch in diesem Fall die experimentellen molalen Löslichkeitsdaten von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ zunächst mit dem

Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ verglichen. Das Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ beruht auf den thermodynamischen Daten von Am(III) und Cm(III) und verwendet die Löslichkeitskonstante von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, sowie die Komplexbildungskonstanten von AmOH^{2+} , $\text{Am}(\text{OH})_2^+$, $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$, AmCO_3^+ , $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ (Tabelle 30). Die Ionenstärkeeffekte werden unter Verwendung der SIT-Theorie (Gültigkeit $I_m < 3\text{--}4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) berücksichtigt. Die verwendeten Am(III)-Ionwechselwirkungskoeffizienten sind in Tabelle 2 aufgelistet und entstammen wie auch die Gleichgewichtskonstanten der NEA-TDB 2020 [10].

Tabelle 30: Ausgewählte thermodynamische Daten aus der NEA 2020 für das Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$.

Spezies	$\log K_{s,0}^\circ$	Reaktion
$\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$21,0 \pm 0,5$	$\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$
$\text{Am}(\text{OH})_2^{2+}$	$-7,2 \pm 0,5$	$\text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AmOH}^{2+} + \text{H}^+$
$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	$-15,1 \pm 0,7$	$\text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$-26,2 \pm 0,5$	$\text{Am}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$
$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	$8,0 \pm 0,4$	$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AmCO}_3^+$
$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$12,9 \pm 0,6$	$\text{Am}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	$15,0 \pm 0,5$	$\text{Am}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$

Die Speziationslinien in Abbildung 29 zeigen die berechneten Konzentrationen der für das Löslichkeitsmodell verwendeten Am(III)-Komplexe im Gleichgewicht mit $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in einer NaCl-Lösung mit $I_m = 0,10 \text{ m}$ und einem $p_{\text{CO}_2} = 10 \text{ mbar}$ (1 % Boxenatmosphäre).

Unter der Voraussetzung einer gleichbleibenden Bodenkörperzusammensetzung beschreiben die Abfolge des Am^{3+} -Aquoions und der Am(III)-Carbonatkomplexe bei steigendem pH_m die sich verändernde Steigung der Am(III)-Löslichkeitskurve.

Aus dem Graphen geht hervor, dass die Stabilitätskonstanten für die Am(III)-Hydroxokomplexe nur einen geringen Einfluss auf die berechnete Löslichkeit ausüben. Daher wurde auch darauf verzichtet, die Hydrolysekonstanten in den Modellierungen anzupassen.

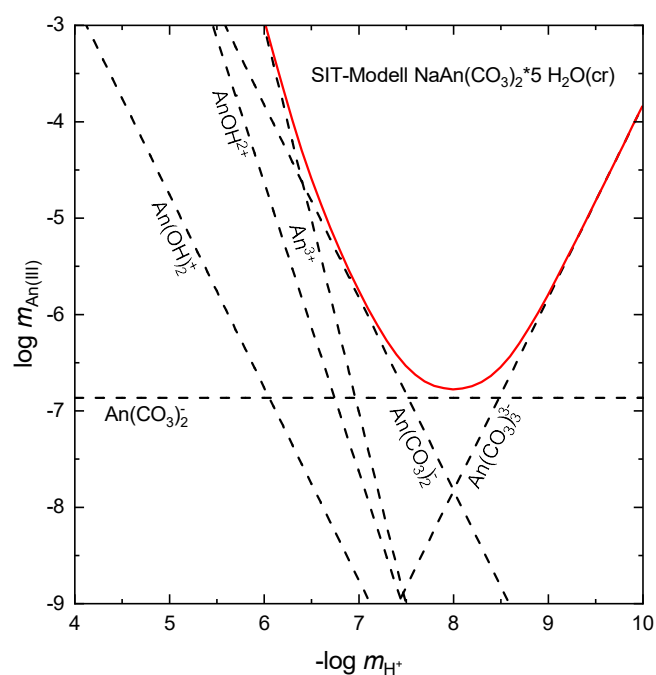


Abbildung 29: Berechnetes Löslichkeitsmodell für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in 0,10 m NaCl, sowie die für die Berechnung ausgewählten Komplexe.

Wie auch schon für die Betrachtungen der $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ Löslichkeitsdaten beobachtet, liegen auch hier die experimentellen Daten sehr nahe bei der berechneten Löslichkeitskurve für $\text{Am}(\text{III})$ mit $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ als löslichkeitsbestimmende Festphase. Daher wurde hier auch wie in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben vorgegangen.

Tabelle 31: Konditionelle Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten für das Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und der an die experimentellen Löslichkeitsdaten angepassten Löslichkeitsmodelle von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Fett markierte Konstante sind im Rahmen des Fits angepasst worden.

I_m	SIT-Modell	$\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Am}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$
0,10	Am(III)	-19,03	-7,62	-15,75	-26,87	6,70	11,17	13,71
	Bester Fit	-19,15 ± 0,32	-6,60	-15,75	-26,87	6,63 ± 0,32	11,48 ± 0,34	13,71
	Fit 8	-19,00 ± 0,01	-6,60	-15,75	-26,87	6,70	11,17	13,71
0,25	Am(III)	-18,38	-7,75	-15,97	-27,12	6,39	10,62	13,31
	Bester Fit	-18,12 ± 0,05	-6,73	-15,97	-27,12	6,46 ± 0,21	10,62	13,31
	Fit 8	-18,08 ± 0,03	-6,73	-15,97	-27,12	6,39	10,62	13,31
0,51	Am(III)	-17,86	-7,83	-16,14	-27,34	5,97	10,20	13,01
	Bester Fit	-19,46 ± 0,61	-6,81	-16,14	-27,34	7,79 ± 0,63	12,13 ± 0,61	13,01
	Fit 8	-17,75 ± 0,02	-6,81	-16,14	-27,34	5,97	10,20	13,01
1,02	Am(III)	-17,35	-7,88	-16,31	-27,60	5,69	9,84	12,77
	Bester Fit	-17,63 ± 0,07	-6,86	-16,31	-27,60	6,28 ± 0,09	10,19 ± 0,09	12,77
	Fit 8	-17,23 ± 0,02	-6,86	-16,31	-27,60	5,69	9,84	12,77
3,20	Am(III)	-16,61	-7,76	-16,53	-28,26	5,48	9,62	12,74
	Bester Fit	-17,67 ± 0,16	-6,74	-16,53	-28,26	6,97 ± 0,19	10,66 ± 0,16	12,74
	Fit 8	-16,64 ± 0,03	-6,74	-16,53	-28,26	5,48	9,62	12,74

Die experimentelle Datenlage war ausreichend, dass für alle Ionenstärke mit Ausnahme der Experimentserie in 0,25 m NaCl (nur Anpassung von Löslichkeitskonstante sowie einer Komplexbildungskonstante) neben der Löslichkeitskonstante auch die ersten beiden Komplexbildungskonstanten angepasst werden konnten.

Aus dem berechneten Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ geht hervor, dass ab einem $\text{pH}_m \approx 8,5$ der $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ -Komplex die Löslichkeit dominiert. Die Graphen in Abbildung 28 zeigen, dass in diesem pH_m -Bereich keine experimentellen Löslichkeitsdaten vorhanden sind. Auch hier macht es Sinn, die entsprechenden Konstanten für den Am-Komplex beizubehalten.

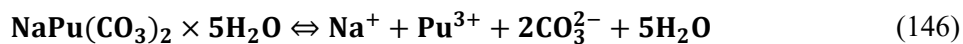
Für die übrigen Fits wurden Löslichkeitsmodelle berechnet, in denen die angepassten Konstanten die entsprechenden Am(III)-Konstanten ersetzen. Anschließend wurde für jede Ionenstärke der Fit ausgewählt, welcher die experimentellen Löslichkeitsdaten am besten beschreibt, das entsprechende Löslichkeitsmodell ist in Abbildung 28 als „bester Fit“ eingezeichnet (schwarz durchgezogene Linie). Zudem wurde in einem Fit getestet, die experimentellen Daten nur unter Anpassung der Löslichkeitskonstante unter Beibehaltung der Am(III)-Komplexbildungskonstanten zu beschreiben (außer PuOH^{2+} statt AmOH^{2+}). Das entsprechende Löslichkeitsmodell ist in den Graphen in Abbildung 28 als „Fit 8“ (rot durchgezogene Linie) eingezeichnet. Die konditionellen Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten der in den

Graphen dargestellten Löslichkeitsmodelle (Abbildung 28) sind in Tabelle 31 aufgeführt. Angepasste Konstanten sind **fett** markiert.

Die Löslichkeitsmodelle von „Fit 8“ und vom „besten Fit“ beschreiben die experimentellen Daten sehr gut, das „best-Fit“-Modell weicht etwas geringer von den experimentellen Daten ab. Aufgrund der bereits in Kapitel 3.2.1 diskutierten starken Abweichung der angepassten Komplexbildungskonstanten von den Am(III)-Komplexbildungskonstanten der Literatur und der starken Abweichung zu den angepassten Komplexbildungskonstanten von „PuCO₃OH(cr) in NaCl“ (Tabelle 31 vs. Tabelle 20) wurden die angepasste Löslichkeitskonstanten von „Fit 8“ für den anschließenden SIT-Plot verwendet. Mittels des SIT-Plots wurde aus den konditionellen Löslichkeitskonstanten die thermodynamische Löslichkeitskonstante abgeleitet.

3.3.2.2 SIT Plot

Die Gleichungen (146) - (150) zeigen die Gleichgewichtsreaktion von NaPu(CO₃)₂*5H₂O(cr), sowie die Definition der Löslichkeitskonstante unter konditionellen bzw. Standardbedingungen. Für den SIT-Plot wurde das Löslichkeitsgleichgewicht in Gleichung (150) in Gleichung (151) umformuliert, sodass die Form einer Geradengleichung entspricht. Die Definition von log γ_X ist in Gleichung (129) und die Definition von Δε ist in Gleichung (152) gegeben.



$$K'_{s,0} = [\text{Na}^+] \times [\text{Pu}^{3+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]^2 \quad (147)$$

$$K^{\circ}_{s,0} = [\text{Na}^+] \times \gamma_{\text{Na}^+} \times [\text{Pu}^{3+}] \times \gamma_{\text{Pu}^{3+}} \times [\text{CO}_3^{2-}]^2 \times \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^2 \times [a_w]^5 \quad (148)$$

$$\log K'_{s,0} = \log[\text{Na}^+] + \log[\text{Pu}^{3+}] + 2 \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (149)$$

$$\begin{aligned} \log K^{\circ}_{s,0} = & \log[\text{Na}^+] + \log \gamma_{\text{Na}^+} + \log[\text{Pu}^{3+}] + \log \gamma_{\text{Pu}^{3+}} + 2 \log[\text{CO}_3^{2-}] \\ & + 2 \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + 5 \log a_w \end{aligned} \quad (150)$$

$$\log K^{\circ}_{s,0} - \Delta \varepsilon \times I_m = \log {}^*K'_{s,0} - 18D + 5 \log a_w \quad (151)$$

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-} + \varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} + 2 \times \varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}/\text{Na}^+} \quad (152)$$

In Gleichung (151) entspricht $\log^*K'_{s,0} - 18D + 5 \log a_w$ dem y -Wert, $\log K^{\circ}_{s,0}$ dem a -Wert, $\Delta\varepsilon$ dem b -Wert und I_m dem x -Wert. Anschließend wurde $\log^*K'_{s,0} - 18D + 5 \log a_w$ gegen die molale Ionenstärke I_m aufgetragen (Abbildung 30) und mittels der linearen Regression ausgewertet. Die für den SIT-Plot verwendeten konditionellen Löslichkeitskonstanten, Debye-Hückel-Terme und Wasseraktivitäten der untersuchten Ionenstärken sind in Tabelle 32 aufgelistet.

Tabelle 32: Konditionelle Löslichkeitskonstanten für $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, Debye-Hückel-Term und Wasseraktivität bei unterschiedlichen NaCl-Ionenstärken.

I_{NaCl} [mol·kg ⁻¹ H ₂ O]	$\log^*K'_s$	D	$\log a_w$
0,10	-19,00	0,109	-0,00148
0,25	-18,08	0,146	-0,00362
0,51	-17,75	0,175	-0,00731
1,02	-17,23	0,204	-0,01498
3,20	-16,64	0,247	-0,05306

Für den SIT-Plot wurden die experimentellen Ergebnisse für Ionenstärke $I_m = 0,25$ m NaCl nicht berücksichtigt, da diese aufgrund des limitierten Datenbereichs keine relevanten Informationen zum im Rahmen des SIT-Plots untersuchten Gleichgewichts zwischen Festphase und gelöstem Pu^{3+} liefern.

Die Extrapolation ergab für die thermodynamische Löslichkeitskonstante von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ einen Wert von $\log K^{\circ}_{s,0} = -20,90 \pm 0,18$ und $\Delta\varepsilon = 0,14 \pm 0,05$ [kg·mol⁻¹]. Mittels Gleichung (152), $\varepsilon_{\text{Na}^+/\text{Cl}^-} = 0,03$ [kg·mol⁻¹] und $\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}/\text{Na}^+} = -0,08$ [kg·mol⁻¹] wurde ein Wert von $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} = 0,27$ [kg·mol⁻¹] berechnet. Mit den $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-}$ -Werten aus den vorherigen Analysen wurde ein Mittelwert von $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} = 0,32$ [kg·mol⁻¹] berechnet (Tabelle 22). Dieser Mittelwert wurde für die nachfolgenden Löslichkeitsmodellierungen verwendet.

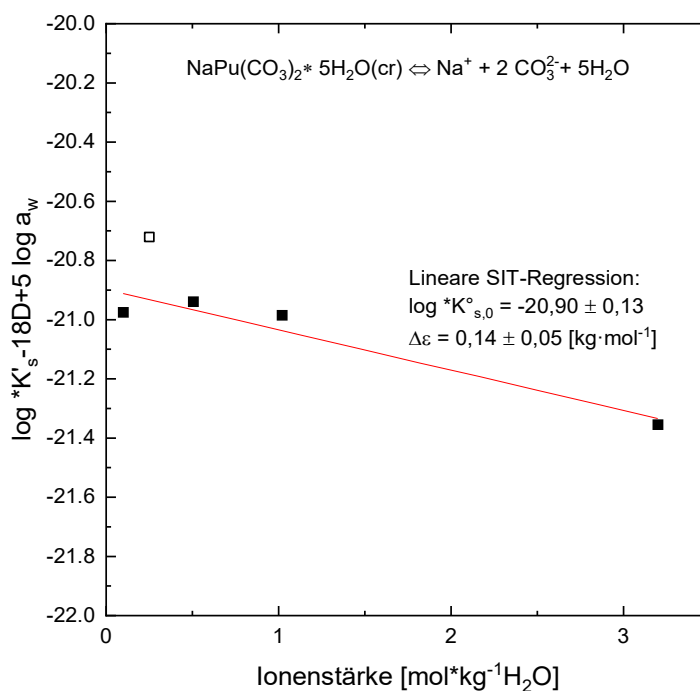


Abbildung 30: SIT-Plot für die Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitskonstante von NaPu(CO₃)₂*5H₂O(cr). Vom SIT-Plot ausgeschlossene Daten sind als offene Quadrate markiert.

Die mittels des SIT-Plots ermittelte thermodynamische Löslichkeitskonstante für NaPu(CO₃)₂*5H₂O(cr), $\log K_{s,0}^{\circ} = -20,90 \pm 0,18$ weicht lediglich um 0,1 Größenordnungen von dem in der NEA-TDB 2020 dokumentierten Wert für die analoge Am(III)-Festphase ab. Unter Verwendung der ermittelten thermodynamischen Löslichkeitskonstante, der Komplexbildungskonstante von PuOH²⁺, den übrigen Am(III)-Komplexbildungskonstanten (Am(OH)₂⁺, Am(OH)₃(aq), AmCO₃⁺, Am(CO₃)₂⁻ und Am(CO₃)₃³⁻) aus Tabelle 31 wurde ein Löslichkeitsmodell für NaPu(CO₃)₂*5H₂O(cr) berechnet (Abbildung 31).

Das angepasste Löslichkeitsmodelle beschreibt die experimentellen Löslichkeitsdaten nahezu vollständig und unterschätzt lediglich bei einer Ionenstärke, $I_m = 0,25 \text{ m NaCl}$ die Löslichkeit von NaPu(CO₃)₂*5H₂O(cr) um ca. 0,10 Größenordnungen.

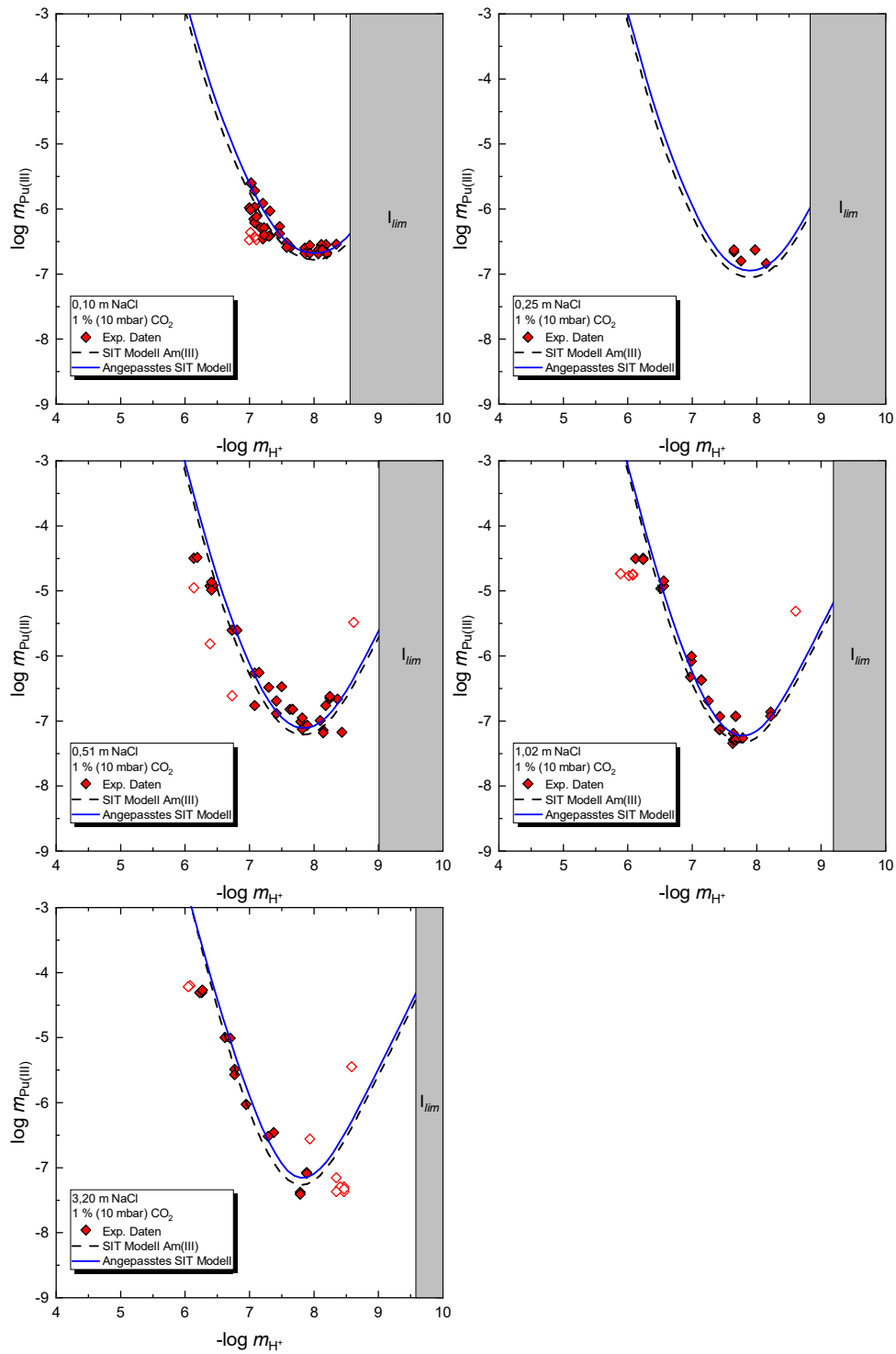


Abbildung 31: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in 0,10 – 3,20 m wässriger NaCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (blau durchgezogene Linie, Verwendung der mittels SIT Plots abgeleiteten thermodynamischen Löslichkeitskonstante). Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.

3.3.3 Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus initialem $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ bei $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert und mittels Vis-NIR, Röntgen-Pulver XRD und REM-EDX-Untersuchungen charakterisiert. An der *KIT Light Source* wurde die Röntgenabsorption an der Pu L3-Kante von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ untersucht.

Das Löslichkeitsverhalten von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen mit $I_m = 0,10, 0,25, 0,51, 1,02$ und $3,20 \text{ m}$ wurde mittels Batchexperimenten aus der Untersättigung untersucht. Diese fanden bei $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Handschuhbox mit einer Atmosphäre aus 99 % Ar und 1 % CO_2 statt.

Das SIT-Modell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ beschreibt die experimentellen Löslichkeitsdaten für Pu(III) sehr gut.

Unter der Verwendung des Programms *FitEql* ^[1] wurde das SIT-Modell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ an die experimentellen Daten angepasst und die konditionellen Löslichkeitskonstanten von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ für die einzelnen Experimentserien bestimmt. Mittels eines SIT-Plots wurde aus den konditionellen Löslichkeitskonstanten die thermodynamische Löslichkeitskonstante für $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ bestimmt, nämlich $\log K_{s,0}^\circ = -20,90 \pm 0,18$. Dieser Wert weicht nur um 0,1 Größenordnungen von der in der NEA-TDB 2020 dokumentierten thermodynamischen Löslichkeitskonstante von kristallinem $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ab, welche bei $\log K_{s,0}^\circ = -21,00 \pm 0,50$ liegt ^[10].

Wie bereits in den Schlussfolgerungen von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ diskutiert, wird nach derzeitigem Wissenstand $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ als löslichkeitsbestimmende Festphase für Pu(III) im Endlagerkontext angesehen, auch in Gegenwart von Carbonat. Die spontane Bildung von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus initialem $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ zeigt dessen potentielle Relevanz für die Quelltermabschätzungen von Plutonium innerhalb der Sicherheitsbeurteilung für Tiefenendlager. Allerdings kann aus den experimentell bestimmten Löslichkeitsdaten für $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ bereits jetzt absehen, dass die Löslichkeit für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ etwas niedriger liegt, was auf eine höhere thermodynamische Stabilität des Hydroxocarbonatfestkörpers hinweist.

3.4 Untersuchung von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen

3.4.1 Charakterisierung von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$

Abbildung 32 zeigt die Vis-NIR-Absorptionsspektren von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 1 M HNO_3 (blau) sowie Referenz-Vis-NIR-Spektren von Pu^{3+} in 1 M HClO_4 (schwarz) und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 (rot). Das experimentelle Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum von Pu^{3+} in 1 M HClO_4 von Cohen (1961).

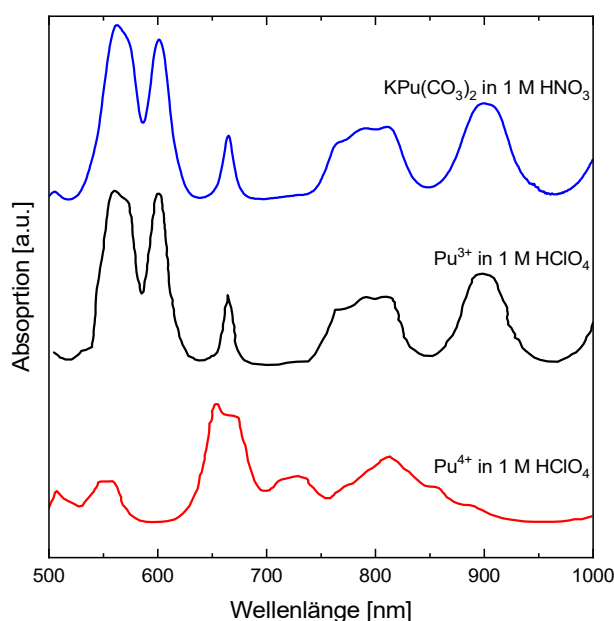


Abbildung 32: Vis-NIR-Spektrum von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ gelöst in 1 M HNO_3 (blau) und Referenzen, Pu^{3+} (aq) in 1 M HClO_4 ^[106] (schwarz) und Pu^{4+} in 1 M HClO_4 (rot) ^[107].

Tabelle 33 führt die charakteristischen Signalmaxima der beiden Referenzen im Vergleich mit dem experimentellen Vis-NIR-Spektrum für $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ auf. Der Vergleich bestätigt die gute Übereinstimmung des experimentellen Vis-NIR-Spektrums für $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ mit den Signalmaxima der Pu^{3+} -Referenz. Es finden sich keine Hinweise auf andere Oxidationszustände von Plutonium als den dreiwertigen.

Tabelle 33: Charakteristische Signalmaxima von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 1 M HNO_3 , sowie von den Pu^{3+} - und Pu^{4+} -Referenzen ^[106] ^[107].

Spezies		Signalmaxima	
Pu ³⁺ (Ref)	561	601	665
Pu ⁴⁺ (Ref)	653		
KPu(CO ₃) ₂ (cr)	563	601	665

Die REM-Aufnahmen von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ sind Abbildung 33 dargestellt. Sie belegen, dass $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ als homogenes Material erhalten wurde, welches aus rechteckigen flachen Einkristallen mit einer Länge von 50 – 250 μm besteht. Vereinzelt finden sich dunkel erscheinende kubische Kristalle, die mittels EDX-Untersuchungen zweifelsfrei als KCl-Kristalle identifiziert werden konnten.

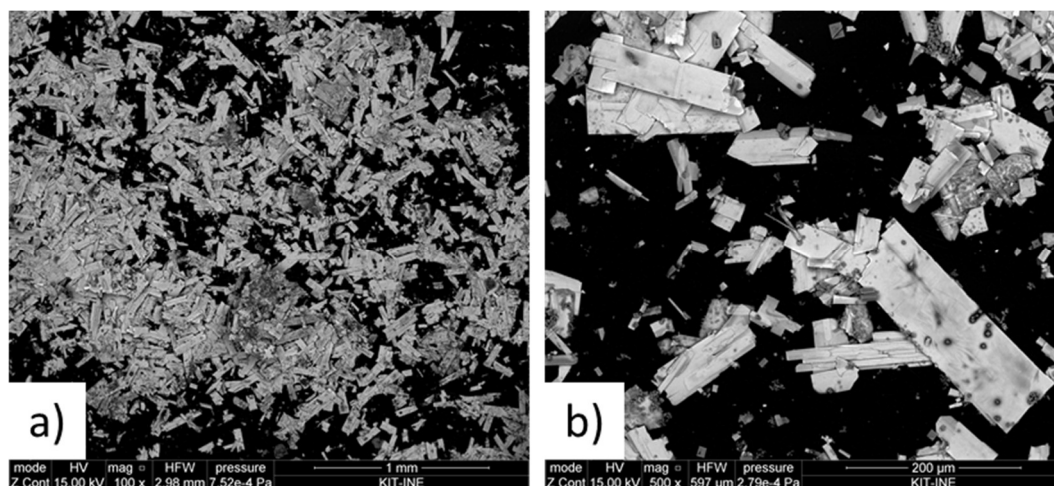


Abbildung 33: REM-Aufnahmen von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2$ bei verschiedenen Vergrößerungen.

Tabelle 34 beinhaltet die durchschnittliche elementare Zusammensetzung von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und das zugehörige K : Pu : C : O : Cl-Verhältnis. Die REM-Aufnahmen, sowie die elementaren Zusammensetzungen der mittels EDX untersuchten Bereiche sind in Abbildung A8 und Tabelle A5 dargestellt. Das gefundene durchschnittliche K : Pu : C : O : Cl-Verhältnis kommt dem formalen Atomverhältnis in $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2$ nahe. Die auf Restbestandteile von KCl aus der Mutterlösung zurückzuführenden Chlorid-Anteile sind gering. Das hierzu deutlich im Überschuss vorhandene K kann daher eindeutig als struktureller Bestandteil der Festphase qualifiziert werden.

Tabelle 34: Durchschnittliche elementare Zusammensetzung [Atom%] und K : Pu : C : O : Cl-Verhältnis von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$.

	K	Pu	C	O	Cl	EDX
	[Atom%]	[Atom%]	[Atom%]	[Atom%]	[Atom%]	K : Pu : C : O : Cl
$\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	9,9 ($\pm 0,6$)	11,0 ($\pm 0,9$)	17,9 ($\pm 0,6$)	59,6 ($\pm 1,4$)	0,5 ($\pm 0,2$)	0,9 : 1,0 : 1,6 : 5,4 : 0,0

Das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ bestätigt den kristallinen Charakter der Festphase und weicht deutlich vom Röntgen-Pulverdiffraktogramm des amorphen Ausgangsmaterials, $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (grün) ab. Die mit *-markierten Signalmaxima im experimentellen Diffraktogramm von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ können KCl zugeordnet werden (Abbildung A9). Das experimentelle Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ zeigt ähnliche Signalmaxima-Verteilungen wie die Referenz-Diffraktogramme von $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ (schwarz) und $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ (rot) von Philippini et al. ^[122]. Allerdings sind die Signalmaxima des experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramms zu höheren 2θ -Werten verschoben. Beide Referenzen haben eine tetragonale Struktur (Raumgruppe: $P4/\text{mmm}$). Durch Simulation des experimentellen Röntgen-Pulverdiffraktogramms unter Verwendung des FOX-Programms ^[119]

konnte für $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ ebenfalls die tetragonale Kristallstruktur (Raumgruppe: $P4/\text{mmm}$; $a = 3,14606$, $b = 3,14606$, $c = 9,70893$ und $V = 96,10$) nachgewiesen werden.

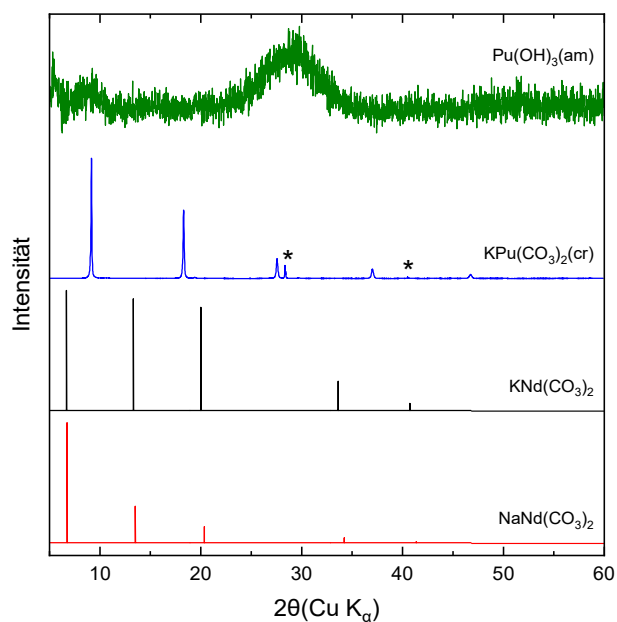


Abbildung 34: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (grün), $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2$ (blau) und den Referenzen $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2$ ^[122] (schwarz) und $\text{NaN}(\text{CO}_3)_2$ ^[122] (rot).

Wie bereits bei $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ und $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ wurde auch die Pu L3-Kante von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ mittels EXAFS untersucht. Das experimentelle EXAFS-Spektrum und die zugehörige Fourier-Transformation zeigen eine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Simulationen (Abbildung 35). Für die Simulation des EXAFS-Spektrums von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ wurde wie bei $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ die Kristallstruktur von monoklinem $\text{KGd}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ ^[120] verwendet.

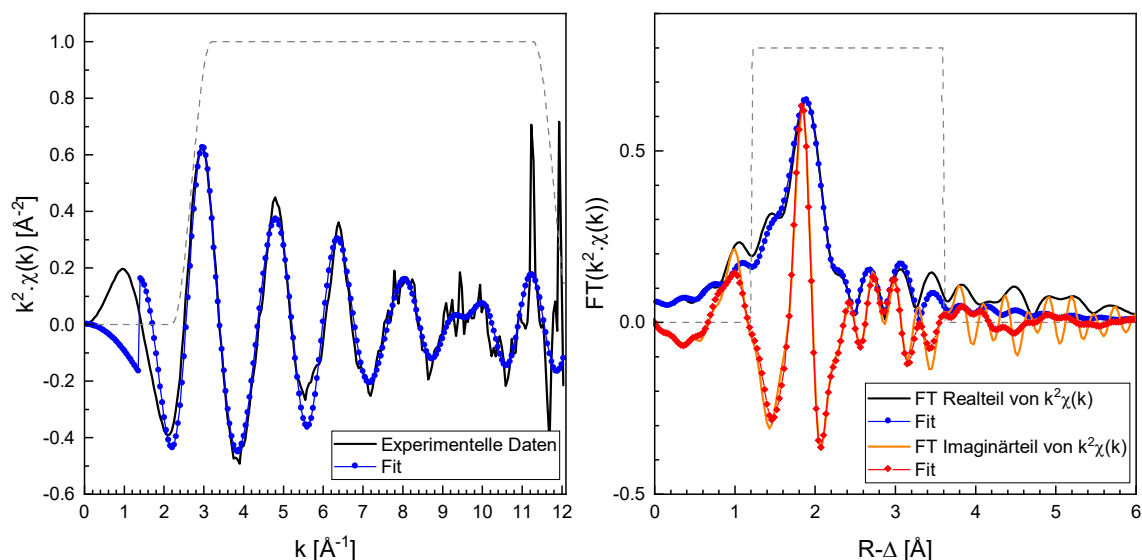


Abbildung 35: Pu L3-EXAFS-Spektrum (links) und Fourier Transformationsspektrum (rechts) von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ mit den zugehörigen Fits. Der Fitbereich ist jeweils durch die gestrichelte Linie (grau) markiert.

Um die experimentellen EXAFS-Spektren zu reproduzieren sind zwei reine Kohlenstoffschalen und zwei reine Sauerstoffschalen notwendig (Tabelle 35). Dabei stellt die Pu-O(2)-Schale eine Kombination aus mehreren Sauerstoffschalen mit ähnlichen Pu-O-Abständen dar.

Tabelle 35: Strukturparameter von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ durch die EXAFS Untersuchung; mit * markierte Zahlen wurden während der Simulation konstant gehalten; Simulationsfehler: Koordinationszahl, $\pm 20 \%$; σ^2 , $0,0006 \text{\AA}^2$; R, $0,02 \text{\AA}$.

Probe	Schale	Koordinationszahl	R [$\text{\AA}$]	σ^2 [$\text{\AA}^2$]	ΔE_0 [eV]	R-Faktor [%]
$\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	Pu-O(1)	6*	2,48	0,0055	7,1	1,9
	Pu-O(2)	3*	2,68	0,0027		
	Pu-C(1)	3*	2,99	0,0039		
	Pu-C(2)	2*	3,59	0,0010		

Mittels XANES wurde der Oxidationszustand von Plutonium in $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, an der INE-Beamline der *KIT Light Source* untersucht. Abbildung 36 zeigt die experimentellen XANES-Spektren von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und einer gemessenen Pu^{3+} -Referenz. Es zeigt sich, dass die Maxima der White Line beider Spektren in gut übereinstimmen.

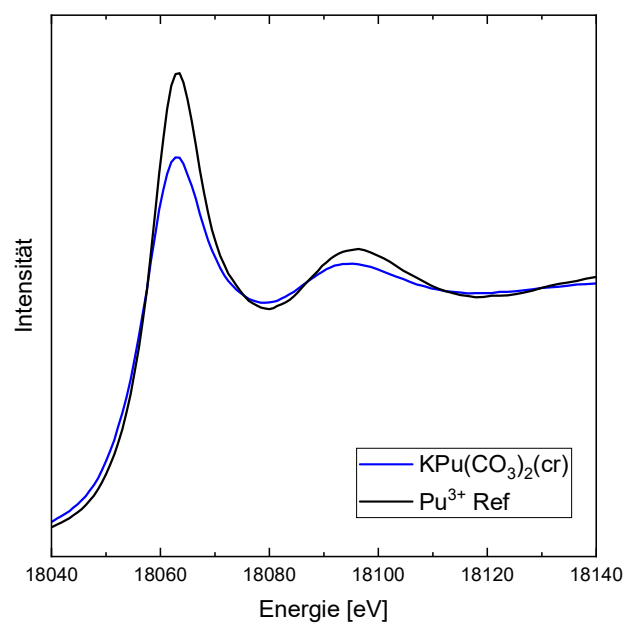


Abbildung 36: Experimentelle Pu-L3-Kanten XANES von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ (blau) und der gemessenen Pu^{3+} -Referenz (schwarz).

Die genauen Energiemaxima der White Lines (Tabelle 36) von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, gemessener Pu^{3+} -Referenz und Pu^{3+} -Referenz der Literatur bestätigen die gute Übereinstimmung.

Tabelle 36: Energieposition der White Line von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, der Pu^{3+} -Referenz und der Pu^{3+} -Referenz aus der Literatur ^[112].

	$\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$	Pu^{3+} -Referenz	Pu^{3+} -Literatur ^[112]
White Line [eV]	18062,8	18063,5	18063,3

3.4.2 Löslichkeit von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen

Analog zu den Untersuchungen in Kapitel 3.2 und 3.3 wurde das Löslichkeitsverhalten von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen mit einer Ionenstärke von $I_m = 0,10$ und $1,57$ untersucht.

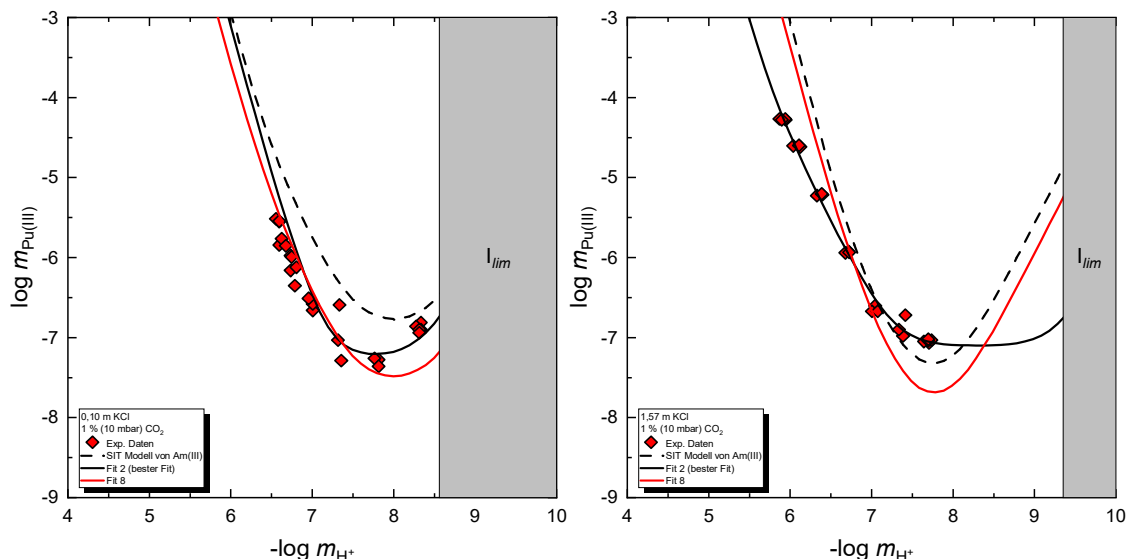


Abbildung 37: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in $0,10$ und $1,57 \text{ m}$ wässriger KCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ \%}$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus der NEA-TDB 2020 (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (schwarze durchgezogene Linie: „Bester Fit“, Anpassung von Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten, rote durchgezogene Linie: „Fit 8“, Anpassung der Löslichkeitskonstante unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten für Am).

Die Graphen in Abbildung 37 zeigen die experimentell ermittelten molalen Löslichkeiten (d.h. Auftragung von $\log m_{\text{Pu(III)}}$ gegen $\text{pH}_m = -\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ im Vergleich zur thermodynamischen Modellkurve von Am(III) mit $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ als löslichkeitsbestimmende Festphase (in einer ersten Näherung wurde die thermodynamische Löslichkeitskonstante von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ für $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ verwendet, da sich beide Festphasen lediglich im Alkalimetallion unterscheiden sind vergleichbare Löslichkeitskonstanten zu erwarten (siehe $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{K}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ^[10]) sowie zwei an die experimentellen Daten von Pu(III) angepasste Löslichkeitskurven (die Löslichkeitskurven werden weiter unten beschrieben). Die aufgrund des quasi unbegrenzten CO_2 -Reservoirs vorhandene pH_m -Grenze (Überschreitung der pH_m -Grenze führt zu einer Überschreitung der Ionenstärke) ist in den Graphen als graue Fläche eingezeichnet und in Tabelle 23 tabuliert.

Die Pu(III)-Löslichkeit nimmt sowohl in $0,10 \text{ m}$ als auch in $1,57 \text{ m KCl}$ mit steigendem pH_m ab, bis zu einem Löslichkeitsminimum zwischen pH_m ca. $\approx 7,3$ und $7,8$ (analog zum Am(III) -SIT-Modell für das NaCl-System).

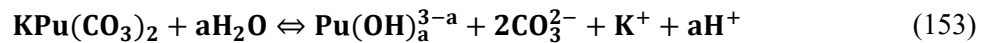
Bei pH_m -Werten > 8 wird ein erneuter Anstieg der Löslichkeit erwartet, welcher für $0,10 \text{ m KCl}$ gut erkennbar ist.

Analog zu den Löslichkeitsuntersuchungen von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ im NaCl -System ist für die Löslichkeitsuntersuchungen von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in KCl eine Abnahme der Löslichkeit mit steigender Ionenstärke zu erwarten. Allerdings zeigen die Untersuchungen für 1,57 m KCl eine Erhöhung der Löslichkeit, dies ist ungewöhnlich und deutet auf eine Phasenumwandlung von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ hin.

3.4.2.1 Chemisches und thermodynamisches Modell

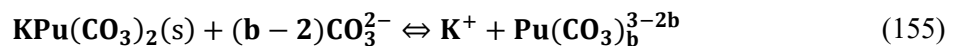
Die chemischen und thermodynamischen Modelle von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ unterscheiden sich lediglich in den Alkalimetallen. Da die Ausdrücke der Gleichgewichtsreaktionen mit den zugehörigen Definitionen der Komplexbildungskonstanten unter konditionellen und Standardbedingungen bereits in Kapitel 3.3.2.1 beschrieben wurden, werden diese in diesem Kapitel nur verkürzt dargestellt.

Löslichkeit von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ bezüglich Hydrolyse:



$$\log *K_{s,a}^\circ = \log *K'_{s,a} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_a^{3-a}} + 2 \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + \log \gamma_{\text{K}^+} + a \log \gamma_{\text{H}^+} - a \log a_w \quad (154)$$

Löslichkeit von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ bezüglich Carbonatkomplexierung:



$$\log *K_{s,b}^\circ = \log *K'_{s,b} + \log \log \gamma_{\text{K}^+} + \log \log \gamma_{\text{Pu}(\text{CO}_3)_b^{3-2b}} - (b-2) \log \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (156)$$

In einem ersten Schritt wurden die experimentellen Daten von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ mit dem Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ verglichen (schwarz gestrichelte Linie). Das Löslichkeitsmodell ist dasselbe wie in Kapitel 3.3.2.1 und beruht auf den gleichen thermodynamischen Daten der NEA-TDB 2020 ^[10] (Tabelle 30). Die verwendeten Ionwechselwirkungskoeffizienten ε wurden, sofern vorhanden, durch die entsprechenden ε des KCl -Systems ersetzt (Tabelle 2). Dementsprechend dominieren dieselben Gleichgewichtsreaktionen bzw. Komplexe in den denselben pH_m -Bereichen mit den gleichen Steigungen.

Qualitativ werden die experimentellen Daten für 0,10 m KCl hinsichtlich pH_m -Abhängigkeit (Kurvenform) gut beschrieben. Jedoch überschätzt das Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ die Löslichkeit von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ um ca. eine Größenordnung über nahezu den gesamten pH_m -Bereich.

Im Falle der experimentellen Daten in 1,57 m KCl werden weder die absolute [Pu]-Konzentration noch die pH_m -Abhängigkeit gut durch das Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ beschrieben. Dafür beschreibt das in Kapitel 3.2.3.2 hergeleitete Löslichkeitsmodell von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ die experimentellen Daten hinsichtlich pH_m -Abhängigkeit (Kurvenform) sehr gut, unterschätzt aber die absolute Löslichkeit um ca. eine halbe Größenordnung.

Diese qualitative gute Beschreibung deutet darauf hin, dass die Pu(III)-Löslichkeit in 1,57 m KCl durch $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ kontrolliert wurde, also auf eine Phasenumwandlung des initial eingesetzten $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$. Die im Vergleich (zu den experimentellen Löslichkeitsdaten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 1,57 m KCl; Kapitel 3.4) erhöhten Löslichkeiten könnten zum einen durch eine andere Kristallstruktur von PuCO_3OH erklärt werden (für $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ sind sowohl orthorhombische^[42] als auch hexagonale Kristallstrukturen dokumentiert^{[123] [124]}) oder durch eine verringerte Kristallinität (als Folge der Umwandlung von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ zu PuCO_3OH). Sowohl in der NEA-TDB 2020^[10] als auch in Necks Bericht „Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden“^[43] werden jeweils Löslichkeitskonstanten für amorphes und kristallines AmCO_3OH angegeben.

Analog zu Kapitel 3.2 wurde das Löslichkeitsmodell von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ an die experimentellen Daten in 0,10 m und 1,57 m KCl angepasst.

Anpassungen des $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ -Komplexes wurden verworfen, da diese aufgrund der geringen Datenlage ab $\text{pH}_m \geq 8,5$ zu keinem sinnvollen Ergebnis führten. Für die übrigen Fits wurden Löslichkeitsmodelle berechnet, in denen die Konstanten, durch die im Fit angepassten Konstanten ersetzt wurden. Es war möglich für beide Ionenstärken neben der Löslichkeitskonstante auch die ersten beiden Komplexbildungskonstanten anzupassen. Für jede Ionenstärke wurde anschließend der Fit ausgewählt, der die experimentellen Daten am besten beschreibt („besten Fit“ in Abbildung 37 schwarz durchgezogene Linie). Zudem wurde getestet, ob es möglich ist die experimentellen Daten nur unter Anpassung der Löslichkeitskonstante zu beschreiben (Fit 8 in Abbildung 37, rote durchgezogene Linie).

Für die Experimentserie in 0,10 m KCl zeigen die Löslichkeitsmodelle des „besten Fits“ und von „Fit 8“ eine vergleichbar sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten. Die experimentellen Daten in 1,57 m KCl werden zwar gut durch den „besten Fit“ beschrieben aber nur unter extremer Anpassung der Komplexbildungskonstanten von $\text{Pu}(\text{CO}_3)^+$ und $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2^-$ (jeweils um 2 bzw. 2,5 Größenordnungen), was im unnatürlichen Abflachen der berechneten Löslichkeitskurve in Abbildung 37 (schwarze durchgezogene Linie) führt. „Fit 8“ ist nicht in der Lage die experimentellen Daten adäquat zu beschreiben.

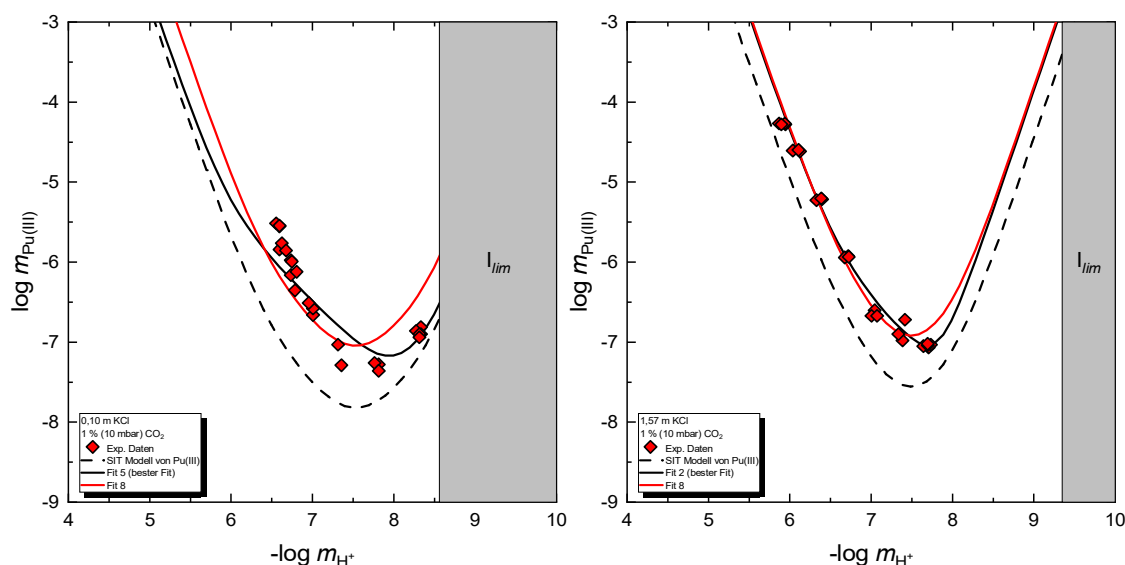


Abbildung 38: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 0,10 und 1,57 m wässriger KCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{PuCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus Kapitel 3.2.3.2 (schwarz gestrichelte Linie) und an die experimentellen Daten angepasste $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ -Modelle (schwarze durchgezogene Linie: „Bester Fit“, Anpassung von Löslichkeitskonstante und Komplexbildungskonstanten, rote durchgezogene Linie: „Fit 8“, Anpassung der Löslichkeitskonstante unter Verwendung der Komplexbildungskonstanten für Am).

Aufgrund der qualitativ guten Beschreibung der experimentellen Daten in 1,57 m KCl durch das in Kapitel 3.2.3.2 hergeleitete Löslichkeitsmodell von $\text{PuCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ wurde in einem nächsten Schritt dieses Löslichkeitsmodell nach dem oben beschriebenen Verfahren an die experimentellen Daten in 0,10 m und 1,57 m KCl angepasst (die Anpassung an die experimentellen Daten in 0,10 m KCl erfolgte nur um sicher zu gehen, dass sich diese Daten nicht ebenfalls durch das Löslichkeitsmodell von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ beschreiben lassen) und die Löslichkeitsmodelle berechnet. Der „beste Fit“ und „Fit 8“ sind in den beiden Graphen in Abbildung 38 eingezeichnet. Der Ionwechselwirkungskoeffizient $\varepsilon_{\text{Am}^{3+}/\text{Cl}^-}$ wurden durch $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-}$ (Herleitung siehe Kapitel 3.2.2.2) ersetzt.

Es zeigt sich, dass die experimentellen Daten in 1,57 m KCl sehr gut durch die Löslichkeitsmodelle von „beste Fit“ und „Fit 8“ beschrieben werden, die experimentellen Daten in 0,10 m KCl dagegen nicht.

Die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen lassen den Rückschluss zu, dass es in 1,57 m KCl im Zuge der Löslichkeitsexperimente zu einer Festphasenumwandlung von initialem $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in PuCO_3OH gekommen ist. Die experimentellen Löslichkeitsdaten in 1,57 m KCl sind daher der Festphase PuCO_3OH zuzuordnen und somit nicht für die Herleitung der thermodynamischen Löslichkeitskonstante von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ geeignet.

Die für die Löslichkeitsmodelle verwendeten konditionellen Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten sind in Tabelle 37 aufgeführt, die Ionwechselwirkungskoeffizienten in Tabelle 2.

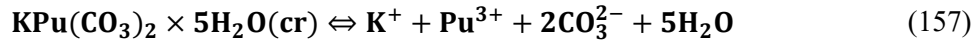
3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 37: Konditionelle Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten für die Löslichkeitsmodelle von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{PuCO}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und die an die experimentellen Löslichkeitsdaten angepassten Löslichkeitsmodelle von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ und $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$. **Fett** markierte Konstanten wurden im Rahmen des Fits angepasst.

I_m	SIT-Modell	$\text{KAn}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{An}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$
0,10	Am(III)	-19,05	-7,62	-15,75	-26,87	6,71	11,19	13,74
	Bester Fit	-19,25 ± 0,05	-6,60	-15,75	-26,87	5,57 ± 0,18	10,99 ± 0,06	13,74
	Fit 8	-19,77 ± 0,02	-6,60	-15,75	-26,87	6,71	11,19	13,74
1,57	Am(III)	-17,33	-7,87	-16,39	-27,80	5,72	10,00	13,16
	Bester Fit	-19,47 ± 0,19	-6,85	-16,39	-27,80	7,87 ± 0,21	12,55 ± 0,18	13,16
	Fit 8	-17,70 ± 0,03	-6,85	-16,39	-27,80	5,72	10,00	13,16
I_m	SIT-Modell	$\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	$\text{Pu}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Am}(\text{OH})_2^+$	$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$	$\text{Am}(\text{CO}_3)^+$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$
1,57	Pu(III)	-7,35	-6,60	-15,75	-26,87	6,72	11,20	13,75
	Bester Fit	-7,17 ± 0,05	-6,60	-15,75	-26,87	7,66 ± 0,06	11,20	13,75
	Fit 8	-6,57 ± 0,02	-6,60	-15,75	-26,87	6,72	11,20	13,75
1,57	Pu(III)	-6,26	-6,74	-16,28	-27,69	5,83	10,11	13,27
	Bester Fit	-5,67 ± 0,03	-6,74	-16,28	-27,69	6,13 ± 0,05	9,38 ± 0,26	13,27
	Fit 8	-5,62 ± 0,02	-6,74	-16,28	-27,69	5,83	10,11	13,27

Die angepassten konditionellen Komplexbildungskonstanten der ersten beiden Pu(III)-Carbonatkomplexe wurden mit den entsprechenden Am(III)-Carbonatkomplexen der NEA-TDB 2020, sowie den angepassten konditionellen Komplexbildungskonstanten aus den Löslichkeitsuntersuchungen von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen KCl-Lösungen bei gleicher Ionenstärke (Tabelle 24) verglichen. Es zeigt sich, dass alle konditionellen Komplexbildungskonstanten stark voneinander abweichen.

Daher wurde für die Herleitung der thermodynamischen Löslichkeitskonstante von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ die konditionelle Löslichkeitskonstante von „Fit 8“ der Experimente in 0,10 m KCl verwendet. Unter Verwendung von Gleichung (158) und (159) wurde eine thermodynamische Löslichkeitskonstante $\log K_{s,0}^\circ = -21,71 \pm 0,67$ erhalten. Für den Debye-Hückel-Term „D“ wurde ein Wert von 0,109 verwendet und für die Wasseraktivität „log a_w “ ein Wert von -0,00148 ^[74]. Die Ionwechselwirkungskoeffizienten entstammen Tabelle 2. Die Standardabweichung der Konstante wurde anhand der Streuung der experimentellen Daten abgeschätzt und bezieht sich auf ein Fehlerintervall von 2σ .



$$\log K_{s,0}^\circ = \log {}^*K'_{s,0} - 18D + 5 \log a_w + \Delta\varepsilon \times I_m \quad (158)$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{K}^+/\text{Cl}^-} + \varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-} + 2 \times \varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}/\text{K}^+} \quad (159)$$

Unter Verwendung der hergeleiteten thermodynamischen Löslichkeitskonstante von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2 \times 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, den Komplexbildungskonstanten von PuOH^{2+} , $\text{Am}(\text{OH})_2^+$, $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$, AmCO_3^+ , $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ sowie den Ionwechselwirkungskoeffizienten von $\text{Am}(\text{III})$ (mit Ausnahme von $\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}/\text{Cl}^-}$) wurde ein Löslichkeitsmodell berechnet (blau durchgezogene Linie in Abbildung 39). Das angepasste Löslichkeitsmodell beschreibt die experimentellen $\text{Pu}(\text{III})$ -Daten sehr gut. Lediglich bei einem $\text{pH}_m \approx 8,5$ liegen die experimentellen Löslichkeiten ca. eine halbe Größenordnung, über der vom Löslichkeitsmodell berechneten.

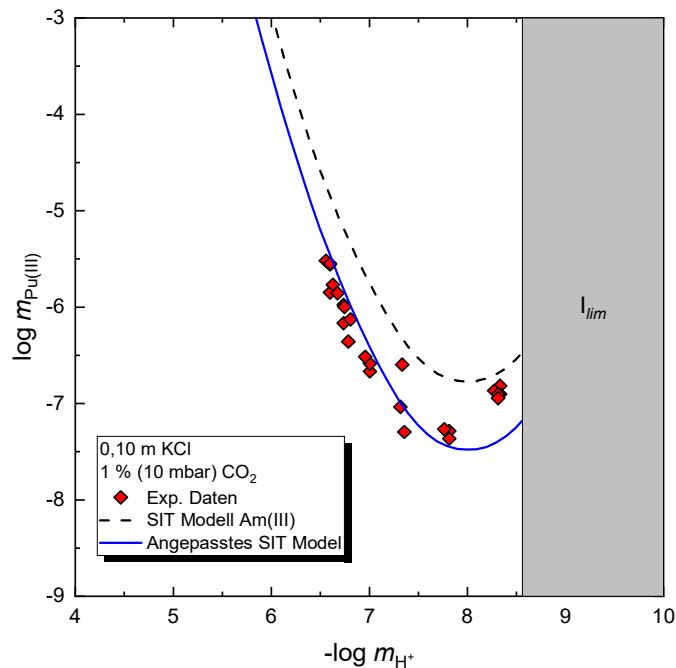


Abbildung 39: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(III)}}$ vs. $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 0,10 m wässriger KCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (rote Karos) im Vergleich zu thermodynamischen Modellrechnungen auf Basis der specific ion interaction theory (SIT): Modelle für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \times 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus NEA-TDB (schwarz gestrichelte Linie) und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2 \times 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus dieser Arbeit (blau durchgezogene Linie, Verwendung der mittels SIT Plots abgeleiteten thermodynamischen Löslichkeitskonstante).

3.4.3 Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig die Synthese von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ beschrieben und mittels Vis-NIR Röntgen-Pulver-XRD und REM-EDX charakterisiert. Zusätzlich wurde mittels EXAFS die Röntgenabsorption an der Pu-L3-Kante von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ an der *KIT Light Source* untersucht.

Das Löslichkeitsverhalten von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ wurde in carbonathaltigen KCl-Lösungen mit $I_m = 0,10$ und $1,57$ m untersucht. Dazu wurden Löslichkeitsexperimente aus der Untersättigung in einer Handschuhbox mit einer Atmosphäre aus 99 % Ar und 1 % CO_2 (10 mbar) durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass mit steigender Ionenstärke (0,10 m vs 1,57 m KCl) die Löslichkeit von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2$ zunimmt, was im Widerspruch zu den Löslichkeitsuntersuchungen von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in NaCl steht. Der Anstieg in der Löslichkeit deutet auf eine Phasenumwandlung von initialem $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ hin.

Das SIT-Modell für das analoge $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ beschreibt die experimentellen Löslichkeiten für Pu(III) in 0,10 m KCl sehr gut in Bezug auf die pH_m -Abhängigkeit. Es überschätzt jedoch die Löslichkeit von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ um ca. eine Größenordnung über den gesamten pH_m -Bereich. Die experimentellen Löslichkeitsdaten in 1,57 m KCl werden weder in Bezug auf die pH_m -Abhängigkeit, noch auf die absolute Pu(III)-Konzentration gut durch das $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$ -Modell beschrieben.

Dafür beschreibt das in Kapitel 3.2.3.2 hergeleitete Löslichkeitsmodell von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ die experimentellen Daten in 1,57 m KCl hinsichtlich pH_m -Abhängigkeit gut, und unterschätzt die absolute Pu(III)-Löslichkeit um lediglich ca. eine halbe Größenordnung. Die gute qualitative Beschreibung durch das $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ -SIT-Modell erhärten den Verdacht, dass sich das initial eingesetzte $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ umgewandelt hat. Die Daten in 1,57 m KCl wurden im Rahmen der thermodynamischen Auswertung entsprechend nicht belastet.

Unter Verwendung des Programms FitEql^[1] wurde das $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ -Modell an die experimentellen Daten in 0,10 m KCl angepasst und die thermodynamische Löslichkeitskonstante für $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ mit $\log K^\circ_{s,0} = -21,71 \pm 0,67$ abgeleitet.

Aus den erzielten thermodynamischen Konstanten lassen sich auch Erkenntnisse über das unterschiedliche Reaktionsverhalten bei den beiden Synthesen des $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ erzielen, bei welcher nach kurzer Zeit (nach ca. 2 Woche im Rahmen der 1. Synthese) vorwiegend $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ erhalten wurden, während die längere Equilibrierung im Rahmen der zweiten Synthese zu $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ führte. Modellrechnungen zur molalen Löslichkeiten von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$, $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 3,29 m KCl mit $[C_{\text{tot}}] = 0,2$ M sind in Abbildung 40 gezeigt. Bei einem pH_m -Wert ≈ 8 (Bildungsbedingungen von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ aus initialem $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$) liegt die Löslichkeit von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ ca. 1,5 Größenordnung unter der von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$. Damit ist $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ die thermodynamisch stabilere Festphase, und sollte sich nach langer Equilibrierungszeit bilden. Allerdings ist die Bildung des unter diesen Bedingungen weniger stabilen $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in einer kinetisch kontrollierten Reaktion als realistisch einzuschätzen. Dies wäre auch eine mögliche Erklärung für die in Kapitel 2.2.2 dargestellte Beobachtung der Bildung von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ nach kurzer Equilibrierungszeit,

nämlich dass sich das initiale $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in einem ersten Schritt in $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ umwandelt und erst in einem zweiten Schritt in das thermodynamisch stabile $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$. Vermutlich wurde das kinetische Produkt, $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, in der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Synthese vor der vollständigen Umwandlung in $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ abgetrennt.

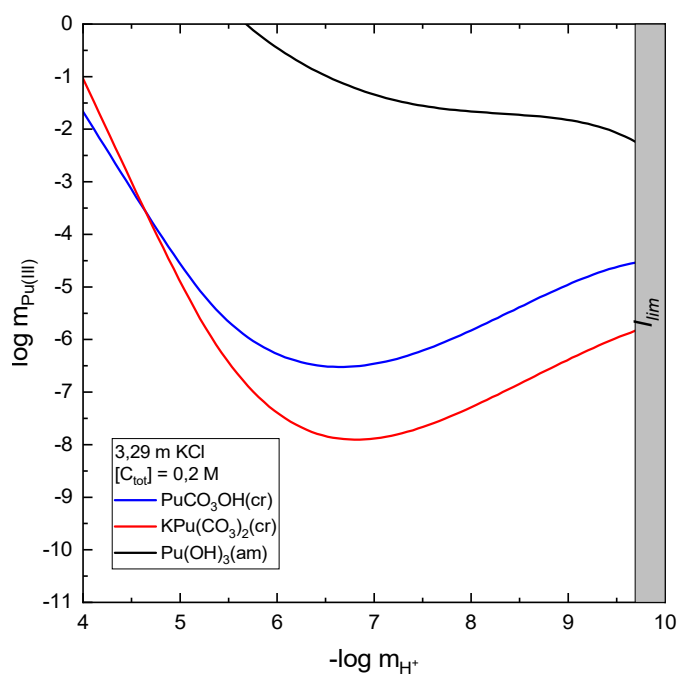


Abbildung 40: Berechnete molale Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$, $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 3.29 m KCl mit $\text{C}_{\text{tot}} = 0,2 \text{ M}$.

3.5 Untersuchung von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen

3.5.1 Charakterisierung von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$

“Tasi 2018: The solid phase $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ used in this study was originally precipitated in 2006 and has been stored to date in aqueous solution under controlled Ar-atmosphere.“^[27]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Teilmengen einer ursprünglich im Jahr 2006 hergestellten und seither unter kontrollierter Ar-Atmosphäre gelagerten Charge an $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ verwendet. Eine vollständige Charakterisierung dieses Materials erfolgte in früheren Arbeiten am KIT-INE, welche u.a. in Tasi et al. 2018 dokumentiert ist^[27]. Da es sich bei $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ um die thermodynamisch stabilste Pu-Verbindung in wässrigen Systemen in Abwesenheit spezifischer Liganden handelt, sind spontane Umwandlungen dieses Materials ausgeschlossen. Teilmengen des Bodenkörpers wurden zur Vorbereitung der Löslichkeitsexperimente daher lediglich mit H_2O gewaschen.

3.5.2 Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen

Das Löslichkeitsverhalten von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen mit einer Ionenstärke von $I_m = 1,02 \text{ m}$ wurde in einer Handschuhbox unter einer Atmosphäre bestehend aus 99 % Ar und 1 % CO_2 untersucht. Für die Stabilisierung des vierwertigen Oxidationszustands des Plutoniums wurde den Proben Hydrochinon zugegeben^[27]. Die Löslichkeitsexperimente wurden im Abstand von 286 Tagen zweimal beprobt. Der pH_m -Wert wurde mit einer ROSS-Elektrode bestimmt, die [Pu]-Konzentration mittels LSC. Aufgrund der Tendenz von Pu(IV), Pu-Kolloide zu bilden^[104] wurden die Proben im Vorfeld der Messung ultrafiltriert (Polyethersulfon-10kD-Filter, Porengröße ca. 2 nm Nanosep® und Mikrosep® Zentrifugengefäße, Pall Life Science), um potentiell vorhandene Pu(IV)-Kolloide abzutrennen. Eine Verifizierung des erwartungsgemäßen vierwertigen Oxidationszustand für das gelöste Pu mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion, bei welcher gemäß Protokoll der ursprüngliche pH_m -Wert einer Probe vom nahe-neutralen Bereich auf 0 (1 M HCl) verschoben wird, war für diese Experimente nicht möglich, da Hydrochinon bei niedrigen pH_m -Werten Pu(IV) spontan zu Pu(III) reduziert^[125]. Diese artifizielle Reduktion wurde mittels CE-MS untersucht und wird später beschrieben.

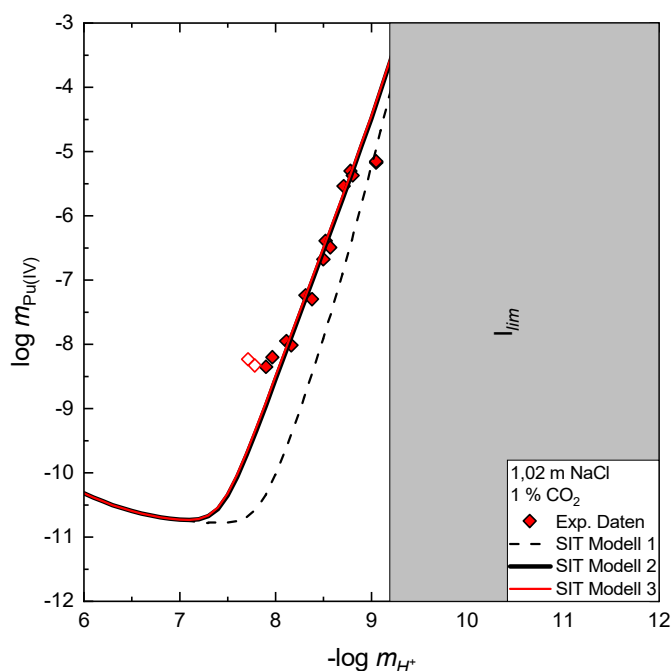


Abbildung 41: Experimentell bestimmte molale Löslichkeiten ($\log m_{\text{Pu(IV)}}$ vs $-\log m_{\text{H}^+}$) von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in 1,02 m wässriger NaCl-Lösung unter $p_{\text{CO}_2} = 1 \%$ (rote Karos). Im Vergleich drei thermodynamische Modelle auf Basis der SIT-Theorie und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ als Löslichkeitsbestimmender Festphase: SIT Modell 1 (schwarz gestrichelte Linie) basiert auf den thermodynamischen Daten für Pu(IV)-Komplexe aus der NEA-TDB 2020 ^[10], SIT Modell 2 (schwarz durchgezogene Linie) basiert zusätzlich auf dem ternären Pu(IV)-OH-CO₃-Komplex ^[39] und SIT Modell 3 (rot durchgezogene Linie) beinhaltet die an die experimentellen Daten angepasste Komplexbildungskonstante des Pu(IV)-OH-CO₃-Komplexes. Rote, offene Karos markieren Löslichkeitsdaten, die aufgrund signifikanter Abweichungen von den übrigen Löslichkeitsdaten innerhalb eines Experiments bzw. von den übrigen Experimenten nicht für die Modellierung verwendet wurden.

Der Graph in Abbildung 41 zeigt die experimentell ermittelten molalen Löslichkeiten (d.h. Auftragung von $\log m_{\text{Pu(IV)}}$ gegen $-\log m_{\text{H}^+} = \text{pH}_m$) im Vergleich mit drei thermodynamischen Modellkurven mit $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ als löslichkeitsbestimmende Festphase. Die Modellkurven unterscheiden sich in den für die Berechnung verwendeten Komplexbildungskonstanten (wie in Kapitel 3.5.2.1 diskutiert). Die pH_m -Grenze ist im Graphen als eine graue Fläche gekennzeichnet, der zugehörige Wert findet sich in Tabelle 17.

Die experimentellen Löslichkeiten von Pu(IV) in 1,02 m NaCl folgen über einen weiten Bereich einer Gerade mit Steigung $m = +4$. Abweichungen zeigen sich bei sehr geringer Pu(IV) Konzentrationen (nahe der analytischen Nachweisgrenze) sowie im Bereich des pH_m -Grenzwertes.

3.5.2.1 Chemisches und thermodynamisches Modell

Der Verlauf der Pu(IV)-Löslichkeit als Funktion von pH_m und Ionenstärke ist direkt an die Gleichgewichtsreaktionen gekoppelt, welche die Löslichkeit kontrollieren. Unter den vorherrschenden experimentellen Bedingungen sind für die Beschreibung der Löslichkeit von

$\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ sowohl Hydrolysereaktionen als auch Carbonatkomplexierung relevant, wobei auch die Bildung gemischter (ternärer) Komplexe vom Typ Pu(IV)-OH-CO_3 zu beachten ist (siehe Kapitel 1.4). Die generellen Ausdrücke für die in carbonathaltigen Lösungen ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen von Pu(IV) ^[10, 39], sowie die Definitionen der Komplexbildungskonstanten für konditionelle und Standardbedingungen wurden bereits ausführlich in Kapitel 1.4 hergeleitet (siehe Gleichung (57)-(72)). Die Komplexierung von Pu^{4+} durch Chlorid wird in der SIT-Theorie als Ion-Ion-Wechselwirkung berücksichtigt. Der Wassergehalt „hyd“ in $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ liegt im Bereich von 2, was in den Gleichungen berücksichtigt ist ^{[57] [101] [74]}.

Die NEA-TDB 2020 dokumentiert für Pu(IV) qualitätsgesicherte thermodynamische Konstanten für Pu(IV)-OH- und Pu(IV)-CO_3 -Komplexe, nicht jedoch für ternäre Pu(IV)-OH-CO_3 -Komplexe. Letztere sind schon länger für Th(IV) Thorium ^{[67] [74]} bekannt, und wurden in der Vergangenheit dazu benutzt wurden das Löslichkeitsverhalten von Pu(IV) abzuschätzen ^{[10] [126] [68] [69]}. In aktuellen Löslichkeitsstudien wurden ternäre Np(IV)-OH-CO_3 und Pu(IV)-OH-CO_3 Komplexe experimentell nachgewiesen und thermodynamisch quantifiziert ^{[37] [39]}.

Für einen ersten Vergleich wurden die experimentellen Löslichkeitsdaten von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in 1,02 m NaCl mit den berechneten Modellkurven (SIT-Modell 1) verglichen, das ausschließlich auf den thermodynamischen Daten der NEA-TDB beruht, und die Spezies $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$, PuOH^{3+} , Pu(OH)_2^{2+} , Pu(OH)_3^+ , $\text{Pu(OH)}_4(\text{aq})$, $\text{Pu(CO}_3)_4^{4-}$ und $\text{Pu(CO}_3)_5^{6-}$ beinhaltet ^[10]. Die verwendeten Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten sind in Tabelle 38 aufgeführt. Die verwendeten Ionwechselwirkungskoeffizienten sind in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 38: Ausgewählte thermodynamische Daten aus der NEA 2020 ^[10] und der Dissertation von J. Schepperle ^[39] für das Löslichkeitsmodell von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$.

Spezies	$\log K^{\circ}_{s,0}$	Reaktion
$\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$	$58,33 \pm 0,52$	$4\text{OH}^- + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(l)} + \text{PuO}_2(\text{am,hydr.})$
PuOH^{3+}	$0,6 \pm 0,2$	$\text{H}_2\text{O(l)} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PuOH}^{3+}$
Pu(OH)_2^{2+}	$0,6 \pm 0,3$	$2\text{H}_2\text{O(l)} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Pu(OH)}_2^{2+}$
Pu(OH)_3^+	$-2,3 \pm 0,4$	$3\text{H}_2\text{O(l)} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Pu(OH)}_3^+$
$\text{Pu(OH)}_4(\text{aq})$	$-8,5 \pm 0,5$	$4\text{H}_2\text{O(l)} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{Pu(OH)}_4(\text{aq})$
$\text{Pu(CO}_3)_4^{4-}$	$37,0 \pm 1,1$	$4\text{CO}_3^{2-} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{Pu(CO}_3)_4^{4-}$
$\text{Pu(CO}_3)_5^{6-}$	$35,65 \pm 1,13$	$5\text{CO}_3^{2-} + \text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{Pu(CO}_3)_5^{6-}$
$\text{Pu(OH)}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$18,45 \pm 0,37$	$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu(OH)}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$

In Abbildung 42 zeigt der linke Graph (SIT Modell 1) die berechneten Konzentrationen der verwendeten Pu(IV) -Komplexe im Gleichgewicht mit $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ für das System 1,02 m NaCl mit $p_{\text{CO}_2} = 1\%$ (10 mbar) als Speziationslinien. Im pH_m -Bereich $\approx 7,0 - 7,5$ ist die Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ auf ein Gleichgewicht mit dem neutral geladenen $\text{Pu(OH)}_4(\text{aq})$ -Komplex zurückzuführen, was zu einer annähernd pH_m unabhängigen Löslichkeit führt. Ab $\text{pH}_m \approx 7,5$

beginnt die Löslichkeit zu steigen, was auf die Dominanz der beiden Carbonatkomplexe $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ und $\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ im Bereich $\text{pH}_m \approx 7,8$ bis $8,6$ bzw. $\text{pH}_m \geq 8,6$ zurückzuführen ist.

Qualitativ beschreibt SIT Modell 1 die experimentellen Löslichkeitsdaten für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Pu(IV)-System unvollständig. Weder die absoluten Konzentrationen noch die genauen pH_m -Abhängigkeit werden treffend beschrieben, vgl. Abbildung 41. Gemäß Modell ist ab pH_m von $\approx 8,0$ insgesamt ein schwächer ausgeprägter Anstieg der Pu(IV)-Löslichkeit zu erwarten. Auch ist die experimentelle pH_m -Abhängigkeit geringer, die Steigung entspricht eher +4 und nicht +5 wie laut Modell prognostiziert.

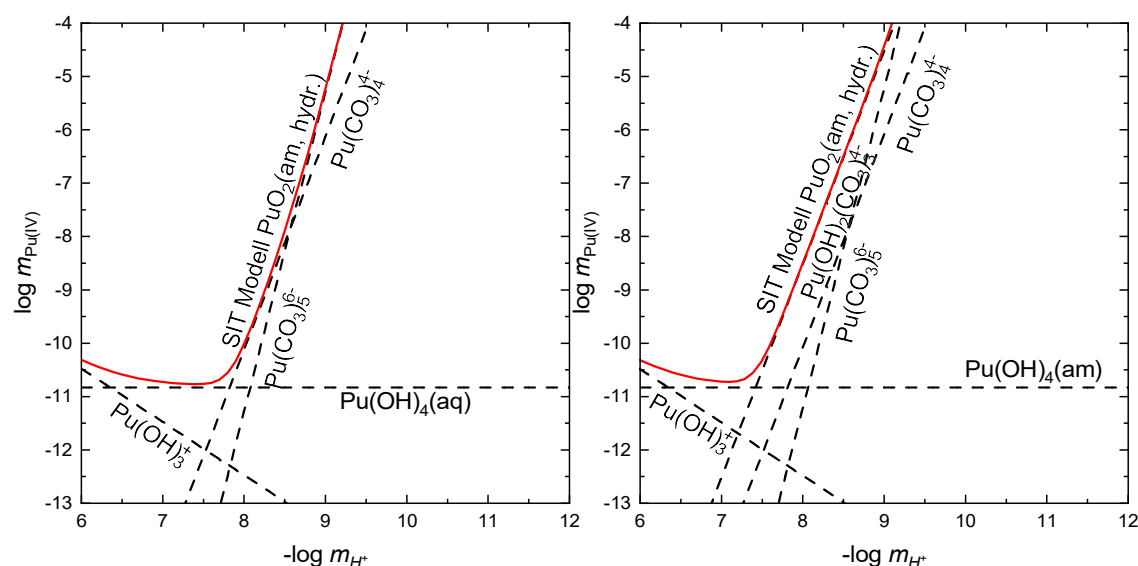


Abbildung 42: Berechnete Löslichkeitsmodelle für $\text{PuO}_2(\text{am})$ in 1,02 m NaCl und die für die Berechnung verwendeten Komplexe: Links ohne Berücksichtigung des ternären $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplexes, Rechts unter Berücksichtigung des ternären $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplexes.

Für einen zweiten Vergleich („SIT-Modell 2“) wurde SIT-Modell 1 um den ternären Komplex $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ erweitert (rechter Graph in Abbildung 42). Die Komplexbildungskonstante wurde der Dissertation von J. Schepperle^[39] entnommen.

Das Speziationsmodell gemäß „SIT-Modell 2“ zeigt, dass zwischen $\text{pH}_m \approx 6,4$ und $7,4$ die Löslichkeit von Pu(IV) nahezu pH_m -unabhängig und auf ein Gleichgewicht zwischen $\text{PuO}_2(\text{am,hydr.})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ zurückzuführen ist. Zwischen $\text{pH}_m \approx 7,4$ und $9,0$ ändert sich die wässrige Pu(IV)-Speziation. Mit steigendem pH_m steigt die Löslichkeit stark an und es dominiert der $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex.

„SIT-Modell 2“ beschreibt die experimentellen Löslichkeitsdaten von Pu(IV) in Abbildung 41 sehr gut. Dies gilt sowohl für die absolute [Pu]-Konzentration als auch für die pH_m -Abhängigkeit. Da aus „SIT-Modell 2“ hervorgeht, dass die Löslichkeit im untersuchten pH_m -Bereich auf die Dominanz des ternären $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex zurückzuführen ist, wurde im nächsten Schritt nur dessen Komplexbildungskonstante an die experimentellen Daten angepasst. Die übrigen in „SIT-Modell 2“ verwendeten Konstanten und Ionwechselwirkungskoeffizienten wurden beibehalten. Die Anpassung erfolgte mittels *FitEq1*^[1] und der Methode des kleinsten Fehlerquadrats.

Der Fit ergab eine konditionelle Komplexbildungskonstante von $\log * \beta'_{1,2,3} = 16,49$. Unter Verwendung von Gleichung (160) wurde die konditionelle Konstante in die thermodynamische Konstante unter Standardbedingungen umgerechnet, was auf $\log * \beta^{\circ}_{1,2,3} = 18,50 \pm 0,53$ führte. Die Standardabweichung wurde anhand der Streuung der experimentellen Löslichkeitsexperimente abgeschätzt und ist als 2σ angegeben. Der ermittelte Werte ist in sehr guter Übereinstimmung mit der aus der Dissertation von J. Schepperle, $\log * \beta^{\circ}_{1,2,3} = 18,45 \pm 0,37$.

$$\log * \beta^{\circ}_{1,2,3} = \log * \beta'_{1,2,3} + \log \gamma_{\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} + 2 \log \gamma_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{Pu}^{4+}} - 2 \log a_w - 3 \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (160)$$

In „SIT-Modell 3“ in Abbildung 41 wurde der durch Anpassung an die experimentellen Daten in dieser Arbeit bestimmte Wert für $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ verwendet. Die experimentelle Löslichkeit wird durch „SIT-Modell 2 und 3“ sehr gut beschrieben, was aufgrund der beiden sehr ähnlichen Komplexbildungskonstanten für $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ($\log * \beta^{\circ}_{1,2,3} = 18,50 \pm 0,53$ vs. $\log * \beta^{\circ}_{1,2,3} = 18,45 \pm 0,37$) zu erwarten ist.

3.5.3 Bestimmung des Oxidationszustands von $[\text{Pu}](\text{aq})$ in den Löslichkeitsexperimenten mittels CE-MS

Der Oxidationszustand des gelösten Pu in den Löslichkeitsexperimenten sollte mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels PMBP bestimmt werden und den erwarteten vierwertigen Oxidationszustand des Pu bestätigen. Das Vorgehen der Extraktion ist in Absatz 2.1.5.2 beschrieben. Allerdings zeigte sich eindeutig, dass $\geq 98 \%$ des Pu nicht in die organische Phase extrahiert wurden (als $\text{Pu}(\text{IV})$), sondern in der anorganischen Phase verblieben, was auf das Vorliegen von $\text{Pu}(\text{III})$ im Extraktionsexperiment schließen lässt.

Hydrochinon, welches in den Löslichkeitsexperimenten mit $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ eingesetzt wurde, dient in pH neutraler und alkalischer Lösung zur Stabilisierung der vierwertigen Oxidationsstufe des Pu, da die durch Hydrochinon erzielten Redoxbedingungen zentral im Stabilitätsfeld von $\text{Pu}(\text{IV})$ liegen, vgl. Diss Fellhauer^[103] und Tasi 2018^[27] und Abbildung 43 (entnommen aus: Tasi 2018 „Redox behavior and solubility of plutonium under alkaline, reducing conditions“^[27]). In saurer Lösung allerdings nimmt das Stabilitätsfeld von $\text{Pu}(\text{IV})$ grundsätzlich stark zu Gunsten von $\text{Pu}(\text{III})$ ab. In durch das Hydrochinon-System redoxstabilisierten sauren Lösungen ist die Bildung von $\text{Pu}(\text{III})$ aus thermodynamischer Sicht daher zu erwarten. In Abwesenheit spezifischer Redoxchemikalien führt die Ansäuerung im Zuge der Extraktion allerdings zu keiner nennenswerten Änderung der Pu Oxidationsstufenverteilung, sofern die Bestimmung (Phasentrennung) innerhalb von ca. 30 -60 min erfolgt^{[127] [128]}.

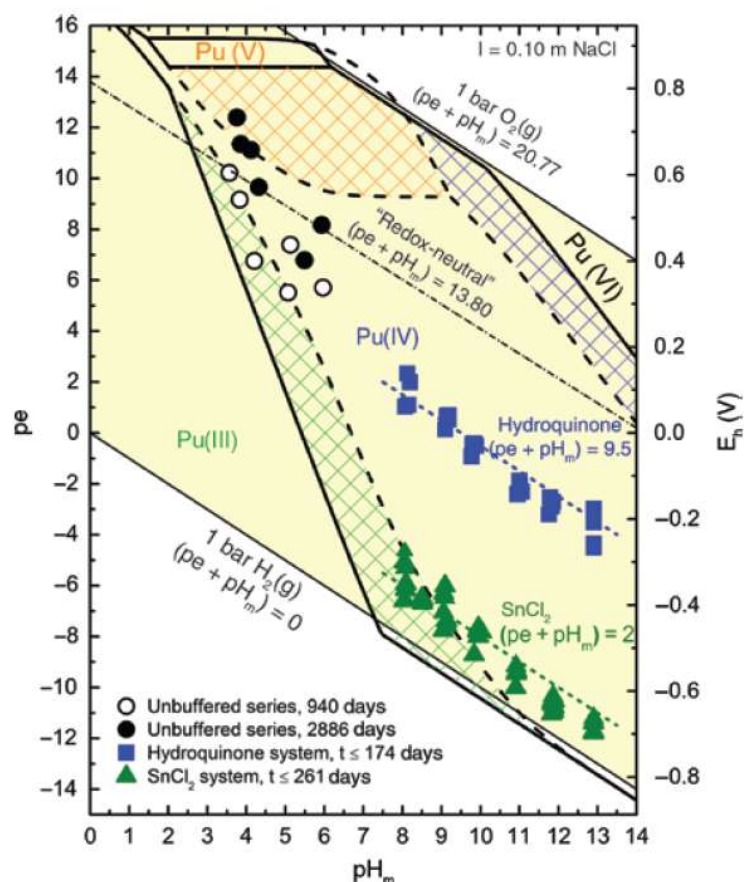


Abbildung 43: Pourbaix-Diagramm von Pu berechnet für $[Pu_{\text{tot}}] = 10^{-5} \text{ m}$ in einer NaCl-Lösung mit einer Ionenstärke $I_m = 0,10 \text{ m}$. Entnommen aus Tasi 2018 ^[27]; Copyright Tasi 2018 ^[27].

In Anwesenheit von Redoxchemikalien ist dies allerdings nicht zwingend gegeben. Hinweise hierzu ergeben sich aus den Ergebnissen des Papers „The kinetics of the oxidation of hydroquinone by Pu(VI) and by Pu(IV) in aqueous perchlorate solutions“ von Newton ^[125] in welchem die Kinetik der Reduktion von Pu(IV) in saurer Lösung in Gegenwart von Hydrochinon untersucht wurde. Es wurde gezeigt, dass die Reduktion grundsätzlich schnell hinsichtlich der Zeitdauer der Flüssig-Flüssig-Extraktion (ca. 20 min) stattfindet.

Es wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit daher die These aufgestellt, dass es sich bei der vorherrschenden Oxidationsstufe in den Löslichkeitsexperimenten sehr wohl um Pu(IV) handelt, und dieses im Zuge der Extraktion, ausgelöst durch das starke Ansäuern und die Gegenwart von Hydrochinon, in-situ zu Pu(III) reduziert wird. Um diese These zu verifizieren, wurden Untersuchungen mittels CE-MS durchgeführt.

Zunächst wurde mittels CE-MS das Pu(III) : Pu(IV)-Verhältnis für ein Löslichkeitsexperiment bestimmt. Die Parameter des Löslichkeitsexperiments waren: $pH_m \approx 8,80$, $I_m = 1,02 \text{ m}$ NaCl mit $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ \%}$ (10 mbar) und 2 mM Hydrochinon (Probe 1). Für die Messung wurden 2 μL des Löslichkeitsexperiments mit 298 μL 1 M Essigsäure (gemäß CE-MS Prozedere ist auch hier eine Ansäuerung notwendig) verdünnt und anschließend gemessen. Der resultierende pH-Wert lag bei $\approx 2,4$.

Abbildung 44 a) zeigt die entsprechende Verteilung von Pu(III) und Pu(IV) in Lösung. Das Signalmaximum bei ca. 500 s kann Pu(III) zugeordnet werden, das Signalmaximum bei ca. 600 s Pu(IV) ^[129]. In Bezug auf die Peakflächen zeigt sich ein Pu(III) : Pu(IV) Verhältnis von ca. 56 % zu 44 %.

Um zu zeigen, dass dieses Verhältnis analog zum Ergebnis der oben beschriebenen Extraktion auf eine in-situ Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III) durch Hydrochinon bei dem essigsaurem pH-Wert zurückzuführen ist, wurde ein spezifisch für die CE-MS Experimentserie angesetzte Pu(IV)-Löslichkeitsprobe (Probe 2) untersucht, der kein Hydrochinon zugesetzt worden war. Die Lösungsparameter lagen bei $\text{pH}_m \approx 9,40$, $I_m = 1,02 \text{ m NaCl}$ mit $\text{pCO}_2 = 1 \%$ (10 mbar).

Die Probenvorbereitung für die CE-MS entsprach der oben beschriebenen (resultierende pH-Wert des CE-MS-Probenaliquots $\approx 2,4$). Das Ergebnis ist in Abbildung 44 b) zu sehen. Ca. 95 % des gelösten Plutoniums liegen vierwertig vor, während Pu(III) nur in Spuren detektiert wird. Das Signal bei ca. 650 s könnte zudem auf Spuren an höherwertigen Pu-Oxidationsstufen hinweisen. Diese Ergebnisse legen nahe, dass das Auftreten von Pu(III) in Extraktions- und CE-MS-Experiment tatsächlich gemäß der aufgestellten These durch in-situ Reduktion durch Hydrochinon unter den sauren Lösungsbedingungen bedingt ist.

Zur weiteren Verifikation wurden in zwei weiteren CE-MS-Experimenten die Bedingungen der Flüssig-Flüssig-Extraktion simuliert, und zwar in Abwesenheit und in Anwesenheit von Hydrochinon.

Für das Experiment in Abwesenheit von Hydrochinon wurde ein Aliquot der überstehenden Lösung von „Probe 2“ zunächst im Verhältnis 1 : 1 mit 2 M HCl verdünnt. Anschließend wurden 4 μL dieser Lösung mit 296 μL 1 M Essigsäure verdünnt (finaler pH $\approx 1,8$) und mittel CE-MS gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 44 c) zu sehen, der dominante Oxidationszustand ist Pu(IV) ($\geq 87 \%$). Dies bestätigt das bekannte und oben erwähnte Verhalten von Pu-Lösungen in Abwesenheit von Redoxchemikalien („inert“ für die Zeitdauern von Extraktionsstudien).

Im letzten Schritt wurde die Flüssig-Flüssig-Extraktion in Anwesenheit von Hydrochinon simuliert. Dazu wurde „Probe 2“ mit Hydrochinon gespiked ($c_{\text{tot}} = 2 \text{ mM}$) und anschließend mit 2 M HCl im Verhältnis 1 : 1 verdünnt. Die resultierende Lösung wurde in 1 M Essigsäure verdünnt (4 μL Probelösung mit 296 μL Essigsäure) und gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 44 d) dargestellt und zeigt die Dominanz von Pu(III) ($\geq 71 \%$).

Somit wurde die aufgestellte These bestätigt, dass die beobachtete Detektion von Pu(III) nicht dem vorherrschenden Pu-Oxidationszustand in den Löslichkeitsexperimenten entspricht (dieser ist Pu(IV)), sondern auf die in-situ Reduktion des Pu(IV) zu Pu(III) durch Hydrochinon durch die Verschiebung des pH-Wertes in den sauren Bereich zurückzuführen ist.

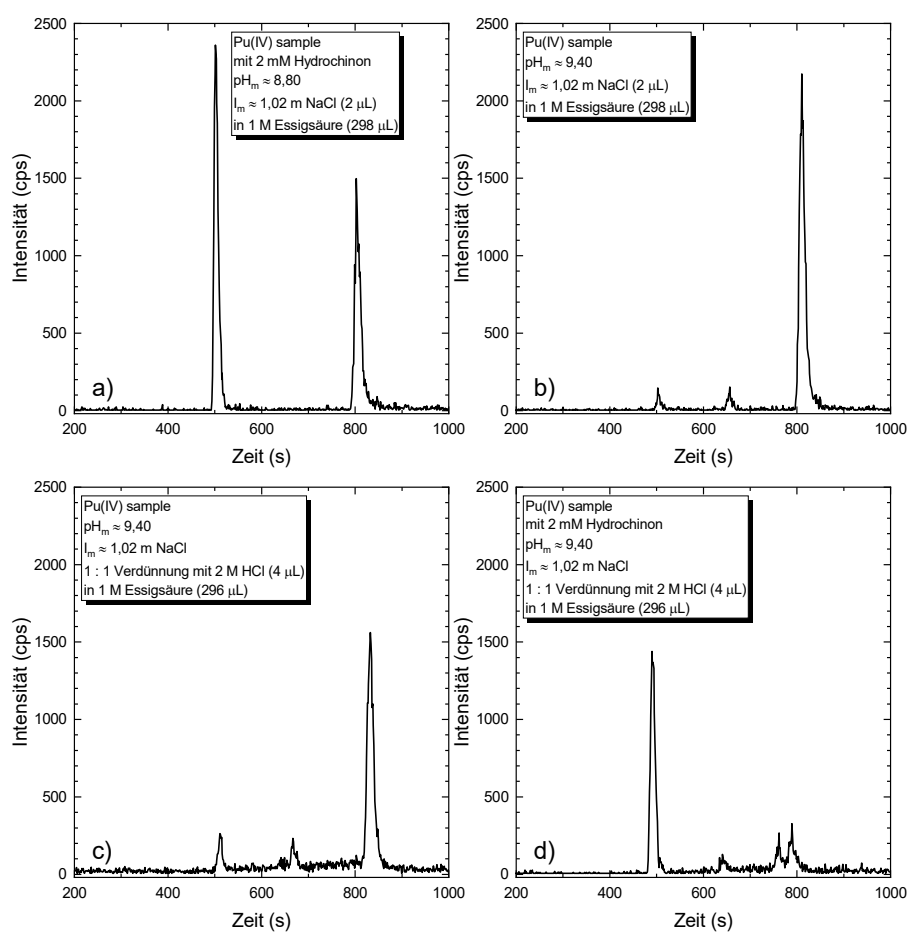


Abbildung 44: Experimentell bestimmte Pu(III) : Pu(IV) Verteilungen in Löslichkeitsexperimenten in 1,02 m NaCl mit $p_{\text{CO}_2} = 1 \%$, mit und ohne Hydrochinon als Redoxstabilisator, bei niedrigen und leicht alkalischen pH_m -Bedingungen.

3.5.4 Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Löslichkeitsverhalten von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in carbonathaltiger NaCl-Lösung mit $I_m = 1,02$ untersucht. Die Löslichkeitsexperimente fanden in einer Handschuhbox mit einer Atmosphäre aus 99 % Ar und 1 % CO_2 statt.

Das SIT-Modell der NEA-TDB, das auf $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ als löslichkeitsbestimmender Festphase beruht und den Komplexen $\text{An}(\text{OH})_n^{4-n}$ mit $n = 1-4$ und $\text{An}(\text{CO}_3)_m^{4-2m}$ mit $m = 4,5$, beschreibt die experimentellen Daten nicht zufriedenstellend. Durch Erweiterung des SIT-Modells um die von J. Schepperle beschriebene Komplexbildungskonstante für $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ [39] werden die experimentellen Löslichkeitsdaten nahezu vollständig beschrieben. Aus dem SIT-Modell geht hervor, dass im pH_m -Bereich von $\approx 7,5$ bis $9,0$ der ternäre Pu(IV)-Hydroxo-Carbonat-Komplex mit einer Steigung von $m = +4$ die Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ dominiert.

Unter Verwendung von FitEq1 [1] wurde das erweiterte SIT-Modell an die experimentellen Pu(IV)-Löslichkeitsdaten angepasst und eine leicht modifizierte konditionelle Komplexbildungskonstante abgeleitet. Aus dieser wurde die thermodynamische Komplexbildungskonstante $\log {}^*\beta^\circ_{1,2,3} = 18,50 \pm 0,53$ für $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ unter Verwendung des SIT-Aktivitätsmodells berechnet. Dieser Wert entspricht ist nahezu identisch mit dem von J. Schepperle abgeleiteten Wert, $\log {}^*\beta^\circ_{1,2,3} = 18,45 \pm 0,37$.

Zusätzlich wurde mittels Extraktions- und CE-MS-Experimenten eine wichtige Fragestellung bei der Pu-Oxidationsstufenbestimmung in Gegenwart von Redoxchemikalien adressiert.

3.6 Vergleich der Löslichkeiten und Stabilitäten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in NaCl dominierten Lösungen in Abhängigkeit von Ionenstärke und Carbonatkonzentration

Zur Einordnung der erzielten Ergebnisse hinsichtlich des carbonatfreien Systems, welches in der Einleitung (Kapitel 1.4, Abbildung 1) vorgestellt wurde, werden in diesem Kapitel berechnete molale Löslichkeiten für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen ($I_m = 0,10, 1,02$ und $3,20$ m) mit $[C_{\text{tot}}] = 2$ mM (Grenzfall geschlossenes System) bzw. $p_{\text{CO}_2} = 0,01$ bar (Grenzfall offenes System) verglichen. Für die Berechnung der SIT-Modelle wurden die thermodynamischen Konstanten und Ionwechselwirkungskoeffizienten aus Literatur (vgl. Tabelle 1 und Tabelle 2) sowie die in dieser Arbeit für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ und $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ neu abgeleiteten Löslichkeitsprodukte verwendet.

Abbildung 45 zeigt die berechneten Löslichkeiten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in $0,10$ m NaCl.

Für das System mit $[C_{\text{tot}}] = 2$ mM ist die Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ ab $\text{pH}_m \approx 8,0$ geringer als die von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$. Ursächlich hierfür ist die Kombination aus konstantem (limitiertem) $[C_{\text{tot}}]$ -Gehalt, der zu einer zunehmenden Relevanz der Hydrolysereaktionen bei zunehmendem pH-Wert führt, und, damit gekoppelt, der Hydroxidgehalt in den Festphasen, der in $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ am größten ist.

Im offenen System ist $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ über den betrachteten pH_m -Bereich stabiler als $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$. Ursache hierfür ist die kontinuierliche Zunahme (Anreicherung) des CO_2 -Gehalts in den Proben mit steigendem pH_m -Wert, sodass sowohl Hydrolyse- als auch Carbonatgleichgewichte gestärkt werden, und zwar in der Summe gleichstark für beide Phasen.

Die Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ist in beiden Systemen über den betrachteten pH_m -Bereich am geringsten. es handelt sich um die thermodynamisch stabile Pu(III)-Festphase (siehe Pourbaix-Diagramme mit $[Pu_{\text{tot}}] = 2$ mM in Abbildung 45). In den Pourbaix-Diagrammen mit $[Pu_{\text{tot}}] = 2$ mM kommt es im Vergleich zum carbonatfreien System (Gleichgewicht zwischen $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ und $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$; jeweils die schwarz gestrichelte Linie) zu einer Verschiebung der Pu(III)-Pu(IV)-Redoxgrenzlinie (schwarz durchgezogene Linie) zu positiveren pe-Werten. D.h. bedingt durch die Berücksichtigung von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in den Modellrechnungen wird die gesamte Pu(III)-Redoxstufe für carbonathaltige wässrige Lösungen signifikant stabilisiert, und liegt jetzt in pe-pH Bereichen, wie sie typischerweise durch Eisen bzw. Fe(II)- und gemischtvalente Fe(II)/Fe(III)-haltige Mineralphasen definiert werden.

Die beiden unteren Pourbaix-Diagramme in Abbildung 41 zeigen die Stabilitätsbereiche der gelösten Pu(III)- und Pu(IV) Spezies als Funktion von pe und pH_m . Im Vergleich zum carbonatfreien System (vgl. Abbildung 1 in Kapitel 1.4) spielen Carbonatkomplexe des Pu(III) eine wesentliche Rolle. Im Falle von Pu(IV) dominieren bei $[C_{\text{tot}}] = 2$ mM der dritte und vierte

Pu(IV)-Hydrolysekomplex, während für $p_{\text{CO}_2} = 0,01$ bar ab $\text{pH}_m \approx 8,25$ auch der gemischte Komplex $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ein Stabilitätsfeld aufweist.

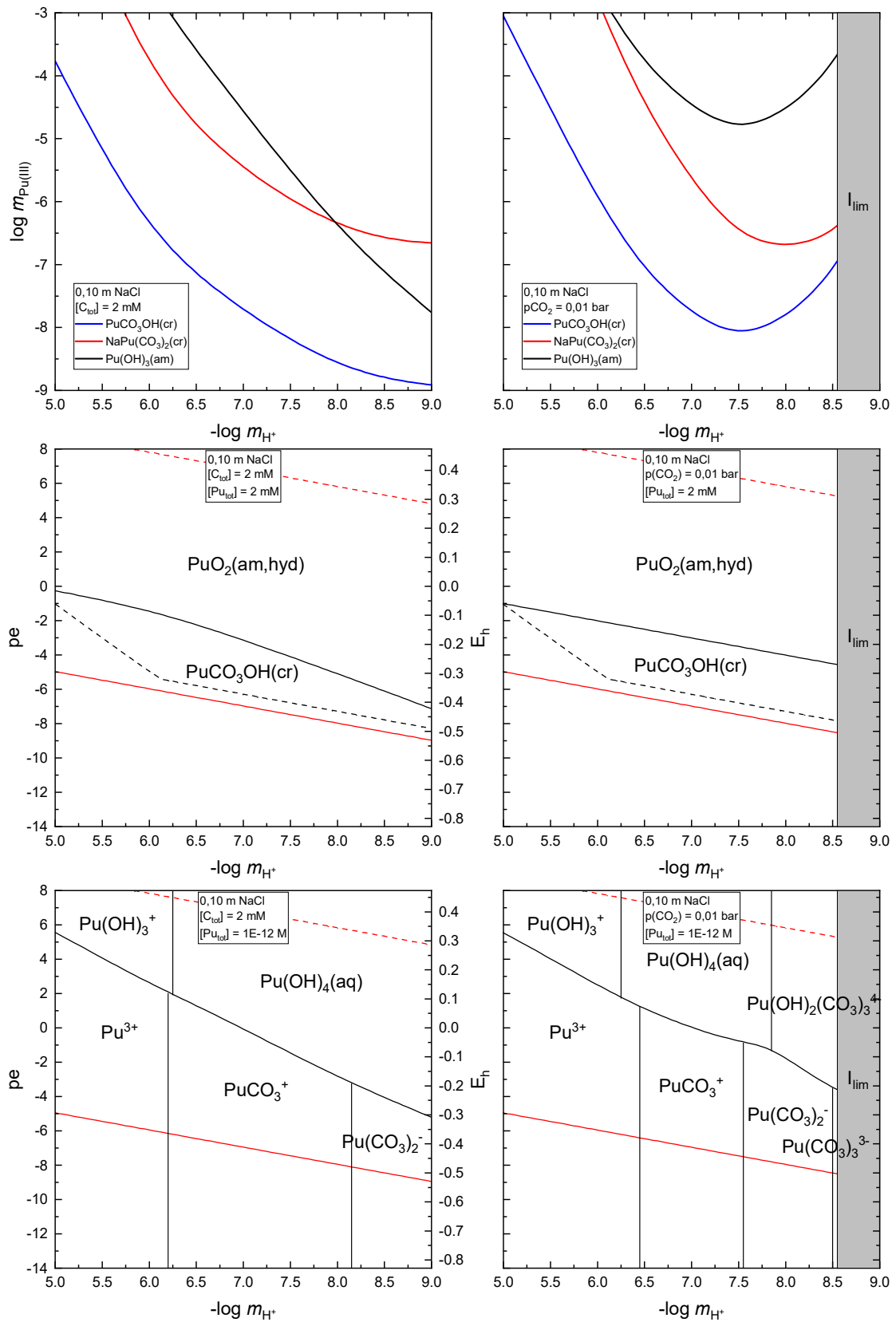


Abbildung 45: Berechnete molale Löslichkeiten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 0,10 m NaCl mit $[\text{C}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ bzw. $p_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ bar}$ sowie die zugehörigen Pourbaix-Diagramme mit $[\text{Pu}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ und $1\text{E-}12 \text{ M}$.

In 1,02 m NaCl-Lösungen mit $[C_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ ist die Löslichkeit von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ am geringsten (analog zum System mit 0,10 m NaCl), d.h. thermodynamisch am stabilsten. Ein Vergleich der beiden metastabilen Phasen zeigt, dass die Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ ab $\text{pH}_m \approx 8,6$ geringer ist als die von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$.

Im System mit $p_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ bar}$ sind die Carbonatfestphasen schwer löslicher als das $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$. Bis zu einem $\text{pH}_m \approx 8,3$ ist $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ die schwerlöslichste Festphase bei steigendem pH_m $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$. Dies führt zu einer leichten Änderung in der pH_m -Abhängigkeit der Pu(III)-Gesamtlöslichkeit bzw. der Pu(III)-Pu(IV)-Stabilitätslinie.

Bzgl. der wässrigen Pu-Speziation ist im Vergleich zum 0,10 m System der auffälligste Befund, dass die hochgeladenen Komplexe, $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ bzw. $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ in 1,02 m NaCl eine ausgeprägtere Stabilisierung erhalten. Für Pu(III) dominiert der $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ -Komplex bereits ab $\text{pH}_m \approx 8,10$ (in 0,10 m NaCl ab $\text{pH}_m \approx 8,50$) und der $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex für Pu(IV) ab $\text{pH}_m \approx 7,45$ (in 0,10 m NaCl ab $\text{pH}_m \approx 7,85$).

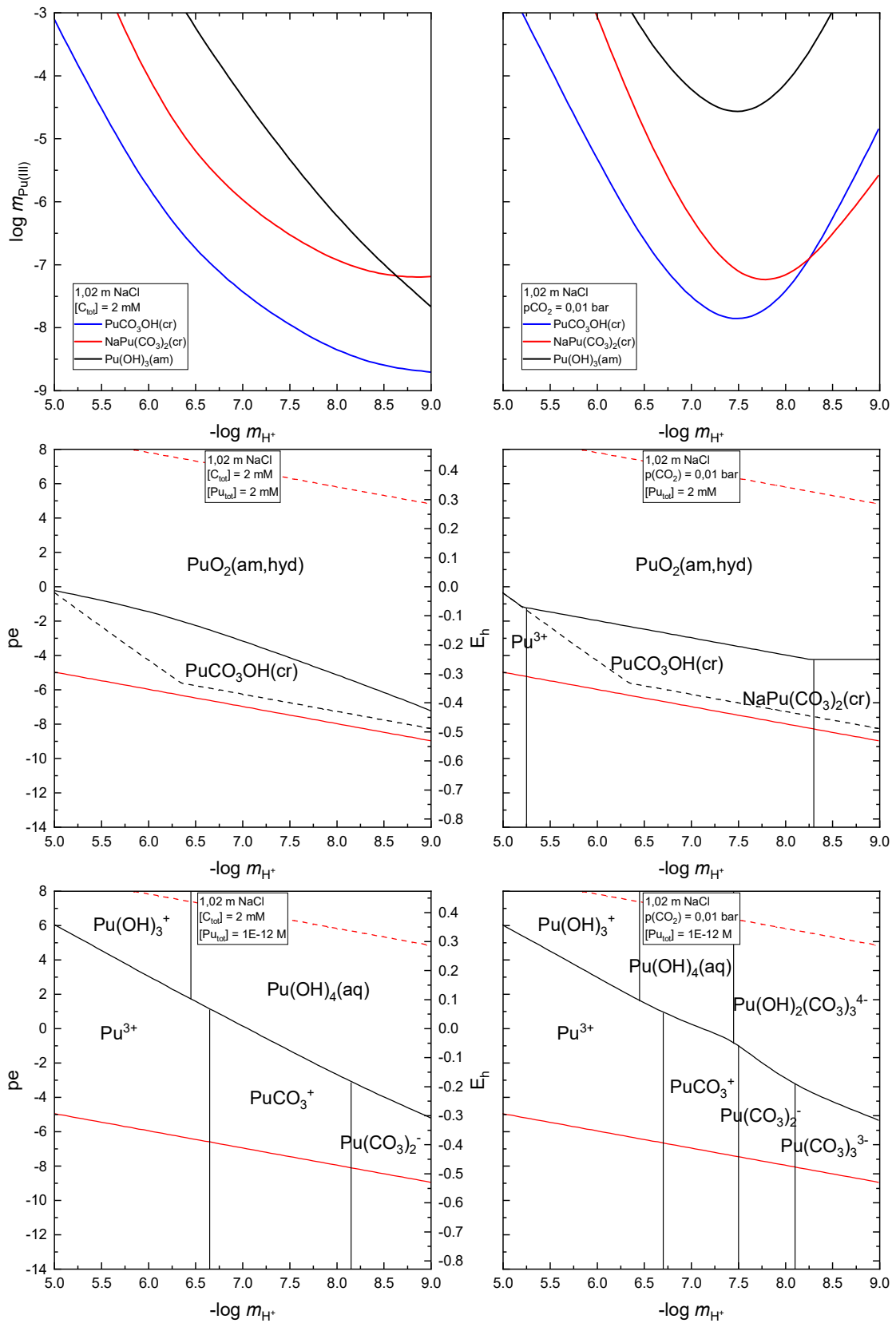


Abbildung 46: Berechnete molale Löslichkeiten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 1,02 m NaCl mit $[\text{C}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ bzw. $p_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ bar}$ sowie die zugehörigen Pourbaix-Diagramme mit $[\text{Pu}_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ und $1\text{E-}12 \text{ M}$.

Im geschlossenen System (Abbildung 47 oberer linker Graph) ist $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ebenfalls die stabilste Pu(III)-Festphase. Bei den metastabilen Phasen ist $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ bis ca. $\text{pH}_\text{m} \approx 9$ stabiler als $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$, anschließend verhält es sich invers (Begründung analog zum System in 0,10 m NaCl).

Im offenen System sind unter den gegebenen Bedingungen weiterhin die Carbonatfestphasen signifikant stabiler als $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$. Allerdings löst $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ bereits ab $\text{pH}_\text{m} \approx 8,15$ als löslichkeitsdefinierende Festphase für Pu(III) ab.

Für die wässrige Speziation von Pu(III) ist in beiden Systemen der PuOH^{2+} -Komplex neben den Pu(III)-Carbonatkomplexen für einen gewissen pH_m -Bereich dominant. Im Falle von Pu(IV) im offenen System beginnt die Dominanz des $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^4$ -Komplex bereits ab $\text{pH}_\text{m} \approx 7,4$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den geschlossenen Systemen über dem betrachteten pH_m -Bereich stets $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ die stabilste bzw. am geringsten lösliche Pu(III)-Festphase ist. Im offenen System sind die Carbonatfestphasen stets stabiler als $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$. Mit steigender Ionenstärke gewinnt das ternäre $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ zunehmend an Bedeutung als löslichkeitsbestimmende Pu(III)-Festphase.

Im geschlossenen System dominiert der $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^4$ -Komplex die wässrige Speziation von Pu(IV) erst bei hohen Ionenstärken ab pH_m -Werten $> 8,5$, während er in den offenen Systemen für alle betrachteten Ionenstärken bereits in weniger alkalischen Lösungen dominiert. Sein Stabilitätsfeld erhöht sich zudem mit steigender Ionenstärke.

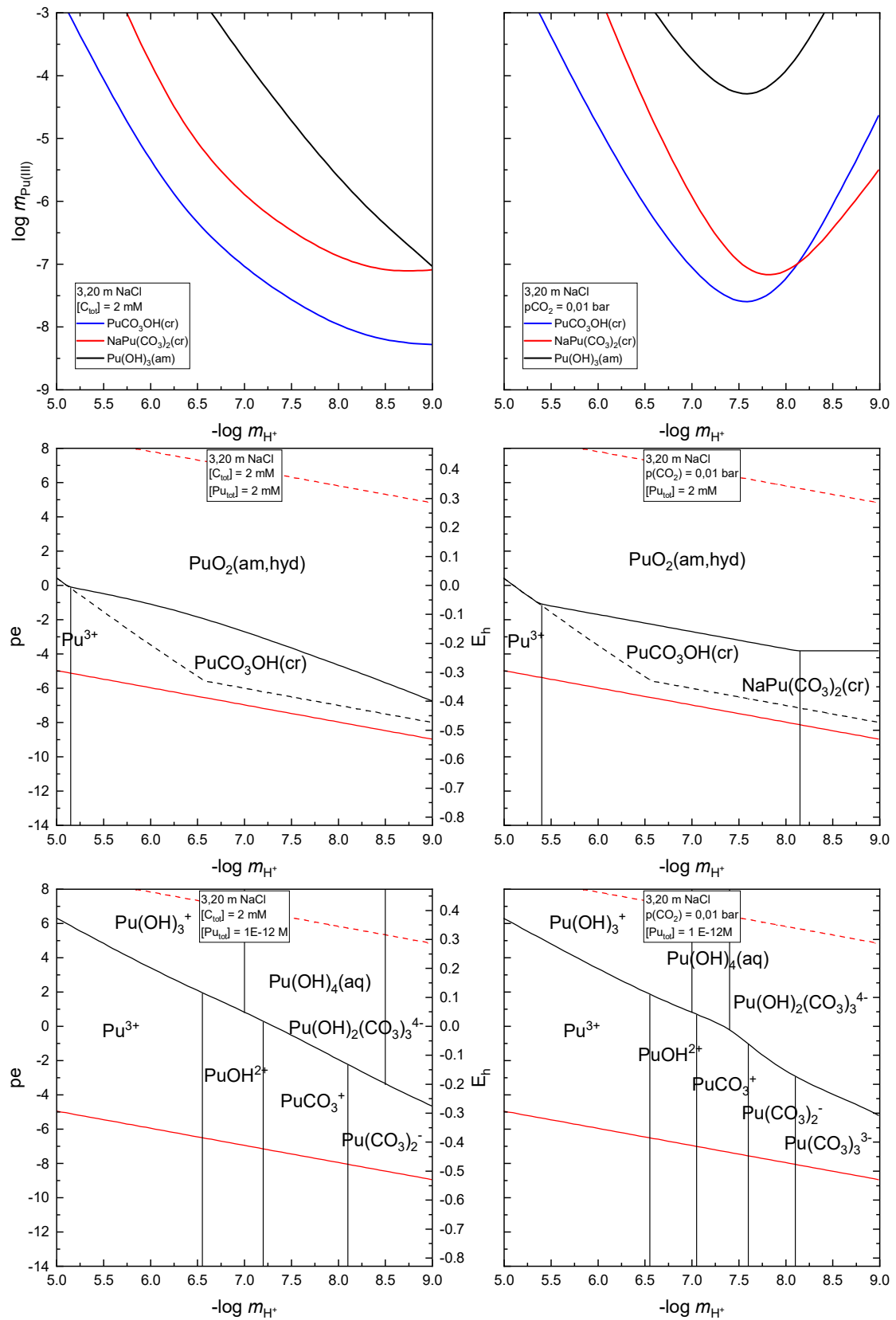


Abbildung 47: Berechnete molale Löslichkeiten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in 3,20 m NaCl mit $[C_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ bzw. $p_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ bar}$ sowie die zugehörigen Pourbaix-Diagramme mit $[Pu_{\text{tot}}] = 2 \text{ mM}$ und 1 E-12 M .

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden erstmalig $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)(\text{cr})$ und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ bei Raumtemperatur ($T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) durch das Equilibrieren von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ in Na^+ - bzw. K^+ - HCO_3^- - CO_3^{2-} - Cl^- -haltigen Lösungen (bei $\text{pH} \approx 8$) synthetisiert.

In den erhaltenen Festphasen konnte mittels Vis-NIR-Absorptionsspektrometrie, und Pu L3-XANES (INE-Beamline der *KIT Light Source* des *Karlsruhe Research Accelerator (KARA)*) die Pu-Oxidationsstufe von III belegt werden. Mittels Röntgen-Pulver-XRD, REM-EDX-Untersuchungen Pu L3-EXAFS wurden Strukturparameter abgeleitet.

Im Anschluss wurde das Löslichkeitsverhalten von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$, $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ und $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ systematisch in carbonathaltigen Lösungen untersucht. Die Experimentserien unterschieden sich in der Ionenstärke und die einzelnen Löslichkeitsexperimente im pH_m -Wert. Die experimentellen Löslichkeitsdaten wurden zunächst mit einem berechneten SIT-Modell verglichen, das auf den thermodynamischen Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten von Am(III)/Cm(III) der NEA-TDB 2020^[10] basiert. Diese SIT-Modelle wurden anschließend an die experimentellen Löslichkeitsdaten von Plutonium angepasst und die konditionelle Löslichkeitskonstante der jeweiligen Festphase abgeleitet und daraus die thermodynamische Löslichkeitskonstante.

Für die Untersuchungen in NaCl ergab sich für $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ eine thermodynamische Löslichkeitskonstante mit $\log {}^*\text{K}^\circ_{\text{s},0} = -8,86 \pm 0,31$ ($\log \text{K}^\circ_{\text{s},0} = -22,86 \pm 0,31$). Für die Untersuchungen in KCl ergab sich $\log {}^*\text{K}^\circ_{\text{s},0} = -8,64 \pm 0,10$ ($\log \text{K}^\circ_{\text{s},0} = -22,64 \pm 0,10$). Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit der von Neck et al. beschriebenen thermodynamischen Löslichkeitskonstante $\log \text{K}^\circ_{\text{s},0} = 22,7 \pm 0,4$ für das analoge $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ^[43].

Aus den experimentellen Löslichkeitsdaten ergab sich für $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ eine thermodynamische Löslichkeitskonstante von $\log \text{K}^\circ_{\text{s},0} = -20,90 \pm 0,18$. Diese weicht nur um 0,1 Größenordnungen von derjenigen für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ aus der NEA-TDB 2020^[10] ab.

Für die Ableitung der thermodynamischen Löslichkeitskonstante von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ wurde nur die konditionelle Löslichkeitskonstante der Serie in 0,10 m KCl verwendet (bei den Experimenten in 1,57 m KCl besteht der Verdacht, dass sich das initial zugegebene $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in das thermodynamisch stabilere $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ umgewandelt haben könnte). Für $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ wurde eine thermodynamische Löslichkeitskonstante mit $\log \text{K}^\circ_{\text{s},0} = -21,74 \pm 0,67$ abgeleitet.

Zusätzlich wurde das Löslichkeitsverhalten von vierwertigem $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in einer carbonathaltigen NaCl-Lösung der Ionenstärke $I_\text{m} = 1,02 \text{ m}$ mittels Löslichkeitsexperimenten aus der Untersättigung untersucht. Das Löslichkeitsverhalten von vierwertigem $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in einer carbonathaltigen NaCl-Lösung ließ sich sehr gut durch ein SIT-Modell beschreiben, wobei insbesondere die von J. Schepperle^[39] publizierte Komplexbildungskonstante für den $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex zu einer deutliche Verbesserung der Passfähigkeit von berechneten und gemessenen Daten führte. Das SIT-Modell wurde weiter an die experimentellen Löslichkeitsdaten angepasst. Die damit für $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ abgeleitete thermodynamische

Komplexbildungskonstante von $\log {}^*\beta_{1,2,3}^\circ = 18,50 \pm 53$ liegt in sehr guter Übereinstimmung mit der von J. Schepperle publizierten ($\log {}^*\beta_{1,2,3}^\circ = 18,45 \pm 0,37$).

Vergleichende Modellrechnungen zur Löslichkeit von Pu(III) in carbonathaltigen NaCl-Lösungen der Ionenstärke $I_m = 0,10, 1,02$ und $3,20$ m und $[C_{\text{tot}}] = 2$ mM bzw. $p_{\text{CO}_2} = 0,01$ bar wurden einerseits auf Basis der Daten der NEA-TDB (keine Pu(III)-Carbonatphasen) und andererseits unter Verwendung der neuen im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Konstanten durchgeführt. Sie zeigen, dass $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in den betrachteten carbonathaltigen Lösungen deutlich stabiler ist als die binäre Hydroxidphase $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ was zu einer signifikanten Verschiebung der Pu(III)/Pu(IV)-Redoxgrenzlinie zu positiveren pe-Werte hinführt. Für NaCl-Lösungen mit $I_m = 1,02$ und $3,20$ m und $p_{\text{CO}_2} = 0,01$ bar zeigt sich zudem, dass $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ ab einem $\text{pH}_m \approx 8,30$ bzw. $8,15$ durch $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ als löslichkeitsbestimmende Festphase für Pu(III) abgelöst wird.

Die spontane Bildung von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ und $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ aus initialem $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ sowie ihre um teilweise mehr als 3 Größenordnungen geringere Löslichkeit unterstreichen ihre hohe Relevanz als löslichkeitskontrollierende Pu(III)-Festphasen in carbonathaltigen Lösungen. $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ ist unter diesen Bedingungen lediglich metastabil. Dies führt zu einer Verschiebung der Pu(III)-Pu(IV)-Redoxgrenzlinie zu positiveren pe-Werten und macht beide Festphasen relevant bei der Ableitung von Pu-Quelltermen bzw. -Konzentrationen bei geochemischen Sicherheitsbetrachtungen von HLW-Endlager.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern wichtige Erkenntnisse zur Löslichkeit, Speziation und Festphasenbildung von Pu(III) und Pu(IV) in carbonathaltigen Lösungen, sowohl in Bezug auf die Endlagersicherheit als auch Grundlagenforschung.

5 Literaturverzeichnis

- [1] A. L. Herberlin, J. C. Westall, *FITEQL: a computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data (Version 4)*, **1999**, Department of Chemistry, Oregon State University
- [2] H. Geckeis, K. J. Röhlrig, K. Mengel, Endlagerung radioaktiver Abfälle: Chemie im Endlagersystem, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46*, 282-293.
- [3] G. R. Choppin, Actinide speciation in the environment, *Radiochimica Acta* **2003**, *91*, 645-650.
- [4] R. J. Silva, H. Nitsche, Actinide Environmental Chemistry, *Radiochimica Acta* **1995**, *70*, 377-396.
- [5] M. Altmaier, X. Gaona, T. Fanghänel, Recent Advances in Aqueous Actinide Chemistry and Thermodynamics, *Chemical reviews* **2013**, *113*, 901-943.
- [6] H. Wanner, Solubility data in radioactive waste disposal, *Pure and applied chemistry* **2007**, *79*, 875-882.
- [7] V. Metz, H. Geckeis, E. González-Robles, A. Loida, C. Bube, B. Kienzler, Radionuclide behaviour in the near-field of a geological repository for spent nuclear fuel, *Radiochimica Acta* **2012**, *100*, 699-713.
- [8] P. Wersin, K. Spahiu, J. Bruno, Kinetic modelling of bentonite-canister interaction. Long-term predictions of copper canister corrosion under oxic and anoxic conditions, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (Sweden), **1994**.
- [9] P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie*, John Wiley & Sons, New Jersey (USA), **2013**.
- [10] I. Grenthe, X. Gaona, L. Rao, A. Plyasunov, W. Runde, B. Grambow, R. Konings, A. Smith, E. Moore, Second Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, OECD Nuclear Energy Agency (NEA), **2020**.
- [11] M. Altmaier, H. Geckeis, Plutonium and Actinide Chemistry in Saline Solutions, *Actinide Research Quarterly, published by Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA* **2011**.
- [12] N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz, L. R. Morss, in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* (Eds.: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger), Springer, Dordrecht, **2006**, pp. 1753-1835.
- [13] K. Maher, J. R. Bargar, G. E. Brown Jr, Environmental Speciation of Actinides, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 3510-3532.
- [14] W. W. Schulz, Chemistry of americium, Atlantic Richfield Hanford Co., Richland, WA (United States), **1976**.
- [15] R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, *Journal of the American Chemical society* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [16] T. Fanghänel, V. Neck, Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxides/hydroxides, *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*, 1895-1907.
- [17] G. R. Choppin, Solution chemistry of the actinides, *Radiochimica acta* **1983**, *32*, 43-54.
- [18] C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, **1976**.
- [19] B. Allard, S. Banwart, J. Bruno, J. Ephraim, R. Grauer, I. Grenthe, J. Hadermann, W. Hummel, A. Jakob, T. Karapiperis, A. Plyasunov, I. Puigdomenech, J. Rard, S. Saxena, K. Spahiu, *Modelling in aquatic chemistry*, Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development, Issy-les-Moulineaux, France, **1997**.
- [20] U. Berner, Solubility of Radionuclides in a Concrete Environment for Provisional Safety Analyses for SGT-E2, Paul Scherrer Institute (PSI), **2014**.

- [21] U. Berner, Solubility of Radionuclides in a Bentonite Environment for Provisional Safety Analyses for SGT-E2, Paul Scherrer Institute (PSI), **2014**.
- [22] H. Geckeis, M. Zavarin, B. Salbu, O. C. Lind, L. Skipperud, in *Plutonium Handbook 2nd edition* (Eds.: D. L. Clark, D. A. Geeson, R. J. Hanrahan), American Nuclear Society, Washington, DC (USA), **2019**.
- [23] D. Rai, M. Yui, A. Kitamura, B. Grambow, Thermodynamic approach for predicting actinide and rare earth concentrations in leachates from radioactive waste glasses, *Journal of solution chemistry* **2011**, *40*, 1473-1504.
- [24] V. Neck, M. Altmaier, T. Rabung, J. Lützenkirchen, T. Fanghänel, Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂, and CaCl₂ solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes, *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81*, 1555-1568.
- [25] H. Capdevila, P. Vitorge, E. Giffaut, L. Delmau, Spectrophotometric study of the dissociation of the Pu(IV) carbonate limiting complex, *Radiochimica Acta* **1996**, *74*, 93-98.
- [26] G. Choppin, Actinide speciation in the environment, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2007**, *273*, 695-703.
- [27] A. Tasi, X. Gaona, D. Fellhauer, M. Böttle, J. Rothe, K. Dardenne, D. Schild, M. Grivé, E. Colàs, J. Bruno, K. Källström, M. Altmaier, H. Geckeis, Redox behavior and solubility of plutonium under alkaline, reducing conditions, *Radiochimica Acta* **2018**, *106*, 259-279.
- [28] M. Altmaier, V. Neck, J. Lützenkirchen, T. Fanghänel, Solubility of plutonium in MgCl₂ and CaCl₂ solutions in contact with metallic iron, *Radiochimica Acta* **2009**, *97*, 187-192.
- [29] A. R. Felmy, D. Rai, J. A. Schramke, J. L. Ryan, The solubility of plutonium hydroxide in dilute solution and in high-ionic-strength chloride brines, *Radiochimica Acta* **1989**, *48*, 29-36.
- [30] H. Nilsson, Chalmers University of Technology (Göteborg, Sweden), **2004**.
- [31] H.-R. Cho, Y.-S. Youn, E. C. Jung, W. Cha, Hydrolysis of trivalent plutonium and solubility of Pu(OH)₃ (am) under electrolytic reducing conditions, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 19449-19457.
- [32] K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, H. Moriyama, Solubility product of plutonium hydrous oxide, *J. Nucl. Fuel Cycle Environ* **2001**, *7*, 17-23.
- [33] K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, H. Moriyama, Solubility product of plutonium hydrous oxide and its ionic strength dependence, *Radiochimica Acta* **2002**, *90*, 857-861.
- [34] M. Altmaier, V. Neck, T. Fanghänel, Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl₂ solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes, *Radiochimica Acta* **2008**, *96*, 541-550.
- [35] D. Rai, Y. A. Gorby, J. K. Fredrickson, D. A. Moore, M. Yui, Reductive dissolution of PuO₂(am): The effect of Fe (II) and hydroquinone, *Journal of solution chemistry* **2002**, *31*, 433-453.
- [36] D. Rai, N. J. Hess, A. R. Felmy, D. A. Moore, M. Yui, P. Vitorge, A thermodynamic model for the solubility of PuO₂(am) in the aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system, *Radiochimica Acta* **1999**, *86*, 89-100.
- [37] T. Kobayashi, D. Fellhauer, T. Sasaki, Solubility of PuO₂(am,hyd) and the Formation of Pu(IV) Carbonate Complexes in Carbonate Solutions Containing 0.1–5.0 mol·dm⁻³ NaNO₃, *Journal of Solution Chemistry* **2021**, *50*, 443-457.
- [38] J. I. Kim, C. Lierse, F. Baumgartner, in *Plutonium Chemistry, Vol. 216* (Eds.: W. T. Carnall, G. R. Choppin), ACS Publications, **1983**.
- [39] J. Schepperle, Dissertation thesis, Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe), **2020**.

- [40] M. L. Salutsky, L. L. Quill, The Rare Earth Metals and their Compounds. XII. Carbonates of Lanthanum, Neodymium and Samarium, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 3306-3307.
- [41] R. L. N. Sastry, S. R. Yoganarasimhan, P. N. Mehrotra, C. N. R. Rao, Preparation, characterization and thermal decomposition of praseodymium, terbium and neodymium carbonates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1966**, 28, 1165-1177.
- [42] W. Runde, G. Meinrath, J. I. Kim, A Study of Solid-Liquid Phase Equilibria of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Carbonate Systems, *Radiochimica Acta* **1992**, 58, 93-100.
- [43] V. Neck, T. Fanghänel, J. I. Kim, Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, **1998**.
- [44] J.-I. Kim, The chemical behavior of transuranium elements and barrier functions in natural aquifer systems, *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **1992**, 294, 3.
- [45] W. Runde, The Chemical Interactions of Actinides in the Environment, Los Alamos National Laboratory, **2000**.
- [46] C. F. Baes Jr, R. Mesmer, Thermodynamics of cation hydrolysis, *American Journal of Science* **1981**, 281.
- [47] R. Silva, Thermodynamic Properties of Chemical Species in Nuclear Waste. Topical Report. The Solubilities of Crystalline Neodymium and Americium Trihydroxides, Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), **1982**.
- [48] G. Nair, K. Chander, J. Joshi, Hydrolysis Constants of Plutonium(III) and Americium(III), *Radiochimica Acta* **1982**, 30, 37-40.
- [49] R. Lundqvist, Hydrophilic complexes of the actinides. 1. Carbonates of trivalent americium and europium, *Acta Chem. Scand., Ser. A;(Denmark)* **1982**, 36.
- [50] N. Edelstein, J. Bucher, R. Silva, H. Nitsche, Thermodynamic properties of chemical species in nuclear waste, Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), **1983**.
- [51] M. S. CACECI, G. R. CHOPPIN, The Determination of the first hydrolysis constant of Eu(III) and Am(III), *Radiochimica Acta* **1983**, 33, 101-104.
- [52] J. Fuger, Thermodynamic properties of actinide aqueous species relevant to geochemical problems, *Radiochimica acta* **1992**, 58, 81-92.
- [53] H. Wimmer, R. Klenze, J. Kim, A study of hydrolysis reaction of curium (III) by time resolved laser fluorescence spectroscopy, *Radiochimica Acta* **1992**, 56, 79-84.
- [54] J. Kim, S. Stadler, *Chemisches Verhalten von Americium in natürlichen wässrigen Lösungen: Hydrolyse, Radiolyse unter Redox-Reaktionen*, Technische Universität München. Institut für Radiochemie., **1988**.
- [55] T. Fanghänel, J. Kim, P. Paviet, R. Klenze, W. Hauser, Thermodynamics of radioactive trace elements in concentrated electrolyte solutions: hydrolysis of Cm³⁺ in NaCl-solutions, *Radiochimica Acta* **1994**, 66, 81-88.
- [56] W. Runde, J. Kim, Chemical behaviour of trivalent and pentavalent americium in saline NaCl-solutions. Studies of transferability of laboratory data to natural conditions., Technische Universität München, **1994**.
- [57] V. Neck, J. Kim, Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochimica Acta* **2001**, 89, 1-16.

- [58] V. Neck, M. Altmaier, T. Fanghänel, Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 959-977.
- [59] R. Knopp, V. Neck, J. I. Kim, Solubility, Hydrolysis and Colloid Formation of Plutonium(IV), *Radiochimica Acta* **1999**, *86*, 101-108.
- [60] V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, T. Fanghänel, J.-I. Kim, Solubility of crystalline thorium dioxide, *Radiochimica Acta* **2003**, *91*, 253-262.
- [61] H. Metivier, R. Guillaumont, Hydrolyse du plutonium tetravalent, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **1972**, *10*, 27.
- [62] T. Fanghänel, T. Könnicke, H. Weger, P. Paviet-Hartmann, V. Neck, J. I. Kim, Thermodynamics of Cm(III) in Concentrated Salt Solutions: Carbonate Complexation in NaCl Solution at 25°C, *Journal of Solution Chemistry* **1999**, *28*, 447-462.
- [63] T. Fanghänel, T. Könnicke, V. Neck, P. Paviet-Hartmann, E. Steinle, J. Kim, Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl), *Radiochimica Acta* **1998**, *82*, 47-54.
- [64] J. Kim, R. Klenze, H. Wimmer, W. Runde, W. Hauser, A study of the carbonate complexation of Cm^{III} and Eu^{III} by time-resolved laser fluorescence spectroscopy, *Journal of alloys and compounds* **1994**, *213*, 333-340.
- [65] R. Silva, G. Bidoglio, M. Rand, P. Robouch, H. Wanner, I. Puigdomenech, Chemical Thermodynamics of Americium OECD, OECD Nuclear Energy Agency (NEA), **1995**.
- [66] T. Fanghänel, H. Weger, G. Schubert, J. Kim, Bicarbonate complexes of trivalent actinides-stable or unstable?, *Radiochimica Acta* **1998**, *82*, 55-58.
- [67] E. Östholms, J. Bruno, I. Grenthe, On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1994**, *58*, 613-623.
- [68] M. Altmaier, V. Neck, R. Müller, T. Fanghänel, Solubility of ThO₂ · xH₂O (am) in carbonate solution and the formation of ternary Th (IV) hydroxide-carbonate complexes, *Radiochimica Acta* **2005**, *93*, 83-92.
- [69] M. Altmaier, V. Neck, M. A. Denecke, R. Yin, T. Fanghänel, Solubility of ThO₂ · xH₂O(am) and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes in NaHCO₃-Na₂CO₃ solutions containing 0– 4 M NaCl, *Radiochimica Acta* **2006**, *94*, 495-500.
- [70] D. Rai, D. A. Moore, C. S. Oakes, M. Yui, Thermodynamic model for the solubility of thorium dioxide in the Na⁺-Cl⁻-OH⁻-H₂O system at 23 °C and 90 °C, *Radiochimica Acta* **2000**, *88*, 297-306.
- [71] D. Rai, M. Yui, D. A. Moore, Solubility and solubility product at 22 °C of UO₂(c) precipitated from aqueous U (IV) solutions, *Journal of Solution Chemistry* **2003**, *32*, 1-17.
- [72] J. N. Butler, *Ionic equilibrium: solubility and pH calculations*, John Wiley & Sons, New Jersey (USA), **1998**.
- [73] W. Runde, Diplomarbeit thesis, Technische Universität München (München), **1990**.
- [74] 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, OECD Nuclear Energy Agency, **2003**.
- [75] P. L. Brown, C. Ekberg, *Hydrolysis of metal ions, Vol. 1*, John Wiley & Sons, New Jersey (USA), **2016**.
- [76] G. R. Choppin, Utility of oxidation state analogs in the study of plutonium behavior, *Radiochimica Acta* **1999**, *85*, 89-96.

- [77] D. Rai, D. A. Moore, A. R. Felmy, G. R. Choppin, R. C. Moore, Thermodynamics of the $\text{PuO}_2^+-\text{Na}^+-\text{OH}^--\text{Cl}^--\text{ClO}_4^--\text{H}_2\text{O}$ system: use of NpO_2^+ Pitzer parameters for PuO_2^+ , *Radiochimica Acta* **2001**, 89, 491-498.
- [78] M. Altmaier, C. Bube, C. Marquardt, V. Brendler, A. Richter, H. C. Moog, T. Scharge, W. Voigt, S. Wilhelm, THEREDA. Thermodynamic reference database. Summary of final report, **2011**.
- [79] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Band 2 Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, De Gruyter, Berlin (Deutschland), **2016**.
- [80] F. Hinderer, *UV/Vis-Absorptions-und Fluoreszenz-Spektroskopie*, Springer Spektrum, Heidelberg (Deutschland), **2020**.
- [81] G. W. Ehrenstein, *Mikroskopie: Lichtmikroskopie, Polarisation, Rasterkraftmikroskopie, Fluoreszenzmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie*, Carl Hanser Verlag München, München (Deutschland), **2019**.
- [82] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, 4 ed., Springer, New York (USA), **2017**.
- [83] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 2 ed., Vieweg+Teubner, Wiesbaden (Deutschland), **2009**.
- [84] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 3 ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**.
- [85] *DIFFRAC.EVA*, **2014**, Bruker, Karlsruhe
- [86] Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur (FIZ-Karlsruhe), Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/basic.xhtml?sessionId=7292027F848AB04D6E3C48D0FA126BC5>, Stand: 04.10.2025
- [87] Fachbereich Chemie der Universität Cambridge, Crystallography Open Database, <https://www.crystallography.net/cod/>, Stand 04.10.2025
- [88] *TOPAS 6*, **2017**, Bruker, Karlsruhe
- [89] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Applied Crystallography* **2011**, 44, 1272-1276.
- [90] M. R. Antonio, L. Soderholm, in *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Springer Dordrecht, Dordrecht (Niederlande), **2006**, pp. 3086-3198.
- [91] L. C. Feldman, J. W. Mayer, *FUNDAMENTALS OF SURFACE AND THIN FILM ANALYSIS*, North-Holland, New York-Amsterdam-London, **1986**.
- [92] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Synchrotron Radiation* **2005**, 12, 537-541.
- [93] B. Gäs, C. Sängler - van de Griend, P. Muijselaar, *High Performance Capillary Elektrophoresis*, Agilent Technologies, Germany, **2018**.
- [94] S. Möbius, T. L. Möbius, *Flüssigszintillation-Stand der Technik und neuere Entwicklungen zur Bestimmung natürlicher Radionuklide*, Forschungszentrum Karlsruhe, Eggenstein-Leopoldshafen, Karlsruhe (Deutschland), **2008**.
- [95] V. Manchanda, P. Mohapatra, 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5: A Promising Extractant for Plutonium, *Separation science and technology* **1994**, 29, 1073-1086.
- [96] R. Buck, S. Rondinini, A. Covington, F. Baucke, C. M. Brett, M. Camoes, M. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. Pratt, Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002), *Pure and applied chemistry* **2002**, 74, 2169-2200.

- [97] A. Felmy, D. Rai, M. Mason, The solubility of hydrous thorium(IV)oxide in chloride media: Development of an aqueous ion-interaction model, *Radiochimica Acta* **1991**, 55, 177-186.
- [98] T. Fanghänel, V. Neck, J. Kim, The ion product of H_2O , dissociation constants of H_2CO_3 and pitzer parameters in the system $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$ at 25°C , *Journal of solution chemistry* **1996**, 25, 327-343.
- [99] A. Baumann, E. Yalçintaş, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, Solubility and hydrolysis of Tc(IV) in dilute to concentrated KCl solutions: an extended thermodynamic model for $\text{Tc}^{4+}-\text{H}^+-\text{K}^+-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{OH}^- -\text{Cl}^- -\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ mixed systems, *New Journal of Chemistry* **2017**, 41, 9077-9086.
- [100] M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller, T. Fanghänel, Solid-liquid equilibria of $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ and $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in the system $\text{Mg}-\text{Na}-\text{H}-\text{OH}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C , *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, 67, 3595-3601.
- [101] R. J. Lemire, J. Fuger, K. Spahiu, H. Nitsche, J. C. Sullivan, P. Potter, W. J. Ullman, M. H. Rand, P. Vitorge, J. Rydberg, H. Wanner, Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, OECD Nuclear Energy Agency (NEA), **2001**.
- [102] V. Münchow, R. Steudel, The Decomposition of Aqueous Dithionite and its reactions with polythionates $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ ($n=3-5$) studied by ion-pair chromatography, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1994**, 620, 121-126.
- [103] D. Fellhauer, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2013**.
- [104] V. Neck, M. Altmaier, A. Seibert, J.-I. Yun, C. M. Marquardt, T. Fanghänel, Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of $\text{PuO}_{2+x}(\text{s, hyd})$, *Radiochimica Acta* **2007**, 95, 193-207.
- [105] O. Söhnel, P. Novotný, *Densities of aqueous solutions of inorganic substances*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, **1985**.
- [106] D. Cohen, The absorption spectra of plutonium ions in perchloric acid solutions, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1961**, 18, 211-218.
- [107] M. Altmaier, X. Gaona, D. Fellhauer, D. L. Clark, W. Runde, D. E. Hobart, in *Plutonium Handbook 2nd edition* (Eds.: D. L. Clark, D. A. Geeson, R. J. Hanrahan), American Nuclear Society, Washington, DC (USA), **2019**.
- [108] R. C. Belin, P. J. Valenza, M. A. Reynaud, P. E. Raison, New hermetic sample holder for radioactive materials fitting to Siemens D5000 and Bruker D8 X-ray diffractometers: application to the Rietveld analysis of plutonium dioxide, *Applied Crystallography* **2004**, 37, 1034-1037.
- [109] M. Wulff, G. Lander, Magnetic structure and Pu ground state in $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$, *The Journal of chemical physics* **1988**, 89, 3295-3299.
- [110] W.-J. Feng, G.-P. Zhou, Z.-B. Liu, Y. Xu, $\text{Nd}(\text{CO}_3)(\text{OH})$ from single-crystal data, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2007**, 63, i174-i174.
- [111] P. Hagan, J. Navratil, R. Cichorz, Characterization of Pu(III) carbonate, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43.
- [112] T. Vitova, I. Pidchenko, D. Fellhauer, T. Pruessmann, S. Bahl, K. Dardenne, T. Yokosawa, B. Schimmelpfennig, M. Altmaier, M. Denecke, Exploring the electronic structure and speciation of aqueous and colloidal Pu with high energy resolution XANES and computations, *Chemical Communications* **2018**, 54, 12824-12827.
- [113] A. R. Felmy, D. Rai, R. W. Fulton, The Solubility of $\text{AmOHCO}_3(\text{c})$ and the Aqueous Thermodynamics of the System $\text{Na}^+-\text{Am}^{3+}-\text{HCO}_3^- -\text{CO}_3^{2-}-\text{OH}^- -\text{H}_2\text{O}$, *Radiochimica Acta* **1990**, 50, 193-204.

- [114] T. Könnecke, T. Fanghänel, J. Kim, Thermodynamics of Trivalent Actinides in Concentrated Electrolyte Solutions: Modelling the Chloride Complexation of Cm(III), *Radiochimica Acta* **1997**, 76, 131-136.
- [115] T. Fanghänel, J. I. Kim, R. Klenze, Y. Kato, Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl_2 solutions, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 225, 308-311.
- [116] P. Müller, D. Fellhauer, D. Schild, X. Gaona, K. Dardenne, J. Rothe, M. Altmaier, H. Geckeis, Solubility, Speciation and Thermodynamics of $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in Carbonate Containing NaCl Solutions, *Angewandte Chemie International Edition* **2025**, e202515522.
- [117] J. Van Velthuisen, R. A. Gault, J. D. Grice, Calcioburbankite, $\text{Na}_3(\text{Ca}, \text{REE}, \text{Sr})_3(\text{CO}_3)_5$, A new mineral species from Mont Saint-Hilaire, Quebec, and its relationship to the burbankite group of minerals, *The Canadian Mineralogist* **1995**, 33.
- [118] M. Luo, G. Wang, C. Lin, N. Ye, Y. Zhou, W. Cheng, $\text{Na}_4\text{La}_2(\text{CO}_3)_5$ and $\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$: Two New Carbonates as UV Nonlinear Optical Materials, *Inorganic chemistry* **2014**, 53.
- [119] V. Favre-Nicolin, R. Černý, FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction, *Applied Crystallography* **2002**, 35, 734-743.
- [120] I. Kutlu, H. J. Kalz, R. Wartchow, H. Ehrhardt, H. Seidel, G. Meyer, Kalium-Lanthanoid-Carbonate, $\text{KM}(\text{CO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$), *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1997**, 623, 1753-1758.
- [121] G. R. Choppin, P. J. Wong, The chemistry of actinide behavior in marine systems, *Aquatic Geochemistry* **1998**, 4, 77-101.
- [122] V. Philippini, T. Vercouter, A. Chaussé, P. Vitorge, Precipitation of $\text{ALn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds from aqueous solutions for $\text{A}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ and $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$, *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181.
- [123] E. Standifer, H. Nitsche, First Evidence of Hexagonal AmOHCO_3 , *Lanthanide and Actinide Research* **1988**, 2, 383-384.
- [124] F. Rorif, J. Fuger, J. F. Desreux, Thermochemistry of selected trivalent lanthanide and americium compounds: orthorhombic and hexagonal hydroxycarbonates, *Radiochimica Acta* **2005**, 93, 103-110.
- [125] T. Newton, The kinetics of the oxidation of hydroquinone by Pu(VI) and by Pu(IV) in aqueous perchlorate solutions, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1974**, 36, 639-643.
- [126] P. Vitorge, H. Capdevila, Thermodynamic data for modelling actinide speciation in environmental waters, *Radiochimica Acta* **2003**, 91, 623-632.
- [127] H. Nitsche, K. Roberts, R. Xi, T. Prussin, K. Becraft, I. A. Mahamid, H. B. Silber, S. A. Carpenter, R. C. Gatti, C. F. Novak, Long term plutonium solubility and speciation studies in a synthetic brine, *Radiochimica Acta* **1994**, 66, 3-8.
- [128] H. Nitsche, S. C. Lee, R. Gatti, Determination of plutonium oxidation states at trace levels pertinent to nuclear waste disposal, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1988**, 124, 171-185.
- [129] B. Kuczewski, C. M. Marquardt, A. Seibert, H. Geckeis, J. V. Kratz, N. Trautmann, Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples, *Analytical Chemistry* **2003**, 75, 6769-6774.
- [130] H. Ott, Xi. die strukturen von mno, mns, agf, nis, snj4, srcl2, baf2; präzisionsmessungen einiger alkalihalogenide, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **1926**, 63, 222-230.

- [131] S. Abrahams, J. Bernstein, Accuracy of an automatic diffractometer. Measurement of the sodium chloride structure factors, *Acta Crystallographica* **1965**, *18*, 926-932.

6 Anhang

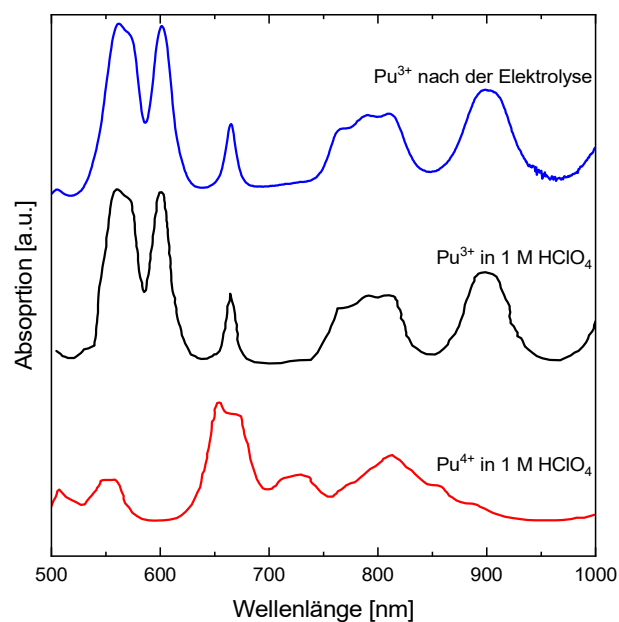


Abbildung A1: Vis-NIR Spektrum nach der Elektrolyse (blau) im Vergleich zu Referenzspektren, Pu³⁺ (aq) in 1 M HClO₄ ^[106] (schwarz) und Pu⁴⁺ in 1 M HClO₄ (rot) ^[107].

Tabelle A1: Charakteristische Signalmaxima von Pu³⁺ direkt nach der Elektrolyse, sowie von den Pu³⁺- und Pu⁴⁺-Referenzen ^[106]
^[107].

Spezies	Signalmaxima		
Pu ³⁺ (Ref)	561	601	665
Pu ⁴⁺ (Ref)	653		
Nach Elektrolyse	562	602	665

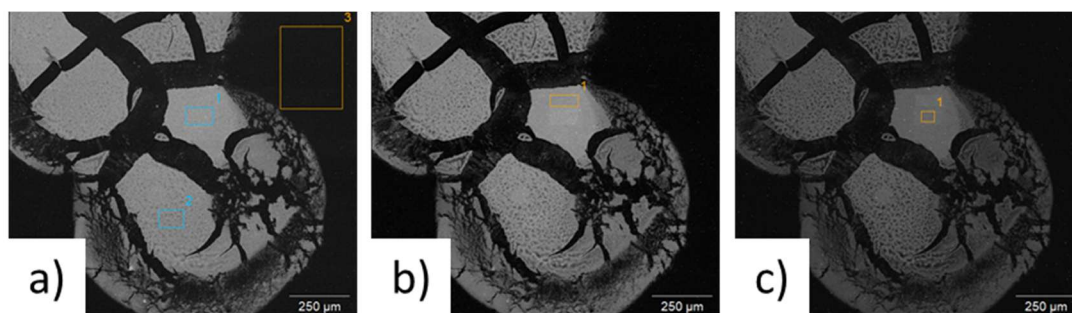


Abbildung A2: REM-Aufnahmen von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$ mit markierten EDX Messbereichen.

Tabelle A2: Elementare Zusammensetzung [Atom%] und Pu : O Verhältnis von Pu(OH)₃(am)

REM	Pu [Atom%]	O [Atom%]	EDX Pu : C : O
Abbildung A2 a(1)	8,8 (± 0,6)	35,7 (± 1,4)	1,0:4,1
Abbildung A2 a(2)	8,2 (± 0,7)	35,3 (± 1,7)	1,0:4,3
Abbildung A2 b(1)	9,1 (± 1,1)	37,1 (± 1,5)	1,0:4,1
Abbildung A2 c(1)	11,3 (± 1,5)	34,1 (± 1,0)	1,0:3,0

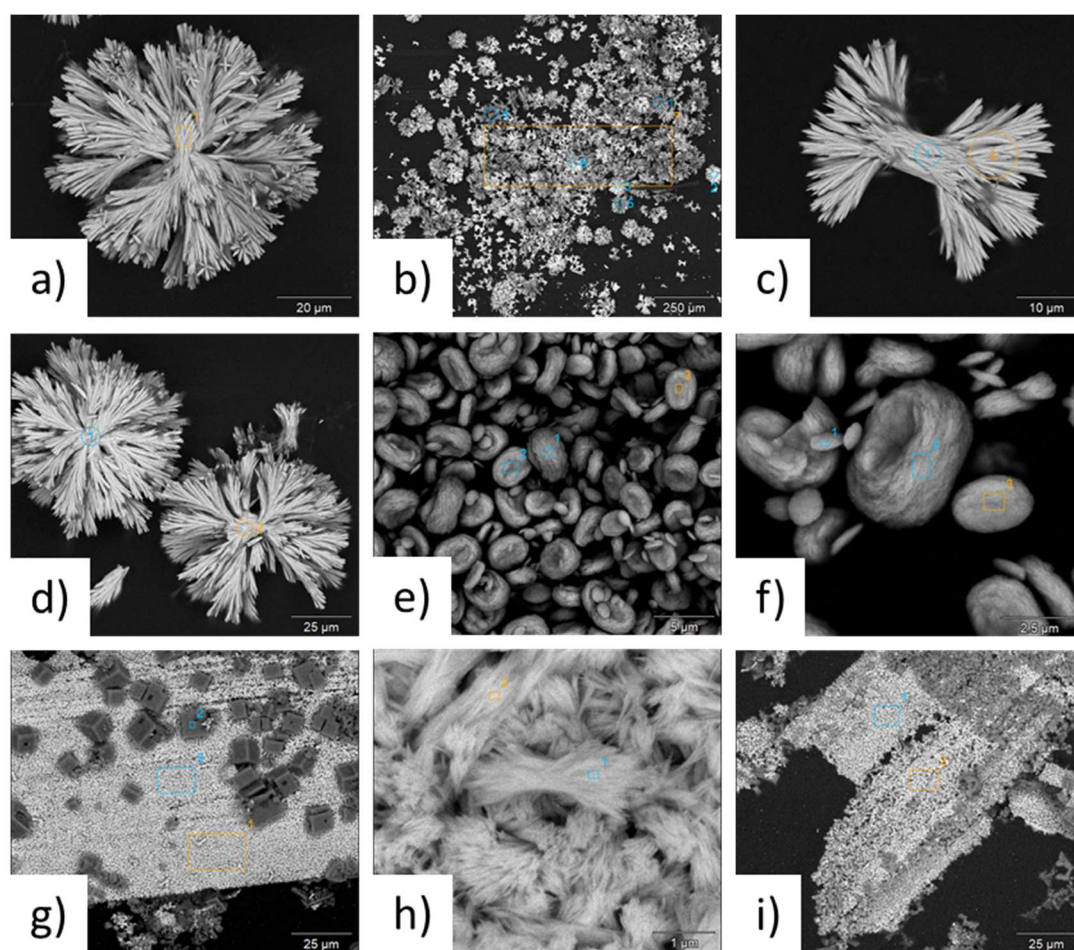


Abbildung A3: REM-Aufnahmen von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ der ersten Synthese (a - d), der zweiten Synthese (e und f) und der Synthese in 3 M KCl (g - i).

Tabelle A3: Elementare Zusammensetzung [Atom%] und Na/K : Pu : C : O (: Cl) Verhältnisse der ersten, der zweiten und der Synthese in 3 M KCl von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$.

REM	Na [Atom%]	Pu [Atom%]	C [Atom%]	O [Atom%]	EDX Na : Pu : C : O	
Abbildung A3 a(1)	4,2 ($\pm 0,4$)	18,4 ($\pm 0,6$)	18,2 ($\pm 0,5$)	58,1 ($\pm 1,4$)	0,2 : 1,0 : 1,0 : 3,2	
Abbildung A3 b(1)	6,9 ($\pm 0,7$)	23,0 ($\pm 1,2$)	19,9 ($\pm 0,8$)	49,3 ($\pm 2,1$)	0,3 : 1,0 : 0,9 : 2,1	
Abbildung A3 b(2)	4,3 ($\pm 0,5$)	19,8 ($\pm 0,8$)	19,4 ($\pm 0,6$)	55,7 ($\pm 1,7$)	0,2 : 1,0 : 1,0 : 2,8	
Abbildung A3 b(3)	5,7 ($\pm 0,7$)	19,4 ($\pm 0,9$)	19,2 ($\pm 0,7$)	54,4 ($\pm 2,0$)	0,3 : 1,0 : 1,0 : 2,8	
Abbildung A3 b(4)	5,4 ($\pm 0,5$)	15,4 ($\pm 0,7$)	30,1 ($\pm 0,7$)	47,9 ($\pm 1,6$)	0,4 : 1,0 : 2 : 3,1	
Abbildung A3 b(5)	5,3 ($\pm 0,5$)	16,8 ($\pm 0,7$)	26,6 ($\pm 0,7$)	50,2 ($\pm 1,5$)	0,3 : 1,0 : 1,6 : 3	
Abbildung A3 b(6)	5,3 ($\pm 0,5$)	20,4 ($\pm 0,9$)	20,8 ($\pm 0,7$)	52,1 ($\pm 1,8$)	0,3 : 1,0 : 1,0 : 2,6	
Abbildung A3 b(7)	7,1 ($\pm 0,5$)	15,8 ($\pm 0,8$)	25,6 ($\pm 0,7$)	50,6 ($\pm 1,7$)	0,4 : 1,0 : 1,6 : 3,2	
Abbildung A3 c(1)	2,6 ($\pm 0,4$)	18,2 ($\pm 0,6$)	16,2 ($\pm 0,4$)	61,4 ($\pm 1,4$)	0,1 : 1,0 : 0,9 : 3,4	
Abbildung A3 c(2)	2,8 ($\pm 0,4$)	19,3 ($\pm 0,6$)	16,6 ($\pm 0,5$)	59,9 ($\pm 1,5$)	0,1 : 1,0 : 0,9 : 3,1	
Abbildung A3 d(1)	5,3 ($\pm 0,5$)	19,8 ($\pm 0,7$)	19,0 ($\pm 0,6$)	54,6 ($\pm 1,7$)	0,3 : 1,0 : 1,0 : 2,8	
Abbildung A3 d(2)	7,0 ($\pm 0,4$)	17,2 ($\pm 0,6$)	18,5 ($\pm 0,5$)	56,4 ($\pm 1,3$)	0,4 : 1,0 : 1,1 : 3,3	
Abbildung A3 e(1)	2,6 ($\pm 0,4$)	19,9 ($\pm 0,7$)	17,6 ($\pm 0,5$)	58,3 ($\pm 1,4$)	0,1 : 1,0 : 0,9 : 2,9	
Abbildung A3 e(2)	2,2 ($\pm 0,5$)	27,7 (± 1)	15,4 ($\pm 0,5$)	53,2 ($\pm 1,6$)	0,1 : 1,0 : 0,6 : 1,9	
Abbildung A3 e(3)	2,4 ($\pm 0,5$)	26,4 ($\pm 1,3$)	14,5 ($\pm 0,7$)	55,1 ($\pm 2,2$)	0,1 : 1,0 : 0,5 : 2,1	
Abbildung A3 f(1)	2,4 ($\pm 0,7$)	13,9 ($\pm 0,9$)	25,5 ($\pm 0,9$)	55,2 ($\pm 2,1$)	0,2 : 1,0 : 1,8 : 4,0	
Abbildung A3 f(2)	2,4 ($\pm 0,4$)	19,7 (± 1)	17,2 ($\pm 0,7$)	59,0 ($\pm 2,1$)	0,1 : 1,0 : 0,9 : 3,0	
Abbildung A3 f(3)	2,2 ($\pm 0,6$)	20,7 (± 1)	20,2 ($\pm 0,7$)	55,6 ($\pm 1,9$)	0,1 : 1,0 : 1,0 : 2,7	
REM	K [Atom%]	Pu [Atom%]	C [Atom%]	O [Atom%]	Cl [Atom%]	EDX K : Pu : C : O : Cl
Abbildung A3 g(1)	6,9 ($\pm 1,3$)	16 ($\pm 1,9$)	20,9 ($\pm 0,9$)	55,2 ($\pm 2,6$)	1,0 ($\pm 0,4$)	0,4 : 1,0 : 1,3 : 3,5 : 0,1
Abbildung A3 g(2)	50,3 ($\pm 2,2$)	0,0 ($\pm 0,0$)	0,0 ($\pm 0,0$)	0,0 ($\pm 0,0$)	49,7 ($\pm 1,9$)	1,0 : 0,0 : 0,0 : 0,0 : 1,0
Abbildung A3 g(3)	8,2 ($\pm 1,1$)	13,7 ($\pm 1,4$)	20,7 ($\pm 0,7$)	55,3 ($\pm 2,2$)	1,0 ($\pm 0,3$)	0,6 : 1,0 : 1,5 : 4,0 : 0,1
Abbildung A3 h(1)	7,4 ($\pm 1,2$)	9,7 ($\pm 1,6$)	22,4 (± 1)	56,2 ($\pm 2,7$)	3,2 ($\pm 0,4$)	0,8 : 1,0 : 2,3 : 5,8 : 0,3
Abbildung A3 h(2)	6,1 ($\pm 1,3$)	15,4 ($\pm 1,9$)	19,3 ($\pm 0,9$)	57,7 ($\pm 2,7$)	1,4 ($\pm 0,4$)	0,4 : 1,0 : 1,3 : 3,7 : 0,1
Abbildung A3 i(1)	5,8 ($\pm 0,8$)	14,2 ($\pm 1,2$)	25,7 ($\pm 0,7$)	23,1 ($\pm 1,8$)	0,6 ($\pm 0,3$)	0,4 : 1,0 : 1,8 : 1,6 : 0,0
Abbildung A3 i(2)	5,5 ($\pm 1,3$)	14,4 ($\pm 1,9$)	25,0 ($\pm 1,0$)	53,9 ($\pm 2,7$)	0,8 ($\pm 0,4$)	0,4 : 1,0 : 1,7 : 3,7 : 0,1

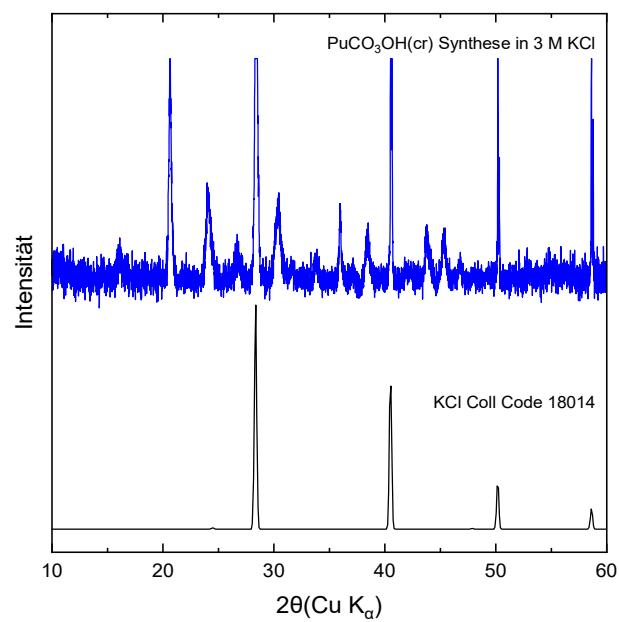


Abbildung A4: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von PuCO₃OH(cr) in 3 M KCl (blau) und der KCl Referenz ^[130] (schwarz).

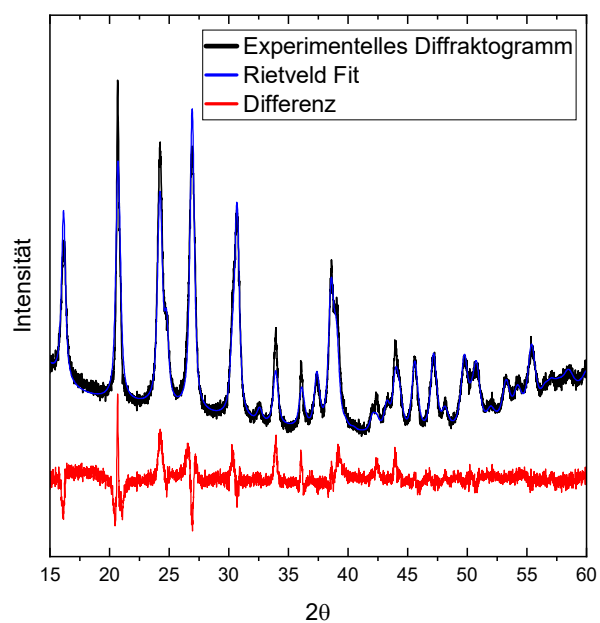


Abbildung A5: Experimentelles Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ (schwarz), dem entsprechenden Rietveld Fit (blau) und die Differenz beider (rot).

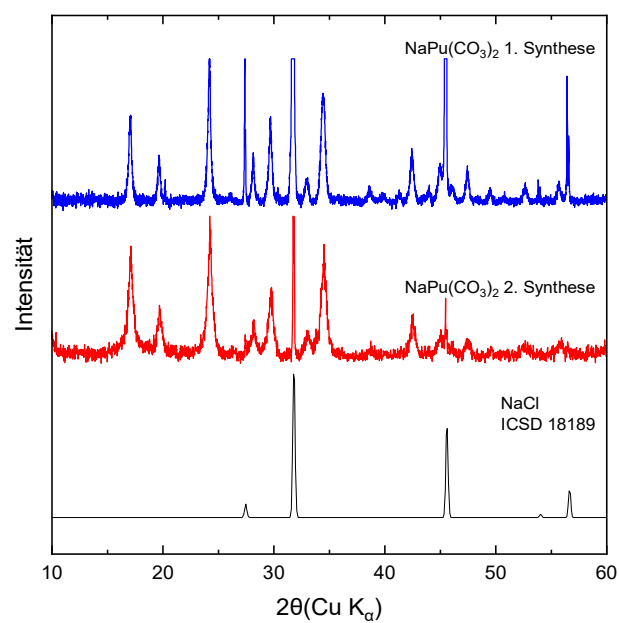


Abbildung A6: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{NaPu(CO}_3)_2$ der ersten (blau) und der zweiten (rot) Synthese und der NaCl Referenz ^[131] (schwarz).

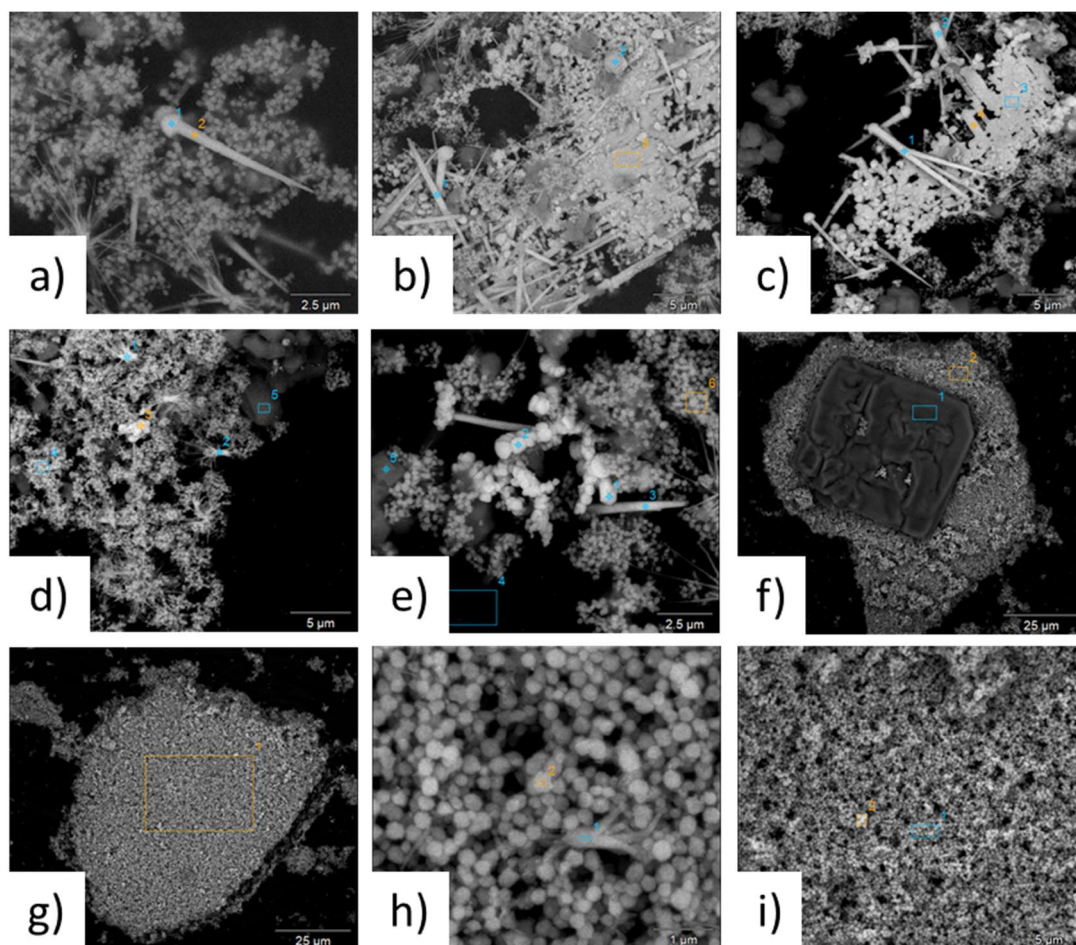


Abbildung A7: REM-Aufnahmen von $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2$ der ersten (a – e) und der zweiten (f – i) Synthese.

Tabelle A4: Elementare EDX Zusammensetzungen von NaPu(CO₃)₂(cr). Mit * markierte Zeilen wurden für die Bestimmung der Zusammensetzung ausgeschlossen.

REM	Na [Atom%]	Pu [Atom%]	C [Atom%]	O [Atom%]	Cl [Atom%]	EDX Na : Pu : C : O : Cl
Abbildung A7a(1)	12,0 (± 1,2)	9,3 (± 1,2)	26,2 (± 1,5)	51,4 (± 3,3)	0,0 (± 0,0)	1,3 : 1,0 : 2,8 : 5,5 : 0,0
Abbildung A7a(2)	11,3 (± 1,1)	7,9 (± 1,2)	34,1 (± 1,7)	44,3 (± 3,2)	1,3 (± 0,5)	1,4 : 1,0 : 4,3 : 5,6 : 0,2
Abbildung A7b(1)	16,8 (± 0,7)	8,4 (± 0,7)	19,1 (± 0,9)	52,8 (± 2,0)	2,2 (± 0,3)	2,0 : 1,0 : 2,3 : 6,3 : 0,3
Abbildung A7 b(2)	15,1 (± 0,8)	11,8 (± 0,9)	13,1 (± 0,8)	57,6 (± 2,2)	1,2 (± 0,3)	1,3 : 1,0 : 1,1 : 4,9 : 0,1
Abbildung A7 b(3)	15,1 (± 1,0)	12,5 (± 1)	12,2 (± 0,8)	59,8 (± 2,4)	0,0 (± 0,0)	1,2 : 1,0 : 1,0 : 4,8 : 0,0
Abbildung A7 c(1)	12,4 (± 0,9)	11,4 (± 0,9)	26,1 (± 1,1)	48,4 (± 2,6)	0,0 (± 0,0)	1,1 : 1,0 : 2,3 : 4,2 : 0,0
Abbildung A7 c(2)	14,3 (± 0,8)	9,0 (± 0,8)	19,5 (± 1,0)	54,7 (± 2,2)	1,5 (± 0,3)	1,6 : 1,0 : 2,2 : 6,1 : 0,2
Abbildung A7 c(3)	15,9 (± 0,8)	13,3 (± 1)	15,6 (± 0,8)	51,0 (± 2,0)	3,3 (± 0,4)	1,2 : 1,0 : 1,2 : 3,8 : 0,2
Abbildung A7 c(4)	12,4 (± 0,8)	13,3 (± 0,9)	15,6 (± 0,8)	55,6 (± 2,2)	1,6 (± 0,4)	0,9 : 1,0 : 1,2 : 4,2 : 0,1
Abbildung A7 d(1)	21,3 (± 1,1)	24,9 (± 1,6)	15,3 (± 1,0)	31,3 (± 2,1)	5,4 (± 0,7)	0,9 : 1,0 : 0,6 : 1,3 : 0,2
Abbildung A7 d(2)	13,1 (± 1,8)	26,7 (± 3,4)	33,5 (± 2,6)	16,2 (± 3,7)	6,1 (± 1,6)	0,5 : 1,0 : 1,3 : 0,6 : 0,2
Abbildung A7 d(3)	12,0 (± 0,7)	13,8 (± 0,7)	17,0 (± 0,7)	54,2 (± 1,8)	1,7 (± 0,3)	0,9 : 1,0 : 1,2 : 3,9 : 0,1
Abbildung A7 d(4)	16,1 (± 0,8)	5,9 (± 0,7)	33,4 (± 1,2)	42,1 (± 2,0)	1,9 (± 0,2)	2,7 : 1,0 : 5,7 : 7,1 : 0,3
Abbildung A7 d(5)	20,3 (± 1,1)	0,0 (± 0,0)	45,0 (± 6,6)	5,8 (± 2,0)	28,8 (± 1,5)	-
Abbildung A7 e(1)	13,2 (± 0,6)	11,2 (± 0,6)	27,6 (± 0,8)	45,6 (± 1,8)	1,6 (± 0,3)	1,2 : 1,0 : 2,5 : 4,1 : 0,1
Abbildung A7 e(2)	14,7 (± 0,8)	9,6 (± 0,8)	19,0 (± 1,0)	53,6 (± 2,2)	2,2 (± 0,3)	1,5 : 1,0 : 2,0 : 5,6 : 0,2
Abbildung A7 e(3)	13,7 (± 0,8)	9,6 (± 0,8)	29,5 (± 1,1)	45,2 (± 2,1)	1,4 (± 0,3)	1,4 : 1,0 : 3,1 : 4,7 : 0,1
Abbildung A7 e(4)	1,0 (± 0,4)	0,0 (± 0,0)	84,7 (± 2,2)	13,6 (± 2,9)	0,0 (± 0,0)	-
Abbildung A7 e(5)	22,0 (± 0,9)	0,0 (± 0,0)	45,2 (± 4,8)	14,0 (± 3,1)	18,8 (± 0,9)	-
Abbildung A7 e(6)	16,9 (± 1,5)	24,1 (± 2,6)	23,5 (± 1,7)	26,9 (± 2,9)	6,1 (± 1,1)	0,7 : 1,0 : 1,0 : 1,1 : 0,3
Abbildung A7 f(1)	44,3 (± 1,3)	0,0 (± 0,0)	0,0 (± 0,0)	0,0 (± 0,0)	55,7 (± 1,6)	-
Abbildung A7 f(2)	15,7 (± 0,4)	11,3 (± 0,4)	29,0 (± 0,6)	41,5 (± 1,0)	1,1 (± 0,2)	1,4 : 1,0 : 2,6 : 3,7 : 0,1
Abbildung A7g(1)	17,9 (± 0,4)	10,1 (± 0,4)	27,9 (± 0,5)	40,0 (± 0,9)	2,7 (± 0,2)	1,8 : 1,0 : 2,8 : 4,0 : 0,3
Abbildung A7h(1)	15,0 (± 0,8)	16,0 (± 1,0)	22,9 (± 0,8)	44,4 (± 1,8)	0,0 (± 0,0)	0,9 : 1,0 : 1,4 : 2,8 : 0,0
Abbildung A7h(2)	13,0 (± 0,5)	13,3 (± 0,6)	30,0 (± 0,7)	40,5 (± 1,2)	0,8 (± 0,2)	1,0 : 1,0 : 2,3 : 3,0 : 0,1
Abbildung A7i(1)	12,3 (± 0,4)	10,8 (± 0,5)	33,7 (± 0,7)	41,0 (± 1,1)	0,8 (± 0,2)	1,1 : 1,0 : 3,1 : 3,8 : 0,1
Abbildung A7 i(2)	13,4 (± 0,4)	8,5 (± 0,4)	31,7 (± 0,6)	44,4 (± 1,1)	0,6 (± 0,1)	1,6 : 1,0 : 3,7 : 5,2 : 0,1

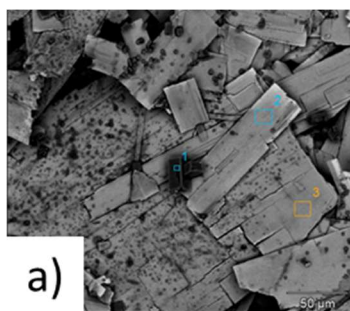


Abbildung A8: REM-Aufnahmen von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$.

Tabelle A5: Durchschnittliche Zusammensetzung und K : Pu : C : O : Cl Verhältnis von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$.

REM	K	Pu	C	O	Cl	EDX K : Pu : C : O : Cl
	[Atom%]	[Atom%]	[Atom%]	[Atom%]	[Atom%]	
Abbildung A8 a(1)	32,5 ($\pm 1,0$)	-	25,8 ($\pm 3,6$)	5,1 ($\pm 1,9$)	35,9 ($\pm 0,9$)	-
Abbildung A8 a(2)	9,7 ($\pm 0,6$)	10,7 ($\pm 0,9$)	18,0 ($\pm 0,6$)	60,2 ($\pm 1,4$)	0,6 ($\pm 0,2$)	0,9 : 1,0 : 1,7 : 5,6 : 0,1
Abbildung A8 a(3)	10,1 ($\pm 0,6$)	11,2 ($\pm 0,9$)	17,7 ($\pm 0,5$)	59,0 ($\pm 1,4$)	0,4 ($\pm 0,2$)	0,9 : 1,0 : 1,6 : 5,3 : 0,0

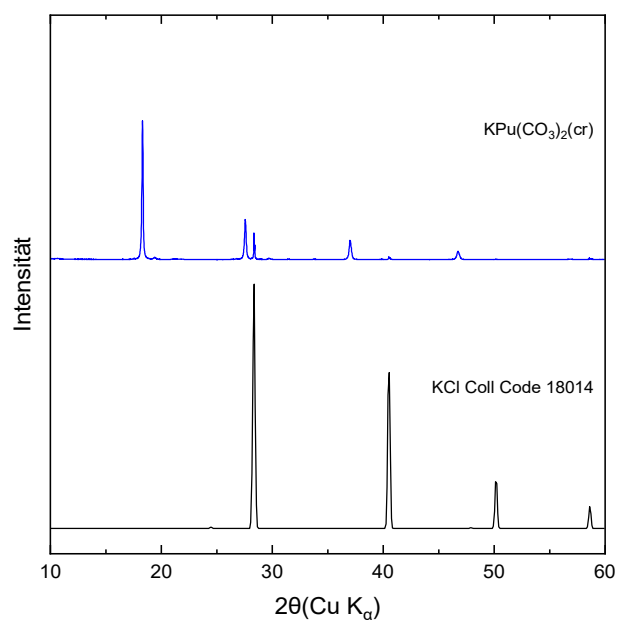


Abbildung A9: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ (blau) und Referenzdiffraktogramm von $\text{KCl}^{[131]}$ (schwarz).

Tabelle A6: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,10 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	$[\text{CO}_3^{2-}]$	Kommentar
1	29	5,60	-5,16	4,83E-09	Überstand
1	64	5,75	-5,13	9,63E-09	Überstand
1	64	5,75	-5,16	9,63E-09	Extraktion, wässriger Phase
1	72	5,72	-5,16	8,39E-09	Überstand
1	72	5,72	-5,78	8,39E-09	Ultrafiltrat (10kD)
2	23	5,80	-5,24	1,21E-08	Überstand
2	31	5,82	-5,45	1,33E-08	Überstand
2	38	5,83	-5,39	1,39E-08	Überstand
2	38	5,83	-5,39	1,39E-08	Extraktion, wässriger Phase
2	63	5,81	-5,28	1,27E-08	Ultrafiltrat (10kD)
3	29	5,87	-5,58	1,67E-08	Überstand
3	64	5,95	-5,42	2,42E-08	Überstand
3	64	5,95	-5,44	2,42E-08	Extraktion, wässriger Phase
3	72	5,92	-5,41	2,11E-08	Überstand
3	72	5,92	-5,81	2,11E-08	Ultrafiltrat (10kD)
4	23	6,16	-5,90	6,36E-08	Überstand
4	31	6,18	-6,12	6,97E-08	Überstand
4	38	6,19	-6,03	7,30E-08	Überstand
4	38	6,19	-6,03	7,30E-08	Extraktion, wässriger Phase
4	63	6,12	-5,95	5,29E-08	Ultrafiltrat (10kD)
5	23	6,62	-6,89	5,29E-07	Überstand
5	31	6,67	-7,06	6,66E-07	Überstand
5	38	6,71	-6,99	8,01E-07	Überstand
5	38	6,71	-7,03	8,01E-07	Extraktion, wässriger Phase
5	63	6,58	-7,14	4,40E-07	Ultrafiltrat (10kD)(10 kD)

6	23	7,15	-7,90	6,07E-06	Überstand
6	31	7,25	-7,99	9,63E-06	Überstand
6	38	7,30	-7,84	1,21E-05	Überstand
6	38	7,30	-7,88	1,21E-05	Extraktion, wässriger Phase
6	63	7,13	-7,91	5,54E-06	Ultrafiltrat (10kD)
7	23	7,69	-8,00	7,30E-05	Überstand
7	31	7,83	-8,07	1,39E-04	Überstand
7	38	7,89	-7,89	1,83E-04	Überstand
7	38	7,89	-7,82	1,83E-04	Extraktion, wässriger Phase
7	63	7,68	-7,96	6,97E-05	Ultrafiltrat (10kD)
8	46	7,05	-7,83	3,83E-06	Überstand
8	56	6,97	-7,43	2,65E-06	Überstand
8	56	6,97	-7,71	2,65E-06	Ultrafiltrat (10kD)
9	56	7,00	-7,83	3,04E-06	Überstand
9	56	6,92	-7,22	2,11E-06	Überstand
9	56	6,92	-7,78	2,11E-06	Ultrafiltrat (10kD)
10	56	7,13	-7,83	5,54E-06	Überstand
10	56	7,05	-7,62	3,83E-06	Überstand
10	56	7,05	-7,85	3,83E-06	Ultrafiltrat (10kD)
11	56	7,28	-8,08	1,11E-05	Überstand
11	56	7,20	-8,02	7,65E-06	Überstand
11	56	7,20	-8,08	7,65E-06	Ultrafiltrat (10kD)
12	56	7,93	-7,65	2,21E-04	Überstand
12	56	7,87	-7,91	1,67E-04	Überstand
12	56	7,87	-8,06	1,67E-04	Ultrafiltrat (10kD)

Tabelle A7: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,51 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	23	5,96	-5,34	5,34E-08	Überstand
1	31	5,97	-5,48	5,59E-08	Überstand
1	38	5,97	-5,38	5,59E-08	Überstand
1	38	5,97	-5,39	5,59E-08	Extraktion, wässriger Phase
1	63	5,8	-5,32	2,56E-08	Ultrafiltrat (10kD)
2	23	6,61	-6,88	1,07E-06	Überstand
2	31	6,68	-7,01	1,47E-06	Überstand
2	38	6,71	-6,91	1,69E-06	Überstand
2	38	6,71	-6,9	1,69E-06	Extraktion, wässriger Phase
2	63	6,59	-7,06	9,72E-07	Ultrafiltrat (10kD)
3	29	5,57	-4,75	8,87E-09	Überstand
3	64	5,66	-4,72	1,34E-08	Überstand
3	64	5,66	-4,73	1,34E-08	Extraktion, wässriger Phase
3	72	5,62	-4,72	1,12E-08	Überstand
3	72	5,62	-5,16	1,12E-08	Ultrafiltrat (10kD)
4	29	6,02	-5,72	7,04E-08	Überstand
4	64	6,02	-5,56	7,04E-08	Überstand
4	64	6,02	-5,57	7,04E-08	Extraktion, wässriger Phase
4	72	5,99	-5,53	6,13E-08	Überstand
4	72	5,99	-5,94	6,13E-08	Ultrafiltrat (10kD)

Tabelle A8: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 1,02 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	23	5,69	-4,83	1,88E-08	Überstand
1	31	5,68	-4,9	1,79E-08	Überstand
1	38	5,68	-4,87	1,79E-08	Überstand
1	38	5,68	-4,87	1,79E-08	Extraktion, wässriger Phase
1	63	5,67	-4,88	1,71E-08	Ultrafiltrat (10kD)
2	23	6,28	-6,05	2,84E-07	Überstand
2	31	6,33	-6,19	3,58E-07	Überstand
2	38	6,34	-6,16	3,74E-07	Überstand
2	38	6,34	-6,17	3,74E-07	Extraktion, wässriger Phase
2	63	6,27	-6,08	2,71E-07	Ultrafiltrat (10kD)
3	29	5,59	-4,66	1,18E-08	Überstand
3	64	5,65	-4,64	1,56E-08	Überstand
3	64	5,65	-4,65	1,56E-08	Extraktion, wässriger Phase
3	72	5,62	-4,64	1,36E-08	Überstand
3	72	5,62	-4,88	1,36E-08	Ultrafiltrat (10kD)
4	29	5,91	-5,28	5,17E-08	Überstand
4	64	5,89	-5,16	4,71E-08	Überstand
4	64	5,89	-5,17	4,71E-08	Extraktion, wässriger Phase
4	72	5,86	-5,13	4,11E-08	Überstand
4	72	5,86	-5,48	4,11E-08	Ultrafiltrat (10kD)
5	48	5,85	-4,93	3,92E-08	Überstand
5	48	5,85	-5,42	3,92E-08	Ultrafiltrat (10kD)
5	92	5,78	-4,78	2,84E-08	Überstand
5	125	5,75	-4,66	2,47E-08	Überstand
5	125	5,75	-4,66	2,47E-08	Extraktion, wässriger Phase

6	48	6,2	-5,85	1,97E-07	Überstand
6	48	6,2	-6,27	1,97E-07	Ultrafiltrat (10kD)
6	92	6,07	-5,4	1,08E-07	Überstand
7	48	6,72	-7,25	2,15E-06	Überstand
7	48	6,72	-7,6	2,15E-06	Ultrafiltrat (10kD)
7	92	6,59	-6,63	1,18E-06	Überstand
8	48	7,29	-8,22	2,97E-05	Überstand
8	48	7,29	-8,33	2,97E-05	Ultrafiltrat (10kD)
8	92	7,25	-8,11	2,47E-05	Überstand
9	48	7,75	-8,26	2,47E-04	Überstand
9	48	7,75	-8,32	2,47E-04	Ultrafiltrat (10kD)
9	92	7,74	-8,39	2,36E-04	Überstand
9	125	7,75	-8,2	2,47E-04	Überstand
9	125	7,75	-8,44	2,47E-04	Extraktion, wässriger Phase

Tabelle A9: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 3,20 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	23	5,82	-4,72	2,53E-08	Überstand
1	31	5,8	-4,76	2,31E-08	Überstand
1	38	5,8	-4,76	2,31E-08	Überstand
1	38	5,8	-4,76	2,31E-08	Extraktion, wässriger Phase
1	63	5,82	-4,78	2,53E-08	Ultrafiltrat (10kD)
2	23	6,3	-5,65	2,31E-07	Überstand
2	31	6,33	-5,99	2,65E-07	Überstand
2	38	6,34	-5,8	2,77E-07	Überstand
2	38	6,34	-5,81	2,77E-07	Extraktion, wässriger Phase
2	63	6,3	-5,68	2,31E-07	Ultrafiltrat (10kD)
3	29	5,61	-4,76	9,62E-09	Überstand
3	64	5,68	-4,75	1,33E-08	Überstand
3	64	5,68	-4,78	1,33E-08	Extraktion, wässriger Phase
3	72	5,62	-4,76	1,01E-08	Überstand
3	72	5,62	-4,82	1,01E-08	Ultrafiltrat (10kD)
4	29	5,89	-4,89	3,49E-08	Überstand
4	64	5,86	-4,82	3,04E-08	Überstand
4	64	5,86	-4,84	3,04E-08	Extraktion, wässriger Phase
4	72	5,82	-4,81	2,53E-08	Überstand
4	72	5,82	-4,9	2,53E-08	Ultrafiltrat (10kD)
5	76	6,08	-5,16	8,38E-08	Überstand
5	107	6,22	-5,17	1,60E-07	Überstand
5	118	6,14	-5,18	1,10E-07	Überstand
5	126	6,11	-5,19	9,62E-08	Überstand
5	126	6,11	-5,18	9,62E-08	Extraktion, wässriger Phase

6	76	6,67	-6,41	1,27E-06	Überstand
6	107	6,65	-6,3	1,16E-06	Überstand
6	118	6,59	-6,08	8,77E-07	Überstand
7	76	7,28	-7,82	2,10E-05	Überstand
7	107	7,22	-7,63	1,60E-05	Überstand
7	118	7,19	-7,58	1,39E-05	Überstand
8	76	7,87	-8,17	3,19E-04	Überstand
8	107	7,82	-7,98	2,53E-04	Überstand
8	118	7,83	-8,24	2,65E-04	Überstand
9	76	8,43	-7,38	4,20E-03	Überstand
9	107	8,43	-7,44	4,20E-03	Überstand
9	118	8,41	-7,47	3,83E-03	Überstand
9	126	8,4	-7,51	3,66E-03	Überstand
9	126	8,4	-7,44	3,66E-03	Extraktion, wässriger Phase

Tabelle A10: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 5,61 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	23	6,14	-4,94	5,10E-08	Überstand
1	31	6,11	-4,97	4,44E-08	Überstand
1	38	6,1	-4,9	4,24E-08	Überstand
1	38	6,1	-4,91	4,24E-08	Extraktion, wässriger Phase
1	63	6,12	-4,82	4,65E-08	Ultrafiltrat (10kD)
2	23	6,52	-5,75	2,93E-07	Überstand
2	31	6,52	-6,19	2,93E-07	Überstand
2	38	6,53	-5,9	3,07E-07	Überstand
2	38	6,53	-5,91	3,07E-07	Extraktion, wässriger Phase
2	63	6,52	-5,72	2,93E-07	Ultrafiltrat (10kD)
3	23	5,96	-4,79	2,23E-08	Überstand
3	64	6	-4,81	2,68E-08	Überstand
3	64	6	-4,82	2,68E-08	Extraktion, wässriger Phase
3	72	5,93	-5,26	1,94E-08	Überstand
3	72	5,93	-5,36	1,94E-08	Ultrafiltrat (10kD)
4	23	6,21	-5,19	7,04E-08	Überstand
4	64	6,1	-5,05	4,24E-08	Überstand
4	64	6,1	-5,08	4,24E-08	Extraktion, wässriger Phase
4	72	6,07	-5,09	3,69E-08	Überstand
4	72	6,07	-5,21	3,69E-08	Ultrafiltrat (10kD)
5	76	6,28	-5,99	9,72E-08	Überstand
5	107	6,45	-6,23	2,13E-07	Überstand
5	118	6,37	-6,35	1,47E-07	Überstand
5	126	6,34	-5,86	1,28E-07	Überstand
5	126	6,34	-6,27	1,28E-07	Extraktion, wässriger Phase

6	76	6,53	-5,31	3,07E-07	Überstand
6	107	6,62	-5,39	4,65E-07	Überstand
6	118	6,56	-5,33	3,53E-07	Überstand
				2,68E-20	
7	76	7,25	-6,76	8,46E-06	Überstand
7	107	7,19	-6,4	6,42E-06	Überstand
7	118	7,15	-6,69	5,34E-06	Überstand
8	76	7,9	-7,85	1,69E-04	Überstand
8	107	7,82	-7,76	1,17E-04	Überstand
8	118	7,85	-7,64	1,34E-04	Überstand
9	76	8,36	-7,57	1,40E-03	Überstand
9	107	8,33	-7,6	1,22E-03	Überstand
9	118	8,36	-7,62	1,40E-03	Überstand
9	126	8,35	-7,65	1,34E-03	Überstand
9	126	8,35	-7,83	1,34E-03	Extraktion, wässriger Phase

Tabelle A11: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,10 m KCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	17	5,95	-5,43	2,36E-08	Überstand
	66	5,95	-5,3	2,36E-08	Überstand
	66	5,95	-5,91	2,36E-08	Ultrafiltrat (10kD)
	74	6,05	-5,27	3,74E-08	Überstand
	74	6,05	-5,27	3,74E-08	Extraktion, wässriger Phase
2	17	6,63	-6,63	5,41E-07	Überstand
	66	6,59	-6,41	4,50E-07	Überstand
	66	6,59	-6,62	4,50E-07	Ultrafiltrat (10kD)
3	45	6,94	-7,33	2,25E-06	Überstand
	56	6,84	-7,02	1,42E-06	Überstand
	56	6,84	-7,36	1,42E-06	Ultrafiltrat (10kD)
4	17	6,9	-7,17	1,88E-06	Überstand
	66	6,89	-6,93	1,79E-06	Überstand
	66	6,89	-7,08	1,79E-06	Ultrafiltrat (10kD)
5	45	6,97	-7,59	2,59E-06	Überstand
	56	6,89	-7,04	1,79E-06	Überstand
	56	6,89	-7,44	1,79E-06	Ultrafiltrat (10kD)
6	45	7,01	-7,71	3,11E-06	Überstand
	56	6,92	-7,15	2,06E-06	Überstand
	56	6,92	-7,46	2,06E-06	Ultrafiltrat (10kD)
7	45	7,05	-7,75	3,74E-06	Überstand
	56	6,97	-7,14	2,59E-06	Überstand
	56	6,97	-7,53	2,59E-06	Ultrafiltrat (10kD)
	156	7,18	-7,33	6,81E-06	Überstand

	156	7,18	-7,62	6,81E-06	Ultrafiltrat (10kD)
8	45	7,22	-7,84	8,19E-06	Überstand
	56	7,13	-7,23	5,41E-06	Überstand
	56	7,13	-7,8	5,41E-06	Ultrafiltrat (10kD)
	156	7,35	-7,25	1,49E-05	Überstand
	156	7,35	-7,76	1,49E-05	Ultrafiltrat (10kD)
9	45	7,59	-8	4,50E-05	Überstand
	56	7,52	-7,15	3,26E-05	Überstand
	56	7,52	-7,92	3,26E-05	Ultrafiltrat (10kD)
	156	7,8	-7,53	1,18E-04	Überstand
	156	7,8	-7,85	1,18E-04	Ultrafiltrat (10kD)
10	45	8,06	-7,62	3,92E-04	Überstand
	56	8,02	-7,02	3,26E-04	Überstand
	56	8,02	-7,73	3,26E-04	Ultrafiltrat (10kD)
11	17	8,25	-7,23	9,40E-04	Überstand
	66	8,3	-7,35	1,18E-03	Überstand
	66	8,3	-7,48	1,18E-03	Ultrafiltrat (10kD)
	74	8,25	-7,27	9,40E-04	Überstand
	74	8,25	-7,28	9,40E-04	Extraktion, wässriger Phase

Tabelle A 12: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,25 m KCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	43	7,87	-7,69	2,46E-04	Überstand
	58	7,6	-7,63	7,08E-05	Überstand
	58	7,6	-7,77	7,08E-05	Ultrafiltrat (10kD)
	129	7,56	-7,7	5,89E-05	Überstand
	129	7,56	-7,73	5,89E-05	Extraktion, wässriger Phase
2	43	8,22	-7,39	1,23E-03	Überstand
	58	7,93	-7,46	3,24E-04	Überstand
	58	7,93	-7,55	3,24E-04	Ultrafiltrat (10kD)
	129	7,9	-7,49	2,82E-04	Überstand
	129	7,9	-7,53	2,82E-04	Extraktion, wässriger Phase

Tabelle A13: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 0,51 m KCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	22	5,62	-5,32	9,94E-09	Überstand
	22	5,62	-5,82	9,94E-09	Ultrafiltrat (10kD)
	28	5,66	-5,41	1,20E-08	Überstand
	61	5,64	-5,45	1,09E-08	Überstand
	61	5,64	-5,45	1,09E-08	Extraktion, wässriger Phase
2	22	5,84	-5,38	2,74E-08	Überstand
	22	5,84	-6,02	2,74E-08	Ultrafiltrat (10kD)
	28	5,88	-5,34	3,29E-08	Überstand
3	22	6,2	-6,05	1,44E-07	Überstand
	22	6,2	-6,33	1,44E-07	Ultrafiltrat (10kD)
	28	6,24	-6,04	1,73E-07	Überstand
4	22	6,68	-7,18	1,31E-06	Überstand
	22	6,68	-7,29	1,31E-06	Ultrafiltrat (10kD)
	28	6,75	-7,18	1,81E-06	Überstand
5	22	7,23	-7,71	1,65E-05	Überstand
	22	7,23	-7,83	1,65E-05	Ultrafiltrat (10kD)
	28	7,3	-7,7	2,28E-05	Überstand
6	43	7,83	-7,46	2,62E-04	Überstand
	58	7,59	-7,52	8,66E-05	Überstand
	58	7,59	-7,5	8,66E-05	Ultrafiltrat (10kD)
	129	7,55	-7,45	7,20E-05	Überstand
	129	7,55	-7,5	7,20E-05	Extraktion, wässriger Phase
7	22	7,77	-7,62	1,98E-04	Überstand
	22	7,77	-7,7	1,98E-04	Ultrafiltrat (10kD)

	28	7,82	-7,63	2,50E-04	Überstand
8	43	8,48	-6,96	5,22E-03	Überstand
	58	8,15	-7,02	1,14E-03	Überstand
	58	8,15	-7,06	1,14E-03	Ultrafiltrat (10kD)
	129	8,13	-7,07	1,04E-03	Überstand
	129	8,13	-7,03	1,04E-03	Extraktion, wässriger Phase
9	22	8,35	-7,18	2,87E-03	Überstand
	22	8,35	-7,2	2,87E-03	Ultrafiltrat (10kD)
	28	8,36	-7,21	3,00E-03	Überstand
	61	8,34	-7,21	2,74E-03	Überstand
	61	8,34	-7,2	2,74E-03	Extraktion, wässriger Phase

Tabelle A14: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 1,03 m KCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	43	7,23	-7,15	1,78E-05	Überstand
	58	7,05	-7,2	7,79E-06	Überstand
	58	7,05	-7,25	7,79E-06	Ultrafiltrat (10kD)
	129	6,99	-6,99	5,91E-06	Überstand
	129	6,99	-6,98	5,91E-06	Extraktion, wässriger Phase
2	43	7,84	-7,29	2,96E-04	Überstand
	58	7,61	-7,27	1,03E-04	Überstand
	58	7,61	-7,49	1,03E-04	Ultrafiltrat (10kD)
	129	7,55	-7,32	7,79E-05	Überstand
	129	7,55	-7,35	7,79E-05	Extraktion, wässriger Phase
3	43	8,48	-6,76	5,64E-03	Überstand
	58	8,16	-6,81	1,29E-03	Überstand
	58	8,16	-6,85	1,29E-03	Ultrafiltrat (10kD)
	129	8,12	-6,84	1,08E-03	Überstand
	129	8,12	-6,88	1,08E-03	Extraktion, wässriger Phase

Tabelle A15: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 1,57 m KCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	22	5,93	-5,12	4,02E-08	Überstand
	22	5,93	-5,44	4,02E-08	Ultrafiltrat (10kD)
	28	5,98	-5,15	5,06E-08	Überstand
		5,95	-5,03	4,40E-08	Überstand
		5,95	-5,15	4,40E-08	Extraktion, wässriger Phase
2	22	6,21	-5,78	1,46E-07	Überstand
	22	6,21	-6,2	1,46E-07	Ultrafiltrat (10kD)
	28	6,26	-5,82	1,84E-07	Überstand
3	22	6,26	-5,9	1,84E-07	Überstand
	22	6,26	-6,18	1,84E-07	Ultrafiltrat (10kD)
	28	6,31	-5,92	2,31E-07	Überstand
4	22	6,37	-6,24	3,05E-07	Überstand
	22	6,37	-6,49	3,05E-07	Ultrafiltrat (10kD)
	28	6,44	-6,25	4,21E-07	Überstand
5	22	6,67	-6,78	1,21E-06	Überstand
	22	6,67	-6,93	1,21E-06	Ultrafiltrat (10kD)
	28	6,75	-6,82	1,75E-06	Überstand
6	21	6,97	-7,05	4,83E-06	Überstand
7	22	6,99	-7,07	5,30E-06	Überstand
	22	6,99	-7,16	5,30E-06	Ultrafiltrat (10kD)
	28	7,07	-7,14	7,65E-06	Überstand
8	10	7,22	-7,3	1,53E-05	Überstand

9	21	7,28	-7,22	2,01E-05	Überstand
10	22	7,34	-7,22	2,65E-05	Überstand
	22	7,34	-7,32	2,65E-05	Ultrafiltrat (10kD)
	28	7,42	-7,25	3,84E-05	Überstand
11	10	7,49	-7,21	5,30E-05	Überstand
12	10	7,99	-6,72	5,30E-04	Überstand
	16	7,62	-7,01	9,64E-05	Überstand
	16	7,62	-7,18	9,64E-05	Extraktion, wässriger Phase
13	21	8,33	-7,34	2,53E-03	Überstand

Tabelle A16: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in 4,54 m KCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	77	6,1	-6,23	2,21E-08	Überstand
	106	6,28	-6,17	5,07E-08	Überstand
	119	6,27	-6,2	4,84E-08	Überstand
2	77	6,35	-5,59	7,00E-08	Überstand
	106	6,45	-5,53	1,11E-07	Überstand
	119	6,44	-5,53	1,06E-07	Überstand
	127	6,41	-5,53	9,23E-08	Überstand
	127	6,41	-5,53	9,23E-08	Extraktion, wässriger Phase
3	77	6,86	-6,44	7,33E-07	Überstand
	106	6,86	-6,01	7,33E-07	Überstand
	119	6,86	-6,24	7,33E-07	Überstand
4	43	7,01	-6,34	1,46E-06	Überstand
	58	6,89	-6,33	8,42E-07	Überstand
	58	6,89	-6,74	8,42E-07	Ultrafiltrat (10kD)
	129	6,82	-6,13	6,10E-07	Überstand
	129	6,82	-6,14	6,10E-07	Extraktion, wässriger Phase
5	77	7,24	-6,84	4,22E-06	Überstand
	106	7,19	-6,79	3,35E-06	Überstand
	119	7,21	-6,74	3,67E-06	Überstand
6	77	7,67	-6,96	3,06E-05	Überstand
	106	7,58	-6,93	2,02E-05	Überstand
	119	7,63	-6,91	2,54E-05	Überstand
7	43	7,95	-6,93	1,11E-04	Überstand
	58	7,75	-6,92	4,42E-05	Überstand

	58	7,75	-6,97	4,42E-05	Ultrafiltrat (10kD)
	129	7,66	-6,91	2,92E-05	Überstand
	129	7,66	-6,92	2,92E-05	Extraktion, wässriger Phase
8	77	8	-6,96	1,40E-04	Überstand
	106	7,9	-6,96	8,81E-05	Überstand
	119	7,97	-6,96	1,22E-04	Überstand
9	43	8,22	-6,92	3,85E-04	Überstand
	58	7,98	-6,9	1,27E-04	Überstand
	58	7,98	-6,94	1,27E-04	Ultrafiltrat (10kD)
	129	7,91	-6,92	9,23E-05	Überstand
	129	7,91	-6,91	9,23E-05	Extraktion, wässriger Phase
10	77	8,49	-6,75	1,33E-03	Überstand
	106	8,43	-6,76	1,01E-03	Überstand
	119	8,49	-6,77	1,33E-03	Überstand
	127	8,47	-6,79	1,22E-03	Überstand
	127	8,47	-6,76	1,22E-03	Extraktion, wässriger Phase

Tabelle A17: Liste der Löslichkeitsexperimente mit NaPu(CO₃)₂(cr) in 0,10 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentare
1	50	7,07	-6,16	4,20E-06	Überstand
1	62	7	-5,98	3,04E-06	Überstand
1	62	7	-6,48	3,04E-06	Ultrafiltrat (10kD)
2	15	7,08	-5,97	4,40E-06	Überstand
2	64	7,08	-5,72	4,40E-06	Überstand
2	64	7,08	-6,43	4,40E-06	Ultrafiltrat (10kD)
2	72	7,03	-5,61	3,50E-06	Überstand
2	72	7,03	-5,6	3,50E-06	Extraktion, wässriger Phase
3	50	7,08	-6,21	4,40E-06	Überstand
3	62	7,02	-6,01	3,34E-06	Überstand
3	62	7,02	-6,36	3,34E-06	Ultrafiltrat (10kD)
3	161	7,21	-5,91	8,01E-06	Überstand
3	161	7,21	-6,46	8,01E-06	Ultrafiltrat (10kD)
4	50	7,18	-6,29	6,97E-06	Überstand
4	62	7,11	-6,12	5,05E-06	Überstand
4	62	7,11	-6,47	5,05E-06	Ultrafiltrat (10kD)
4	161	7,32	-6,03	1,33E-05	Überstand
4	161	7,32	-6,41	1,33E-05	Ultrafiltrat (10kD)
5	50	7,3	-6,42	1,21E-05	Überstand
5	62	7,23	-6,29	8,78E-06	Überstand
5	62	7,23	-6,4	8,78E-06	Ultrafiltrat (10kD)
5	161	7,47	-6,27	2,65E-05	Überstand
5	161	7,47	-6,38	2,65E-05	Ultrafiltrat (10kD)

6	50	7,64	-6,59	5,80E-05	Überstand
6	62	7,58	-6,52	4,40E-05	Überstand
6	62	7,58	-6,59	4,40E-05	Ultrafiltrat (10kD)
				3,04E-20	
7	50	7,91	-6,65	2,01E-04	Überstand
7	62	7,86	-6,6	1,60E-04	Überstand
7	62	7,86	-6,68	1,60E-04	Ultrafiltrat (10kD)
8	15	8,19	-6,55	7,30E-04	Überstand
8	64	7,94	-6,56	2,31E-04	Überstand
8	64	7,94	-6,68	2,31E-04	Ultrafiltrat (10kD)
9	50	8,12	-6,55	5,29E-04	Überstand
9	62	8,07	-6,63	4,20E-04	Überstand
9	62	8,07	-6,69	4,20E-04	Ultrafiltrat (10kD)
10	15	8,35	-6,54	1,53E-03	Überstand
10	64	8,2	-6,67	7,65E-04	Überstand
10	64	8,2	-6,69	7,65E-04	Ultrafiltrat (10kD)
10	72	8,13	-6,62	5,54E-04	Überstand
10	72	8,13	-6,63	5,54E-04	Extraktion, wässriger Phase

Tabelle A18: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 0,25 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experimentnummer	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentare
1	30	7,77	-6,8	1,64E-04	Überstand
1	113	7,66	-6,66	9,90E-05	Überstand
1	113	7,66	-6,63	9,90E-05	Ultrafiltrat (10kD)
2	30	8,16	-6,84	9,90E-04	Überstand
2	113	7,99	-6,63	4,52E-04	Überstand
2	113	7,99	-6,63	4,52E-04	Ultrafiltrat (10kD)

Tabelle A 19: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 0,51 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentare
1	20	6,14	-4,5	1,22E-07	Überstand
1	20	6,14	-4,96	1,22E-07	Ultrafiltrat (10kD)
1	28	6,19	-4,49	1,54E-07	Überstand
2	20	6,39	-4,93	3,87E-07	Überstand
2	20	6,39	-5,82	3,87E-07	Ultrafiltrat (10kD)
2	28	6,44	-4,92	4,87E-07	Überstand
2	69	6,41	-4,87	4,24E-07	Überstand
2	69	6,41	-4,99	4,24E-07	Extraktion, wässriger Phase
3	20	6,73	-5,61	1,85E-06	Überstand
3	20	6,73	-6,62	1,85E-06	Ultrafiltrat (10kD)
3	28	6,81	-5,61	2,68E-06	Überstand
4	20	7,08	-6,27	9,28E-06	Überstand
4	20	7,08	-6,77	9,28E-06	Ultrafiltrat (10kD)
4	28	7,15	-6,26	1,28E-05	Überstand
5	21	7,3	-6,49	2,56E-05	Überstand
6	20	7,42	-6,7	4,44E-05	Überstand
6	20	7,42	-6,89	4,44E-05	Ultrafiltrat (10kD)
6	28	7,5	-6,48	6,42E-05	Überstand
7	21	7,63	-6,83	1,17E-04	Überstand
8	30	7,8	-7,02	2,56E-04	Überstand
8	113	7,67	-6,83	1,41E-04	Überstand
8	113	7,67	-6,83	1,41E-04	Ultrafiltrat (10kD)

9	20	7,82	-6,96	2,80E-04	Überstand
9	20	7,82	-7,13	2,80E-04	Ultrafiltrat (10kD)
9	28	7,9	-7,07	4,05E-04	Überstand
10	10	8,1	-7	1,02E-03	Überstand
11	10	8,19	-6,77	1,54E-03	Überstand
12	10	8,37	-6,67	3,53E-03	Überstand
12	16	8,15	-7,15	1,28E-03	Überstand
12	16	8,15	-7,19	1,28E-03	Extraktion, wässriger Phase
13	21	8,44	-7,18	4,87E-03	Überstand
14	30	8,62	-5,49	1,12E-02	Überstand
14	113	8,25	-6,66	2,03E-03	Überstand
14	113	8,25	-6,63	2,03E-03	Ultrafiltrat (10kD)

Tabelle A 20: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 1,02 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentare
1	69	5,9	-4,74	4,94E-08	Überstand
1	104	6,09	-4,75	1,18E-07	Überstand
1	120	6,09	-4,76	1,18E-07	Überstand
1	127	6,03	-4,77	8,98E-08	Überstand
1	127	6,03	-4,77	8,98E-08	Extraktion, wässriger Phase
2	69	6,13	-4,51	1,42E-07	Überstand
2	104	6,25	-4,5	2,47E-07	Überstand
2	120	6,25	-4,52	2,47E-07	Überstand
3	69	6,52	-4,97	8,58E-07	Überstand
3	104	6,57	-4,93	1,08E-06	Überstand
3	120	6,57	-4,85	1,08E-06	Überstand
4	69	6,98	-6,33	7,13E-06	Überstand
4	104	7	-6,09	7,82E-06	Überstand
4	120	7	-6,01	7,82E-06	Überstand
5	30	7,26	-6,7	2,59E-05	Überstand
5	113	7,15	-6,37	1,56E-05	Überstand
5	113	7,15	-6,38	1,56E-05	Ultrafiltrat (10kD)
6	69	7,43	-7,14	5,67E-05	Überstand
6	104	7,44	-6,94	5,93E-05	Überstand
6	120	7,44	-7,14	5,93E-05	Überstand
7	69	7,64	-7,35	1,49E-04	Überstand
7	104	7,65	-7,2	1,56E-04	Überstand
7	120	7,65	-7,3	1,56E-04	Überstand
7	127	7,68	-7,31	1,79E-04	Überstand

7	127	7,68	-7,3	1,79E-04	Extraktion, wässriger Phase
8	30	7,8	-7,27	3,11E-04	Überstand
8	113	7,69	-6,94	1,88E-04	Überstand
8	113	7,69	-6,93	1,88E-04	Ultrafiltrat (10kD)
9	30	8,62	-5,32	1,36E-02	Überstand
9	113	8,23	-6,87	2,26E-03	Überstand
9	113	8,23	-6,93	2,26E-03	Ultrafiltrat (10kD)

Tabelle A21: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 3,20 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentare
1	42	6,08	-4,21	8,38E-08	Überstand
1	54	6,05	-4,23	7,30E-08	Überstand
2	42	6,26	-4,32	1,92E-07	Überstand
2	54	6,23	-4,32	1,67E-07	Überstand
2	103	6,27	-4,29	2,01E-07	Überstand
2	103	6,27	-4,28	2,01E-07	Überstand
3	42	6,7	-5,02	1,46E-06	Überstand
3	54	6,62	-5,01	1,01E-06	Überstand
4	30	6,95	-6,04	4,60E-06	Überstand
4	113	6,77	-5,5	2,01E-06	Überstand
4	113	6,77	-5,58	2,01E-06	Ultrafiltrat (10kD)
4	42	7,38	-6,47	3,34E-05	Überstand
4	54	7,29	-6,53	2,20E-05	Überstand
				5,80E-20	Überstand
5	30	7,89	-7,09	3,49E-04	Überstand
5	113	7,79	-7,39	2,20E-04	Überstand
5	113	7,79	-7,42	2,20E-04	Ultrafiltrat (10kD)
6	42	7,94	-6,57	4,40E-04	Überstand
6	54	7,89	-7,1	3,49E-04	Überstand
7	42	8,47	-7,31	5,05E-03	Überstand
7	54	8,41	-7,31	3,83E-03	Überstand
7	103	8,47	-7,38	5,05E-03	Überstand
7	103	8,47	-7,34	5,05E-03	Extraktion, wässriger Phase

8	30	8,59	-5,46	8,77E-03	Überstand
8	113	8,35	-7,17	2,90E-03	Überstand
8	113	8,35	-7,38	2,90E-03	Ultrafiltrat (10kD)

Tabelle A22: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 0,10 m KCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentare
1	52	6,6	-5,85	4,71E-07	Überstand
1	101	6,63	-5,77	5,41E-07	Überstand
1	120	6,56	-5,52	3,92E-07	Überstand
1	127	6,6	-5,56	4,71E-07	Überstand
1	127	6,6	-5,55	4,71E-07	Extraktion, wässriger Phase
2	52	6,74	-6,17	8,98E-07	Überstand
2	101	6,74	-5,98	8,98E-07	Überstand
2	120	6,68	-5,86	6,81E-07	Überstand
3	52	6,79	-6,36	1,13E-06	Überstand
3	101	6,81	-6,13	1,24E-06	Überstand
3	120	6,75	-6	9,40E-07	Überstand
4	52	7,01	-6,67	3,11E-06	Überstand
4	101	7,01	-6,59	3,11E-06	Überstand
4	120	6,96	-6,52	2,47E-06	Überstand
5	52	7,36	-7,3	1,56E-05	Überstand
5	101	7,34	-6,6	1,42E-05	Überstand
5	120	7,32	-7,04	1,30E-05	Überstand
6	52	7,82	-7,29	1,30E-04	Überstand
6	101	7,77	-7,27	1,03E-04	Überstand
6	120	7,82	-7,37	1,30E-04	Überstand
7	52	8,34	-6,82	1,42E-03	Überstand
7	101	8,28	-6,87	1,08E-03	Überstand
7	120	8,34	-6,91	1,42E-03	Überstand
7	127	8,32	-6,91	1,30E-03	Überstand

7	127	8,32	-6,95	1,30E-03	Extraktion, wässriger Phase
---	-----	------	-------	----------	-----------------------------

Tabelle A23: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{KPu}(\text{CO}_3)_2(\text{cr})$ in 1,57 m KCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentare
1	42	5,96	-4,28	4,61E-08	Überstand
1	54	5,88	-4,27	3,19E-08	Überstand
1	85	5,95	-4,27	4,40E-08	Überstand
1	103	5,91	-4,28	3,66E-08	Überstand
1	103	5,91	-4,28	3,66E-08	Extraktion, wässriger Phase
2	42	6,14	-4,62	1,06E-07	Überstand
2	54	6,05	-4,61	6,98E-08	Überstand
2	85	6,12	-4,6	9,64E-08	Überstand
3	42	6,41	-5,22	3,66E-07	Überstand
3	54	6,34	-5,23	2,65E-07	Überstand
3	85	6,4	-5,21	3,50E-07	Überstand
4	42	6,73	-5,93	1,60E-06	Überstand
4	54	6,69	-5,95	1,33E-06	Überstand
4	85	6,74	-5,94	1,67E-06	Überstand
5	42	7,06	-6,61	7,31E-06	Überstand
5	54	7,02	-6,68	6,08E-06	Überstand
5	85	7,09	-6,68	8,39E-06	Überstand
6	42	7,4	-6,99	3,50E-05	Überstand
6	54	7,35	-6,91	2,78E-05	Überstand
6	85	7,43	-6,73	4,02E-05	Überstand
7	42	7,72	-7,08	1,53E-04	Überstand
7	54	7,66	-7,06	1,16E-04	Überstand
7	85	7,75	-7,04	1,75E-04	Überstand
7	103	7,71	-7,05	1,46E-04	Überstand

7	103	7,71	-7,03	1,46E-04	Extraktion, wässriger Phase
---	-----	------	-------	----------	-----------------------------

Tabelle A24: Liste der Löslichkeitsexperimente mit $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$ in 1,02 m NaCl mit berechneter Carbonatkonzentration.

Experiment	Equilibrierungszeit [Tage]	pH _m	log Pu	[CO ₃ ²⁻]	Kommentar
1	92	7,71	-8,24	2,06E-04	Ultrafiltrat (10kD)
1	378	7,78	-8,33	2,84E-04	Ultrafiltrat (10kD)
2	92	7,9	-8,36	4,94E-04	Ultrafiltrat (10kD)
2	378	7,97	-8,21	6,81E-04	Ultrafiltrat (10kD)
3	92	8,11	-7,96	1,30E-03	Ultrafiltrat (10kD)
3	378	8,17	-8,02	1,71E-03	Ultrafiltrat (10kD)
4	92	8,32	-7,24	3,41E-03	Ultrafiltrat (10kD)
4	378	8,38	-7,3	4,50E-03	Ultrafiltrat (10kD)
5	92	8,53	-6,39	8,98E-03	Ultrafiltrat (10kD)
5	378	8,57	-6,49	1,08E-02	Ultrafiltrat (10kD)
6	92	8,79	-5,3	2,97E-02	Ultrafiltrat (10kD)
6	378	8,81	-5,37	3,26E-02	Ultrafiltrat (10kD)
7	92	9,05	-5,17	9,85E-02	Ultrafiltrat (10kD)
7	378	9,05	-5,15	9,85E-02	Ultrafiltrat (10kD)
8	77	8,5	-6,68	7,82E-03	Ultrafiltrat (10kD)
9	77	8,71	-5,54	2,06E-02	Ultrafiltrat (10kD)

Publikationsliste:

Publiziert

P. Müller, D. Fellhauer, D. Schild, X. Gaona, K. Dardenne, J. Rothe, M. Altmaier, H. Geckeis, Solubility, Speciation and Thermodynamics of $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in Carbonate Containing NaCl Solutions, *Angewandte Chemie International Edition* **2025**.
<https://doi.org/10.1002/anie.202515522>

(P. Müller, D. Fellhauer, D. Schild, X. Gaona, K. Dardenne, J. Rothe, M. Altmaier, H. Geckeis, *Löslichkeit, Speziation und Thermodynamik von $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonathaltigen NaCl-Lösungen*, *Angewandte Chemie* **2025**. <https://doi.org/10.1002/ange.202515522>)

D. Fellhauer, O. Walter, J. Rothe, K. Dardenne, D. Schild, R. Meier, P. Müller, Y. Jo, X. Gaona, M. Altmaier, H. Geckeis, Unexpected $\{\text{Pu}_{60}\}$ Cage Cluster Units in New Plutonium(VI) Oxidohydroxides **2026**. <http://dx.doi.org/10.1002/anov.70018>

Teilnahme an Konferenzen als Erstautor:

Vorträge

2023: 28. Koordinierungsgespräch KIT/INE – PSI/LES - Karlsruhe (Deutschland) - Solubility, speciation and thermodynamics of $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonate containing NaCl solutions

2024: Plutonium Futures - The Science 2024, ANS (American Nuclear Society), Charleston (Amerika) - Solubility, speciation and thermodynamics of $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonate containing NaCl solutions

2024: GDCh 2024: Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie 2024, Karlsruhe (Deutschland), Solubility, speciation and thermodynamics of $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonate containing NaCl solutions

Poster

2024: ATAS - AnXAS 2024 - 2nd Joint Workshop, Karlsruhe (Deutschland), Solubility, speciation and thermodynamics of $\text{PuCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ in carbonate containing NaCl solutions