

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

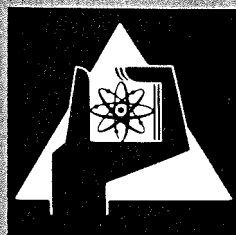
Dezember 1977

KFK 2404

Entwicklungsgruppe Kernmaterialsicherung

**Zur Löslichkeit von Plutonium in Wasser**

G. Nägele



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2404

ENTWICKLUNGSGRUPPE KERNMATERIALSICHERUNG

ZUR LÖSLICHKEIT VON PLUTONIUM  
IN WASSER

G. NÄGELE

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG MBH, KARLSRUHE



## Zusammenfassung

In einer theoretischen Studie wurde der chemische Gleichgewichtszustand gesättigter Plutoniumlösungen in Wasser und die Löslichkeitserhöhung von Plutonium durch EDTA-Zugaben bestimmt. Es zeigte sich, daß - nach dem derzeitigen Kenntnisstand - Plutoniumkonzentrationen in Wasser eventuell bis in den Bereich Gramm/Liter zumindest prinzipiell erreichbar erscheinen. Die dazu erforderlichen EDTA-Zugaben sind nicht größer als die eingesetzte Pu-Menge. Aufgrund reaktionskinetischer Überlegungen kann man jedoch vermuten, daß sich diese hohen Konzentrationen unter Umweltbedingungen nur sehr schwer oder gar nicht erreichen lassen. Diese Frage kann jedoch nur in Experimenten unter realen Umweltbedingungen geklärt werden.

## ON THE SOLUBILITY OF PLUTONIUM IN WATER

### Abstract

In a theoretical study, the chemical equilibrium state of saturated Plutonium solutions in water was determined and the effect of the addition of EDTA on the solubility of Plutonium estimated. Concentrations of Plutonium in true solution in the range of grams/litre seem - according to the present knowledge - to be achievable, at least in principle. The amount of EDTA necessary is not larger than the total amount of plutonium. It is however questionable, specially after taking into account all possible effects of reaction kinetics, whether such high concentrations can be achieved at all under normal environmental conditions. Only experiments under real world conditions can give an answer to this question.

## INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung
2. Thermodynamische Grundlagen
3. Das Mathematische Problem
4. Das chemische Modellsystem
5. Die Ergebnisse der Rechnungen
6. Schlußfolgerung
7. Literaturverzeichnis

### Anhänge

- A.1 Pu-Karbonatkomplexe
- A.2 Programmbeschreibung

## 1. Einleitung

Bereits 1974 wurde von M. Wilhelmi eine Literaturstudie durchgeführt und der gegenwärtige Kenntnisstand über die Auswirkungen einer Plutoniumkontamination des Bodens bzw. des Wassers zusammengetragen /1/. Die Fragestellung der Studie war die Abschätzung der Unfallrisiken beim Einsatz von Pu-238-Isotopenbatterien in Herzschrittmachern. Daher wurden im wesentlichen die Auswirkungen von Kontaminationen mit schwerlöslichem PuO<sub>2</sub> betrachtet. Über die maximalen Auswirkungen bei einer Dispersion leichtlöslicher Pu-Verbindungen in Wasser gibt die Studie daher keine direkte Auskunft.

Die zitierte Literatur vermittelte aber den Eindruck, daß aus einer ganzen Reihe von Gründen die möglichen Auswirkungen einer Plutoniumdispersion in Wasser gegenüber anderen Inkorporationswegen vergleichsweise gering erscheinen. Daher wurden sie wohl bisher auch noch nicht im gleichen Umfang systematisch untersucht.

Einer der Gründe liegt in der geringen Löslichkeit der gängigen Pu-Verbindungen in (fast) reinem Wasser bzw. in physiologischen Lösungen. Diese ist im wesentlichen dadurch begrenzt, daß auch leichtlösliche Pu-Verbindungen in neutralem Wasser hydrolysieren, wobei Plutonium als festes Hydroxid ausfällt. Die chemischen Prozesse, denen Plutonium in natürlichen Wasservorkommen unterliegt, und die maximal erreichbaren Konzentrationen wurden von Andelman und Rozzell /2/, von Silver /3/, /4/ und von Polzer /5/ untersucht.

Andelman und Rozzell betrachteten zunächst die Löslichkeit von Plutonium in Wasser bei verschiedenem pH und berechneten die Konzentration der Pu-Ionen der verschiedenen Wertigkeitsstufen (III, IV, V und VI) im Gleichgewicht mit dem jeweiligen Hydroxid, ohne jedoch die Übergänge zwischen den Wertigkeitsstufen zu berücksichtigen. Da jedoch Plutonium in wässrigen Lösungen bei höherem pH im wesentlichen als kolloidal gelöstes Pu(IV)-Polymer vorliegt, legten sie den Schwerpunkt ihrer Arbeiten auf die experimentelle Untersuchung der Eigenschaften kolloidaler Pu-Lösungen.

In Form solcher kolloidaler Lösungen lassen sich relativ hohe Pu-Konzentrationen in neutralem Wasser (pH 7) erreichen. Diese Kolloide werden jedoch sehr stark an Quarz oder Eisen /13/, aber auch im Boden /6/ adsorbiert. Auch bei der Filtration im Rahmen der normalen Trinkwasseraufbereitung werden Kolloide praktisch vollständig entfernt. Für die möglichen Auswirkungen bei einer Kontamination des Trinkwassers ist daher die Konzentration echt gelöster Ionen maßgebend /7/.

In verschiedenen Arbeiten /3/ beschäftigte sich Silver mit den Disproportionierungsreaktionen von Plutonium in Wasser in Abhängigkeit vom pH und behandelte dabei auch das Problem der Maximalkonzentration freier Pu-Ionen in Wasser. Speziell das Problem der maximal in natürlichen Wasservorkommen erreichbaren Konzentrationen echt gelösten Plutoniums behandelte er in seiner Arbeit "Plutonium in Natural Waters" /4/, in der er ein phänomenologisches Modell zur Bestimmung der Pu-Konzentration unter Berücksichtigung der Komplexbildung angibt. Da jedoch die Komplexbildung über experimentell zu bestimmende Faktoren in das Modell eingeht, ist es für unsere Zwecke nicht geeignet, auch gibt Silver nur ein hypothetisches Beispiel an.

Eine ausführliche theoretische Berechnung der Zustandsformen und Maximalkonzentrationen von Plutonium in Wasser wurde von Polzer durchgeführt /5/. Er kam dabei zu dem Ergebnis, daß im thermodynamischen Gleichgewicht die Löslichkeit von Plutonium in Wasser



praktisch im gesamten ( $E^h, pH$ )-Bereich durch festes  $PuO_2$  kontrolliert wird. Für den Fall der Löslichkeitskontrolle durch  $PuO_2$  erhielt er das Ergebnis, daß die Konzentration gelösten Plutoniums in Wasser im ( $E^h, pH$ )-Bereich natürlicher Wasservorkommen die zulässigen Maximalwerte (nach RCG) nicht überschreiten kann. Dabei berücksichtigte er allerdings zunächst keine Komplexbildung. In einem zweiten Schritt berücksichtigte er dann die Bildung von  $PuCO_3^{2+}$  bei einer  $CO_3^{2-}$ -Konzentration, die im Gleichgewicht mit dem  $CO_2$  der Atmosphäre steht. Für die Stabilitätskonstante dieses Komplexes setzte er einen Wert von  $\log K = 36.3$  ein, den er aus den Meßdaten von Moskvin und Gel'man /15/ unter Verwendung eines geänderten Wertes für das Löslichkeitsprodukt von  $Pu(OH)_4$  neu berechnete. Für diesen Fall (Löslichkeitskontrolle durch  $PuO_2$ ) erhielt er Pu-Maximalkonzentrationen, die bei  $pH < 10$  unabhängig vom Redoxpotential waren, und bei  $pH 7$  um etwa 2 Größenordnungen über dem maximal zulässigen Wert lagen.

Daneben betrachtete Polzer auch den Fall der Löslichkeitskontrolle durch  $Pu(OH)_4$ , die aus reaktionskinetischen Überlegungen dann anzunehmen ist, wenn Plutonium aus einer übersättigten Lösung ausgefällt und nicht  $PuO_2$  aufgelöst wird. Für diesen Fall erhielt Polzer Pu-Konzentrationen (allerdings ohne Berücksichtigung von Komplexen), die für die ( $E^h, pH$ )-Werte natürlicher Wasservorkommen unter bzw. nur wenig über den zulässigen Maximalkonzentrationen lagen.

Nach diesen Untersuchungen sollte daher allein die Schwerlöslichkeit bzw. Hydrolyseneigung der gängigen Pu-Verbindungen in Wasser die Entstehung von Pu-Konzentrationen wesentlich oberhalb der für Trinkwasser zulässigen Grenzwerte verhindern. Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun zu klären, ob diese Aussage auch dann noch zutrifft, wenn die Möglichkeiten, die zu einer Löslichkeitserhöhung von Plutonium führen, insbesondere der Zusatz komplexbildender Stoffe, mit berücksichtigt werden.

## 2. Thermodynamische Grundlagen<sup>1)</sup>

Gleichgewichtsbedingungen:

Wir betrachten ein chemisches System im thermodynamischen Gleichgewicht.

Bezeichnungen:

T sei die (absolute) Temperatur  
V das Volumen  
p der Druck des Systems.

Die thermodynamischen Zustandsfunktionen des Systems seien bezeichnet mit:

E Innere Energie  
S Entropie

Weiter werden die davon abgeleiteten Zustandsfunktionen betrachtet:

F: = E - T · S            Freie Energie  
H: = E + p · V            Enthalpie  
G: = H - T · S            Freie Enthalpie  
                              (Gibbs'sche Freie Energie)

Die aus dem 2. Hauptsatz folgende Gleichgewichtsbedingung für das System lautet dann je nach den vorliegenden Nebenbedingungen folgendermaßen:

Isoliertes System  
(E,V) = const            S = Maximum

Isotherm/isochores System  
(T,V) = const            F = Minimum

---

<sup>1)</sup> Als Vorlage bei der Abfassung dieses Kapitels dienten die Bücher von F. Reif /8/ und Becker /9/.

Isotherm/isobares System

$$(T, p) = \text{const}$$

G = Minimum

Wir wollen die Konsequenzen dieser Gleichgewichtsbedingung für den Ablauf chemischer Reaktionen im System untersuchen. Dazu treffen wir zunächst folgende Annahmen:

- Das System sei homogen (bestehe also aus nur einer Phase).
- Es bestehe aus  $m$  verschiedenen Molekelsorten und enthalte  $N_i$  Molekeln der Sorte  $B_i$  ( $i \in \{1, \dots, m\}$ ).
- Im System sei eine chemische Reaktion unter Umwandlung von Molekeln ineinander möglich.

Eine chemische Reaktion in einem solchen System kann ganz allgemein beschrieben werden durch eine Reaktionsgleichung der Form:

$$\sum_{i=1}^m b_i \cdot B_i = 0 \quad (2.1)$$

wobei  $B_i$  als chemisches Symbol der  $i$ -ten Molekelsorte zu interpretieren ist (Da bei chemischen Reaktionen die Gesamtmaterie erhalten bleibt, kann diese Gleichung auch als Massenbilanz für diese Reaktion bei einem Formelumsatz in Mol interpretiert werden.  $B_i$  ist dann als Molekulargewicht der  $i$ -ten Molekelsorte anzusehen.). Führt man die Reaktionslaufzahl  $\lambda$  ein, die den Formelumsatz in Mol bei der Reaktion angibt, so erhält man für die Änderung der Molekelzahlen beim Ablauf der Reaktion:

$$dN_i = L \cdot b_i \cdot d\lambda ; \quad i \in \{1, \dots, m\} \quad (2.2)$$

$L :=$  Loschmidtzahl

Betrachten wir das Reaktionsgleichgewicht für den Fall des isolierten Systems, dann nimmt die Entropie einen maximalen Wert an. Ist

$$S = S(E, V, N_1, \dots, N_m)$$

partiell nach den  $N_j$  ( $i \in \{1, \dots, m\}$ ) differenzierbar und besitzt als Funktion von  $N_1, \dots, N_m$  bei festen Werten von  $E$  und  $V$  ein echtes Maximum, so können wir die Gleichgewichtsbedingung in differentieller Form schreiben:

$$dS_{(E,V)=\text{const}} = \sum_j \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{E,V,N^j} \cdot dN_j = 0 \quad (2.3)$$

$$N^j := (N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_m)$$

Mit der Abkürzung:

$$\mu_j := -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{E,V,N^j} \quad (2.4)$$

erhalten wir die Gleichgewichtsbedingung in der Form:

$$\sum_{j=1}^m \mu_j \cdot b_j = 0 \quad (2.5)$$

$\mu_j$  wird als "chemisches Potential" der Molekeln  $j$  im System bezeichnet.

Nach /8/ ist (2.5) die allgemeine Gleichgewichtsbedingung für chemische Reaktionen innerhalb eines homogenen Systems. Für isotherm/isochore und für isotherm/isobare Systeme folgt dies direkt aus den Beziehungen:

$$\mu_j := -T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{E,V,N^j} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,N^j} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,P,N^j} \quad (2.6)$$

Aus diesen Beziehungen folgt für  $(T,V) = \text{const}$  auch:

$$\Delta F = \sum_j b_j \mu_j \quad (2.7)$$

wobei  $\Delta F$  die Änderung der Freien Energie des Systems bei einem Formelumsatz  $\lambda = 1$  gemäß der Reaktion  $\sum_j b_j B_j = 0$  ist.

Die chemischen Potentiale  $\mu_j$  sind ihrerseits Funktionen der Zustandsvariablen des Systems, z.B.:

$$\mu_j = \mu_j (T, V, N_1, \dots, N_m)$$

Aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (2.5) folgt daher bei festen Werten für T und V eine Beziehung zwischen den Molekelzahlen  $N_i$ . Um sie zu bestimmen, benötigen wir die Kenntnis der expliziten Abhängigkeit der chemischen Potentiale von den Molekelzahlen  $N_i$ .

Chemische Potentiale:

Unter der Voraussetzung, daß es keine Wechselwirkung zwischen den Molekeln gibt, läßt sich diese Abhängigkeit explizit aus der statistischen Thermodynamik ableiten.

Es ist:

$$F = -kT \ln Z \quad (2.8)$$

wo Z die Zustandssumme des Systems  
k die Boltzmannkonstante ist.

Unter der getroffenen Voraussetzung läßt sich die Zustandssumme faktorisieren:

$$Z = \prod_{i=1}^m \frac{\xi_i^{N_i}}{N_i!}$$

wobei  $\xi_i$  die Zustandssumme einer Molekel  $B_i$  ist, die noch von T und V, nicht aber von den Molekelzahlen abhängt. Der Faktor  $N_i!$  im Nenner berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit der einzelnen Molekeln einer Sorte. Unter Ausnutzung der Stirlingschen Formel erhält man daher:

$$\mu_j = -kT \ln \xi_j (T, V) + kT \ln N_j$$

Oder wenn man anstelle der Teilchenzahlen  $N_j$  die entsprechenden molaren Konzentrationen  $c_j$  einführt:

$$\mu_j^C = \mu_j^{CO} (T, V) + RT \ln c_j \quad (2.9)$$

mit:

$$\mu_j^{CO} = RT \ln \xi_j (T, V) + RT \ln (L \cdot V)$$

Dabei ist:

$$c_j = \frac{N_j}{L \cdot V} \quad ; \quad \mu_j^C = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial c_j} \right)_{T, V, c_1, \dots, c_{j-1}, c_{j+1}, \dots, c_m}$$

Diese Beziehung gilt strenggenommen nur für ideale Gase, bei denen die Voraussetzung der Wechselwirkungsfreiheit definitionsgemäß erfüllt ist. In kondensierten Systemen, für die wir uns interessieren, unterliegen die Molekeln teilweise einer sehr starken Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung liefert einen Beitrag  $F_w$  zur Freien Energie des Systems, der zur Freien Energie des wechselwirkungsfreien Systems zu addieren ist. Ein entsprechender additiver Wechselwirkungsterm kommt zum chemischen Potential der Molekelsorte  $B_j$  hinzu, das sich rein formal schreiben läßt als Summe zweier Terme, von denen der erste nur von  $T$  und  $V$  abhängt, während der zweite im wesentlichen die Abhängigkeit von den Konzentrationen der Molekeln wiedergibt:

$$\mu_j^C = \mu_j^{CO} (T, V) + RT \ln a_j \quad (2.10)$$

$a_j = a_j (T, V, c_1, \dots, c_m)$  ist die "chemische Aktivität" der Molekeln  $B_j$  im System.

Neutrale Moleküle in verdünnter Lösung:

Neutrale Moleküle in verdünnter Lösung unterliegen zunächst einer starken Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel. Dabei umgeben sich die Moleküle mit einer Hülle aus Lösungsmittelmolekülen, die sie gegenüber einer Wechselwirkung untereinander und mit anderen

Molekeln abschirmen. Solange die Ausbildung der Solvathülle nicht behindert wird, liefert jedes Molekül denselben Beitrag zum Wechselwirkungsterm der Freien Energie, unabhängig von der Konzentration, also:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial F_w(T, V, N_1, \dots, N_m)}{\frac{1}{L \cdot V} \cdot \partial N_j} = \mu_j^w \sim \text{const}(c_1, \dots, c_m)$$

und damit für das chemische Potential:

$$\mu_j = \mu_j^o(T, V) + RT \ln c_j \quad (2.11)$$

mit:

$$\mu_j^o = -RT \ln \xi_j + RT \ln (L \cdot V) + \mu_j^w(T, V)$$

D.h. die chemische Aktivität neutraler Moleküle in verdünnter Lösung ist gleich ihrer Konzentration:

$$a_j(T, V, c_1, \dots, c_m) = c_j$$

Ionen in verdünnter Lösung:

Ionen reagieren zunächst ebenso wie neutrale Moleküle mit dem Lösungsmittel unter Ausbildung einer Solvathülle. Aufgrund ihrer elektrischen Ladung kommt es jedoch zu einer zusätzlichen Wechselwirkung aller Ionen untereinander, die auch in größerer Verdünnung nicht vernachlässigt werden kann.

Debye und Hückel berechneten näherungsweise für verdünnte Lösungen den Beitrag dieser elektrostatischen Wechselwirkung zur Freien Energie und damit zum chemischen Potential. Sie erhielten für den Aktivitätskoeffizienten:

$$-\log f_i = \frac{z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I}} \quad (2.12)$$

Dabei ist:            I    die Ionenstärke:  
                           $I := 1/2 \sum_j z_j^2 \cdot c_j$   
  
                           $z_i$     die Ladung des Ions  
                          a    der mittlere Durchmesser  
  
                          A,B    temperaturabhängige Konstanten:  
                           $A := 1825 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \rho_s^{-1/2}$   
                           $B := 503 (\epsilon T)^{-1/2} \rho_s^{-1/2}$

Die Näherung von Debye-Hückel gilt selbst nur für relativ verdünnte Lösungen. Einen größeren Geltungsbereich hat die von Davies /10/ angegebene Gleichung:

$$-\log f_i = z_i^2 \cdot A \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3 I \right) \quad (2.13)$$

A hat dieselbe Bedeutung wie vorher:

Für Wasser bei 25°C gilt:

$$\begin{aligned} A &= 0.509 \\ B &= 3.3 \\ 0.25 \text{ nm} &\leq a \leq 1.1 \text{ nm} \\ \text{und } a \cdot B &\approx 1 \end{aligned}$$

Freie Elektronen:

Die Freie Energie eines Systems ist gleich der mechanischen Arbeit, die das System bei einem isotherm/isochoeren Prozeß ((T,V)=const) maximal leisten kann.

Der Beitrag eines freien, d.h. chemisch nicht gebundenen, Elektrons zur Freien Energie des Systems entspricht daher formal einer potentiellen Energie des Elektrons im System und kann geschrieben werden:

$$\frac{\partial F(T, V, N_1, \dots, N_m)}{\partial N_{e^-}} = q_{e^-} \cdot \phi$$



Dabei hat  $\phi$  die Bedeutung eines elektrischen Potentials. Dieses ist nur bis auf eine additive Konstante definiert; es wird daher normalerweise bezogen auf das Potential der Wasserstoffnormalelektrode  $\phi_h$ . Wir definieren als

$$\text{Redoxpotential: } E^h := \phi - \phi_h \quad (2.14)$$

$E^h$  ist ein leicht meßbares Maß für die chemische Aktivität der freien Elektronen. Wir definieren daher:

$$\ln a_{e^-} := \frac{L \cdot q_{e^-}}{RT} \cdot E^h \quad (2.15a)$$

und erhalten damit das chemische Potential der "freien" Elektronen in der Form:

$$\mu_{e^-} = \mu_{e^-}^0 + RT \ln a_{e^-} \quad (2.15b)$$

$$\text{mit } \mu_{e^-}^0 := 0$$

Bemerkung:

Die hier angegebene Definition des Redoxpotentials entspricht der Vorzeichenkonvention der I.U.P.A.C. /11/. Zur entgegengesetzten Vorzeichenkonvention kommt man über folgende Überlegung:

Die Abgabe freier Elektronen durch reduzierende Substanzen führt zu einer Ladungstrennung und damit zum Aufbau eines elektrischen Potentials. Als Redoxpotential wird dann dasjenige elektrische Potential definiert, das ein "freies" Elektron im elektrostatischen Gleichgewicht erfährt (wiederum bezogen auf das Potential der Wasserstoffnormalelektrode). Diese Konvention wird von Polzer verwendet.

Chemisches Potential reiner kondensierter Phasen:

Für reine homogene Phasen gilt:

$$\mu = \frac{\partial G(T, p, N)}{\partial N} = \frac{G}{N}$$

also:  $G = N \cdot g(T, p)$

Andererseits gilt:

$$\frac{\partial g(T, p)}{\partial p} = \frac{V}{N}$$

In kondensierten Phasen ist nun die Teilchendichte  $\frac{N}{V}$  über einen weiten Bereich von T und p praktisch konstant:

$$\frac{N}{V} \approx \text{const}(T, p, N)$$

Daraus folgt:

$$G \approx p \cdot V + N \cdot h(T)$$

wegen:  $F = G - p \cdot V$

also auch:  $\mu = \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \approx h(T)$

Dies soll gleich sein:

$$\mu = \frac{\partial G(T, p, N)}{\partial N} = \frac{G}{N} \approx \frac{p \cdot V + N \cdot h(T)}{N}$$

Das heißt, die Näherung ist so lange gültig, solange der Term  $p \cdot V$  neben der Freien Energie F vernachlässigbar ist, also F und G gleichgesetzt werden können. In dieser Näherung ist das chemische Potential reiner kondensierter Phasen unabhängig von der Teilchenzahl, die chemische Aktivität also konstant. Sie kann daher gleich 1 gesetzt werden:

$$\mu_j = \mu_j^{\circ}(T, V) + RT \ln a_j \quad (2.16)$$

mit  $a_j := 1$

Diese Näherung ist gültig sowohl für Moleküle in reinen festen Phasen als auch für die Moleküle des Lösungsmittels in verdünnten Lösungen.

Chemisches Reaktionsgleichgewicht:

Aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (2.5):

$$\sum_{i=1}^m b_i \mu_i = 0$$

für eine Reaktion:

$$\sum_{i=1}^m b_i B_i = 0$$

folgt mit der allgemeinen Struktur der chemischen Potentiale:

$$\mu_j = \mu_j^{\circ} + RT \ln a_j$$

$$RT \sum_i b_i \cdot \ln a_i = -\sum_i b_i \mu_i^{\circ} \quad (2.17)$$

Dabei sind die chemischen Aktivitäten i.a. Funktionen der Zustandsvariablen des Systems:

$$a_i = a_i(T, V, c_1, \dots, c_m)$$

Für den speziellen Fall  $a_i = c_i$  für alle  $i$  mit  $b_i \neq 0$  folgt daraus das Massenwirkungsgesetz:

$$\prod_{i=1}^m c_i^{b_i} = \exp \left\{ -\frac{\sum \mu_i^{\circ}}{RT} \right\} \quad (2.18)$$

Für den Fall, daß Elektronen an der Reaktion beteiligt sind (obdA  $B_m = e^-$ ), folgt die Nernst'sche Gleichung:

$$E^h = E^o + \frac{RT}{b_{e^-} \cdot F} \cdot \ln \left( \prod_{i=1}^{m-1} a_i^{b_i} \right) \quad (2.19)$$

$E^o$  Standardpotential der Reaktion

$$E^o := \frac{RT}{b_{e^-} \cdot F} \cdot \sum_{i=1}^m b_i \cdot \mu_i^o$$

F Faradaykonstante

$$F := /q_{e^-}/ \cdot L$$

Nach dem bisher Gesagten gelten diese Gleichgewichtsbedingungen nur für Reaktionen in einem homogenen System. Nach /8/ gilt jedoch auch beim Übergang einer Substanz von einer Phase I in eine andere, II, die Bedingung:

$$\mu_I = \mu_{II} \quad (2.20)$$

Daraus folgt, daß die Gleichgewichtsbedingung (2.5) auch für Reaktionen mit Beteiligung mehrerer Phasen gilt. Während jedoch das chemische Potential gelöster Molekeln als (monotone) Funktion von deren Konzentration über einen weiten Wertebereich variiert, die Gleichgewichtsbedingung also immer erfüllbar ist, ist das chemische Potential von Molekeln in reinen kondensierten Phasen unabhängig von der Anzahl der Molekeln in diesen Phasen. Das chemische Potential reiner fester Phasen also (für gegebene Werte von (T,V) bzw. (T,p)) konstant. Die Gleichgewichtsbedingung (2.5) bei Reaktionen zwischen zwei Phasen ist daher in aller Regel nicht erfüllbar. Man muß dann von der Gleichgewichtsbedingung in der ursprünglichen Form ausgehen. Daraus folgt, daß die Reaktion so lange in Richtung niedrigerer Freier Energie abläuft, bis die Phase mit dem höheren chemischen Potential völlig aufgebraucht ist.

Die Gleichgewichtsbedingung für eine Reaktion zwischen einer homogenen Lösungsphase und einer festen Phase ist dann als Nebenbedingung zu schreiben:

$$RT \sum_j b_j \ln a_j \leq \sum_j -b_j \mu_j^0 \quad (2.21)$$

Dabei muß die Reaktion in Richtung einer Auflösung der festen Phase geschrieben werden (andernfalls kehrt sich die Größenrelation um). Die feste Phase kann im Gleichgewicht neben der gelösten nur dann existieren, wenn in dieser Relation das Gleichheitszeichen gilt.

### 3. Mathematische Form des Gleichgewichtsproblems im homogenen System

System der Reaktionsgleichgewichte:

Wir betrachten wieder ein homogenes System, das  $m$  Molekelsorten  $B_1, \dots, B_m$  enthalte. In Kapitel 2 wurde gezeigt, daß jeder chemischen Reaktion

$$\sum_{j=1}^m b_j \cdot B_j = 0 \quad (2.1)$$

eine Gleichgewichtsbedingung:

$$RT \cdot \sum_i b_i \ln a_i = -(\sum_i b_i \mu_i^0) \quad (2.17)$$

entspricht, also eine Beziehung, die linear ist in den Logarithmen der chemischen Aktivitäten  $a_i$  der  $m$  Substanzen des Systems. Gäbe es in dem System  $m$  linear unabhängige Gleichgewichtsreaktionen, also  $m$  chemische Reaktionen, von denen sich keine als Überlagerung der anderen darstellen läßt, so wäre das System dadurch vollständig bestimmt. Tatsächlich lassen sich genau  $m$  linear unabhängige Beziehungen der Form (2.1) angeben. Diese entsprechen jedoch nicht alle zulässigen chemischen Reaktionen, da diese den Gesetzen der Materialerhaltung genügen müssen.

Nehmen wir an, die  $m$  Molekeln  $B_j$  seien aufgebaut aus  $n$  Grundbausteinen  $A_1, \dots, A_n$  (darunter sind die bei chemischen Reaktionen unveränderlichen Atomrümpfe sowie die Valenzelektronen zu verstehen). Die Molekeln des Systems mögen sich folgendermaßen aus den Grundbausteinen zusammensetzen:

$$B_i = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} A_j \quad (i \in \{1, \dots, m\})$$

Die Gesamtzahl der Grundbausteine im System ist dann:

$$N_{A_j} = \sum_{i=1}^m \alpha_{ij} \cdot N_{B_i} \quad (j \in \{1, \dots, n\})$$

Durch eine chemische Reaktion darf die Zahl der Grundbausteine nicht verändert werden. Daraus folgt mit (2.2):

$$\sum_{i=1}^m \alpha_{ij} \cdot b_i = 0 \quad (j \in \{1, \dots, n\})$$

Zwischen den  $m$  Reaktionskoeffizienten  $b_i$  einer jeden Reaktion bestehen daher  $n$  lineare Beziehungen, denen sie genügen müssen. Von diesen  $n$  Beziehungen sind jedoch in der Regel nicht alle linear unabhängig, sondern nur  $l \leq n$ . D.h. daß sich die  $m$  Molekeln aus  $l$  verschiedenen Atomgruppen  $Y_1, \dots, Y_l$  zusammensetzen lassen:

$$B_i = \sum_{j=1}^l y_{ij} \cdot Y_j \quad (3.1)$$

Maximal sind  $m$  linear unabhängige Beziehungen der Materialerhaltung möglich, mindestens jedoch eine (außer im trivialen Fall  $m = 0$ ):

$$1 \leq l \leq m. \quad (3.2)$$

Im System gibt es daher  $r = m - l$  linear unabhängige Reaktionsgleichungen, die den Bedingungen der Materialerhaltung genügen. Aus den Gleichgewichtsbedingungen bezüglich dieser Reaktionen folgt daher folgendes lineares Gleichungssystem (in Matrizenform):

$$\begin{pmatrix} b_{11} & \dots & b_{1m} \\ \cdot & & \\ \cdot & & \\ \cdot & & \\ \cdot & & \\ b_{r1} & \dots & b_{rm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ X_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ K_r \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Dabei haben wir die Abkürzungen eingeführt:

$$X_j := \log a_j \quad (3.3a)$$

$$(j \in \{1, \dots, m\})$$

und:

$$\begin{pmatrix} K_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ K_r \end{pmatrix} := \frac{(-1)}{RT \ln 10} \cdot \begin{pmatrix} b_{11} & \dots & b_{1m} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ b_{r1} & \dots & b_{rm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_1^0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mu_m^0 \end{pmatrix} \quad (3.3b)$$

Das System der Nebenbedingungen:

Da  $0 \leq r \leq m-1$  gilt, sind die  $m$  unbekanntes Zustandsvariablen des Systems  $X_j$  durch das Reaktionsgleichgewicht in keinem Fall vollständig bestimmt. Hinzukommen müssen in jedem Fall  $l$  linear unabhängige Nebenbedingungen, durch die die Mengen der verschiedenen Systembausteine  $Y_1, \dots, Y_l$  festgelegt werden. Je nach den Beziehungen des Systems zu umgebenden Systemen lassen sich verschiedene Typen von Nebenbedingungen unterscheiden, die zu verschiedenen mathematischen Problemtypen führen.

Parameterform der Nebenbedingungen:

Die einfachste Form der Nebenbedingungen ist die, daß das System in Kontakt steht mit einem zweiten System, durch das die chemische Aktivität von  $l$  Substanzen  $B_i$  im System fixiert wird:

$$X_j = p_j = \text{const} \quad (3.4)$$

$$(oBdA) \quad j \in \{r+1, \dots, m\}$$

Ein Beispiel für eine Nebenbedingung in Parameterform ist die Fixierung der  $H^+$ -Aktivität durch einen pH-Puffer bzw. des Redoxpotentials durch eine inerte Elektrode. Zu beachten ist, daß das



Fixieren der Aktivität von  $l$  Substanzen des Systems nur dann ein vollständiges System von Nebenbedingungen darstellt, wenn das System der Gleichungen (3.1):

$$B_i = \sum_{j=1}^l y_{ij} Y_j$$

für die ausgewählten  $l$  Substanzen linear unabhängig ist (z.B. darf keine der ausgewählten Substanzen ein Komplex der übrigen sein).

Für den Fall eines vollständigen Systems von Nebenbedingungen in Parameterform läßt sich die Lösung des Gleichgewichtsproblems dadurch vereinfachen, daß man anstelle des Systems von  $m$  linearen Gleichungen in  $m$  Unbekannten  $l$  lineare Gleichungssysteme mit jeweils nur  $r$  Gleichungen in  $r$  Unbekannten löst:

Der Lösungsvektor des Systems der Gleichungen (3.3) und (3.4) kann offenbar folgendermaßen in Komponenten zerlegt werden:

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_r \\ p_1 \\ \vdots \\ p_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_1^0 \\ \vdots \\ X_r^0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} + \sum_{j=1}^l p_j \cdot \begin{pmatrix} X_1^j \\ \vdots \\ X_r^j \\ \delta_{1j} \\ \vdots \\ \delta_{lj} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

mit:  $\delta_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{pmatrix}$

Denn dieser Vektor, der offensichtlich die Nebenbedingungen (3.4) erfüllt, ist genau dann Lösung auch des Reaktionsgleichgewichts (3.3), wenn gilt:

$$\begin{pmatrix} b_{11} & \dots & b_{1m} \\ \vdots & & \vdots \\ b_{r1} & \dots & b_{rm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^0 \\ \vdots \\ x_r^0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_1 \\ \vdots \\ K_r \end{pmatrix}$$

und:

$$\begin{pmatrix} b_{11} & \dots & b_{1m} \\ \vdots & & \vdots \\ b_{r1} & \dots & b_{rm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^j \\ \vdots \\ x_r^j \\ \delta_{1j} \\ \vdots \\ \delta_{lj} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$j \in \{1, \dots, l\}$$

Also:

$$\begin{pmatrix} b_{11} & \dots & b_{1r} \\ \vdots & & \vdots \\ b_{r1} & \dots & b_{rr} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^0 \\ \vdots \\ x_r^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_1 \\ \vdots \\ K_r \end{pmatrix} \quad (3.6a)$$

und:

$$\begin{pmatrix} b_{11} & \dots & b_{1r} \\ \vdots & & \vdots \\ b_{r1} & \dots & b_{rr} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1^j \\ \vdots \\ X_r^j \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} b_{1,r+1} & \dots & b_{1m} \\ \vdots & & \vdots \\ b_{r,r+1} & \dots & b_{rr} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_{1j} \\ \vdots \\ \delta_{lj} \end{pmatrix} \quad (j \in \{1, \dots, l\}) \quad (3.6b)$$

Bei numerischen Berechnungen wird der Rechenaufwand dadurch wesentlich reduziert.

Löslichkeitskontrolle durch feste Substanzen:

Eine andere Möglichkeit, wie die Materialmengen der Systembausteine  $Y_1, \dots, Y_l$  festgehalten sein können, ist die Löslichkeitskontrolle durch feste Phasen. D.h. mit der Lösung stehen  $s$  feste Phasen im Gleichgewicht, deren Moleküle sich aus den Systembausteinen  $Y_1, \dots, Y_l$  zusammensetzen. Wir erweitern unser System um diese  $s$  Substanzen und bezeichnen o.B.d.A. diese Substanzen mit  $B_{m+1}, \dots, B_{m+s}$ . Im erweiterten System stehen diese festen Substanzen über  $s$  linear unabhängige chemische Reaktionen im Gleichgewicht mit der Lösungsphase:

$$\sum_{j=1}^{m+s} \beta_{ij} B_j = 0 \quad (3.7)$$

$$(i \in \{1, \dots, s\}).$$

Daher gilt zusätzlich zu (3.3) nach (2.21), da es sich bei  $B_j$  für  $j \in \{m+1, \dots, m+s\}$  um feste Phasen handelt, für die  $X_j := 0$  gilt (2.16):

$$\begin{pmatrix} \beta_{11} & \dots & \beta_{1m} \\ \vdots & & \vdots \\ \beta_{s1} & \dots & \beta_{sm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_1 \\ \vdots \\ L_s \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

mit:

$$\begin{pmatrix} L_1 \\ \vdots \\ L_s \end{pmatrix} = \frac{(-1)}{RT \ln 10} \begin{pmatrix} \beta_{11} & \cdots & \beta_{1,m+s} \\ \vdots & & \vdots \\ \beta_{s1} & \cdots & \beta_{s,m+s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_1^0 \\ \vdots \\ \mu_{m+s}^0 \end{pmatrix} \quad (3.8a)$$

Auch dieses Gleichungssystem ist linear in den  $X_j$ , den Logarithmen der chemischen Aktivitäten. Im Falle  $s = 1$  ist das Problem daher durch (3.3) und (3.8) vollständig bestimmt. Die numerische Berechnung des kombinierten Gleichungssystems vereinfacht sich dadurch, daß man die allgemeine Parameterlösung (3.5) von (3.3) aus den Gleichungssystemen (3.6) bestimmt und diese Lösung in (3.8) einsetzt.

Wegen:

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_r \\ p_1 \\ \vdots \\ p_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_1^0 & \cdots & X_1^1 \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ X_m^0 & \cdots & X_m^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ p_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ p_1 \end{pmatrix} \quad (3.5a)$$

erhält man dann:

$$\Lambda \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ p_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ p_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ L_s \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

ein lineares System von  $s$  Gleichungen für die  $l$  unbekanntenen Parameter  $p_1, \dots, p_l$ . Dabei ist  $\Lambda$  die Löslichkeitskontrollmatrix:

$$\Lambda := \begin{pmatrix} \beta_{11} & \dots & \beta_{1m} \\ \vdots & & \\ \beta_{s1} & \dots & \beta_{sm} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} x_1^0 & \dots & x_1^1 \\ \vdots & & \vdots \\ x_m^0 & \dots & x_m^1 \end{pmatrix} \quad (3.9a)$$

In dieser Formulierung ergibt sich auch eine zwanglose Lösungsmöglichkeit für das Problem einer Kombination von Nebenbedingungen in Parameterform und Nebenbedingungen in Form einer Löslichkeitskontrolle.

Bisher sind wir davon ausgegangen, daß  $s \leq l$  voneinander linear unabhängige Reaktionen der Löslichkeitskontrolle bekannt sind. Ein häufiges Problem ist jedoch folgendes, daß durch die  $s$  für eine Löslichkeitskontrolle in Frage kommenden Reaktionen das System insgesamt oder in Teilsystemen überbestimmt ist. In diesem Fall können nicht alle betrachteten festen Phasen gleichzeitig mit der Lösungsphase im Gleichgewicht stehen. Daher kann in der Gleichgewichtsbedingung (2.21) nicht mehr das Gleichheitszeichen gefordert werden. Schreibt man alle Löslichkeitskontrollreaktionen in Richtung einer Auflösung der festen Phasen, so erhält man anstelle von (3.9) die linearen Restriktionen

$$\Lambda \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ p_1 \\ \vdots \\ p_1 \end{pmatrix} \leq \begin{pmatrix} L_1 \\ \vdots \\ L_s \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Zur Lösung des Gleichgewichtsproblems ist in diesem Fall der Vektor  $(p_1, \dots, p_1)$  unter den linearen Restriktionen (3.10) zu maximieren.

Nebenbedingungen im isolierten System:

Im isolierten System bleibt die Gesamtzahl aller Systembausteine  $Y_1, \dots, Y_l$  konstant (für  $(T, V) = \text{const}$  also auch die entsprechenden molaren Konzentrationen). Mit (3.1) ergeben sich daraus folgende Nebenbedingungen:

$$\sum_{i=1}^m y_{ij} \cdot C_{B_i} = \text{const}_j \quad (3.11a)$$

$(j \in \{1, \dots, l\})$

bzw. in Matrizenform:

$$\begin{pmatrix} Y_{11} & \cdots & Y_{m1} \\ \vdots & & \\ \vdots & & \\ Y_{1l} & \cdots & Y_{ml} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{B_1} \\ \vdots \\ C_{B_m} \end{pmatrix} = \vec{\text{const}} \quad (3.11)$$

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Typen sind diese Nebenbedingungen nicht linear in den Logarithmen der chemischen Aktivitäten  $X_j$ , sondern direkt in den Konzentrationen der beteiligten Substanzen. Das hat zur Folge, daß das Problem der Bestimmung der chemischen Aktivitäten im Gleichgewicht nicht mehr entkoppelt werden kann von der Umrechnung der chemischen Aktivitäten in Konzentrationen.

Umrechnung der Aktivitäten in Konzentrationen:

Zur vollständigen Lösung des Gleichgewichtsproblems ist es generell erforderlich, die in die Reaktionsgleichgewichte und teilweise auch die Nebenbedingungen eingehenden chemischen Aktivitäten umzurechnen in molare Konzentrationen. Bei  $m$  Substanzen in der Lösungsphase und  $s$  festen Phasen ergeben sich zusätzlich  $m+s$  Bestimmungsgleichungen:

$$a_i = a_i (T, V, c_1, \dots, c_m) \quad (3.12)$$

$$(i \in \{1, \dots, m+s\})$$

Für  $a_i (T, V, c_1, \dots, c_m)$  sind dabei die in Kapitel 2. angegebenen Ausdrücke einzusetzen, also  $a_i = c_i$  für neutrale Moleküle,  $a_i := 1$  für feste Phasen sowie das Lösungsmittel. Lediglich für Ionen in Lösung sind die komplizierten Ausdrücke nach Debye-Hückel bzw. nach Davies einzusetzen.

Tabelle I: Aktivitätskoeffizienten nach Davies

$I \backslash z_i$	1	2	3	4
0.0	1	1	1	1
0.001	0.97	0.87	0.73	0.57
0.01	0.90	0.66	0.40	0.19
0.02	0.87	0.58	0.29	0.11
0.04	0.83	0.48	0.20	0.06
0.06	0.81	0.43	0.15	0.04
0.08	0.79	0.40	0.13	0.03
0.1	0.78	0.37	0.11	0.02
0.2	0.75	0.31	0.07	0.01
0.4	0.73	0.29	0.06	0.007
0.6	0.74	0.30	0.07	0.008
0.8	0.76	0.34	0.09	0.013
1.0	0.79	0.39	0.12	0.024
2.0	1.02	1.07	1.16	1.31
5.0	2.58	44.4	$5 \times 10^3$	$4 \times 10^6$
10.0	13.8	$36 \times 10^4$	$2 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{18}$

Tabelle I zeigt nun eine Übersicht über die nach der Formel von Davies (2.13) berechneten Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  für verschiedene Ionenladungen und Ionenstärken. Bedenkt man, daß eine 1-molare  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung bereits einer Ionenstärke von 10 entspricht, eine  $10^{-2}$ -molare Lösung jedoch nur einer Ionenstärke von 0.1, so wird ersichtlich, daß bei den für uns interessanten Konzentrationen von kleiner  $10^{-2}$ -molar und der Ungenauigkeit der Rechnungen von 1-2 Größenordnungen die Näherung  $a_j = c_j$  auch für Ionen durchaus ausreicht, bei hohen Konzentrationen jedoch sehr schnell auch die Korrekturen nach Davies fragwürdig werden. Wir gehen daher im folgenden durchweg von der Näherung aus:

$$a_j = \begin{cases} c_j & \text{für alle gelösten Substanzen} \\ 1 & \text{für alle festen Substanzen} \\ & \text{sowie das Lösungsmittel} \end{cases} \quad (3.12a)$$

Gleichgewicht bei Nebenbedingungen unterschiedlichen Typs:

Wir lösen das Problem für den Fall, daß die Materialmengen der Systembausteine  $Y_1, \dots, Y_l$  im System durch folgende Nebenbedingungen festgelegt sind:

Die chemische Aktivität eines Bausteins (o.B.d.A.  $Y_1$ ) in der homogenen Phase sei begrenzt durch eine feste Phase  $B_{m+1}$ , deren Auflösung durch die Reaktion beschrieben werde:

$$\sum_{j=1}^{m+s} \beta_{1j} \cdot B_j = 0 \quad (3.13)$$

(im um die festen Phasen  $B_{m+1}, \dots, B_{m+s}$  erweiterten System). Andererseits sei die Menge dieses Systembausteins im erweiterten System begrenzt. Dadurch ergeben sich mit (3.1) als konkurrierende Nebenbedingungen die linearen Reaktionen:



$$\sum_{j=1}^{m+s} \beta_{1j} X_j \leq L_1 \quad (3.14a)$$

bzw.

$$\sum_{j=1}^m Y_{1j} c_{B_j} \leq c_{Y_1} \quad (3.14b)$$

$$L_1 := - \frac{1}{RT \ln 10} \sum_j \beta_{1j} \mu_j^0$$

Die chemische Aktivität eines anderen Systembausteins ( $Y_2$ ) unterliege der Begrenzung durch die Ausscheidung bzw. Auflösung der festen Phasen  $B_{m+2}, \dots, B_{m+s}$ . Ein entsprechendes System linear unabhängiger Restriktionen gemäß (2.21) sei:

$$\sum_{j=1}^{m+s} \beta_{ij} X_j \leq L_i \quad (3.15)$$

( $i \in \{2, \dots, s\}$ ).

Die Löslichkeitsbegrenzungen der Bausteine  $Y_1$  und  $Y_2$  seien voneinander unabhängig, d.h. in  $B_{m+1}$  sei  $Y_2$ , in den  $B_{m+2}, \dots, B_{m+s}$  sei  $Y_1$  nicht enthalten.

Die Mengen der übrigen Bausteine im System seien bestimmt durch die Nebenbedingungen in Parameterform:

$$\begin{pmatrix} X_{r+3} \\ \vdots \\ X_{r+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_3 \\ \vdots \\ p_1 \end{pmatrix} = \text{const} \quad (3.16)$$

Das Systemgleichgewicht ist daher bestimmt durch die Reaktionsgleichgewichte in der homogenen Phase (3.3), diese Nebenbedingungen (3.14), (3.15) und (3.16) sowie die Beziehungen, die die Umrechnung der chemischen Aktivitäten in Konzentrationen angeben und für die wir näherungsweise setzen

$$x_j = \begin{pmatrix} \log c_j & (j \in \{1, \dots, m-1\}) \\ 0 & (j \in \{m, \dots, m+s\}) \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

wobei wir o.B.d.A. das Lösungsmittel mit  $B_m$  bezeichnet haben. Aus (3.17) folgt, daß auch für das Lösungsmittel und im erweiterten System  $B_1, \dots, B_m, B_{m+1}, \dots, B_{m+s}$  für die festen Phasen die chemische Aktivität durch Nebenbedingungen in Parameterform festgelegt ist (dies gilt nach (2.16) allgemein, unabhängig von der Näherung (3.12a)).

Zur Bestimmung des Systemgleichgewichts lösen wir zunächst das System der Reaktionsgleichgewichte (3.3) in Parameterform, berechnen also gemäß (3.6a) und (3.6b) die Koeffizienten der "Lösungsmatrix":

$$\chi := \begin{pmatrix} x_1^0 & \dots & x_1^1 \\ \vdots & & \vdots \\ x_m^0 & \dots & x_m^1 \end{pmatrix} \quad (3.5b)$$

Zur Bestimmung des Systemgleichgewichts sind dann noch die Parameter  $p_1, \dots, p_1$  der allgemeinen Parameterlösung aus den Nebenbedingungen zu ermitteln und der Lösungsvektor der chemischen Aktivitäten nach (3.17) umzurechnen in den entsprechenden Vektor der Konzentrationen.

Die Parameter  $p_3, \dots, p_1$  folgen unmittelbar aus (3.16). Die Parameter  $p_1$  und  $p_2$  müssen aus den Nebenbedingungen (3.14) und (3.15) ermittelt werden. Da diese voneinander unabhängig sind, o.B.d.A.  $p_1$  aus (3.14) und unabhängig davon  $p_2$  aus (3.15). Gleichzeitig wird ermittelt, welche der konkurrierenden Gleichgewichtsbedingungen in (3.14) bzw. (3.15) im konkreten Fall das Gleichgewicht bestimmt.

Zur Bestimmung von  $p_2$  gehen wir von (3.10) aus:

$$\Lambda \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ p_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ p_1 \end{pmatrix} \leq \begin{pmatrix} L_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ L_s \end{pmatrix}$$

mit:

$$\begin{pmatrix} \lambda_{10} & \cdots & \lambda_{11} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \lambda_{s0} & \cdots & \lambda_{s1} \end{pmatrix} := \Lambda \quad (3.9b)$$

erhalten wir ( $p_0 := 1$ ):

$$\lambda_{i2} \cdot p_2 \leq L_i - \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 2}}^1 \lambda_{ij} \cdot p_j \quad (3.18)$$

$(i \in \{2, \dots, s\})$

Nach Voraussetzung sind diese Relationen unabhängig von  $p_1$ , also  $\lambda_{i1} = 0$  ( $i \in \{2, \dots, s\}$ ). Damit ist  $p_2$  ohne weiteres bestimmbar.

Zur Bestimmung von  $p_1$  folgt aus (3.14a):

$$\lambda_{11} \cdot p_1 \leq L_1 - \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 1}}^1 \lambda_{1j} \cdot p_j \quad (3.19)$$

Aus (3.14b) folgt mit (3.17):

$$\sum_{j=1}^m y_{1j} \cdot 10^{X_j} \leq c_Y$$

und mit (3.5):

$$\sum_{j=1}^m Y_{1j} \cdot \left( \prod_{k=0}^1 10^{x_j^k \cdot p_k} \right) \leq c_{Y_j}$$

Im Sonderfall, daß für alle  $x_j^1 \neq 0$  gilt:  $x_j^1 = x^1$ , läßt sich diese Beziehung nach  $p_1$  auflösen und wir erhalten:

$$x^1 \cdot p_1 \leq \log \left( \frac{c_{Y_1} - \Sigma_0}{\Sigma_1} \right) \quad (3.20)$$

mit den Abkürzungen:

$$\Sigma_{0,1} := \sum_j Y_{1j} \cdot 10^{\sum_{k \neq 1} x_j^k p_k} \quad (3.20a)$$

wobei die Summe über  $j$  im Falle  $\Sigma_0$  über alle  $j \in \{1, \dots, m\}$  zu erstrecken ist, für die gilt  $x_j^1 = 0$ , im Falle  $\Sigma_1$  dagegen über alle  $j \in \{1, \dots, m\}$  für die  $x_j^1 \neq 0$  ist. Aus (3.19) und (3.20) ist dann das maximale  $p_1$  und die restriktivste Nebenbedingung numerisch zu ermitteln.

Dieses Problem wurde für ein Tischrechnersystem HP9820A programmiert und damit die Gleichgewichtslösung eines Pu-EDTA-Systems bestimmt. Eine Programmbeschreibung befindet sich im Anhang (A.2). Ursprünglich war die Behandlung eines allgemeineren Gleichgewichtsproblems geplant, jedoch erwies sich die Kapazität des Tischrechners als nicht ausreichend.

#### 4. Das chemische Modellsystem<sup>1)</sup>

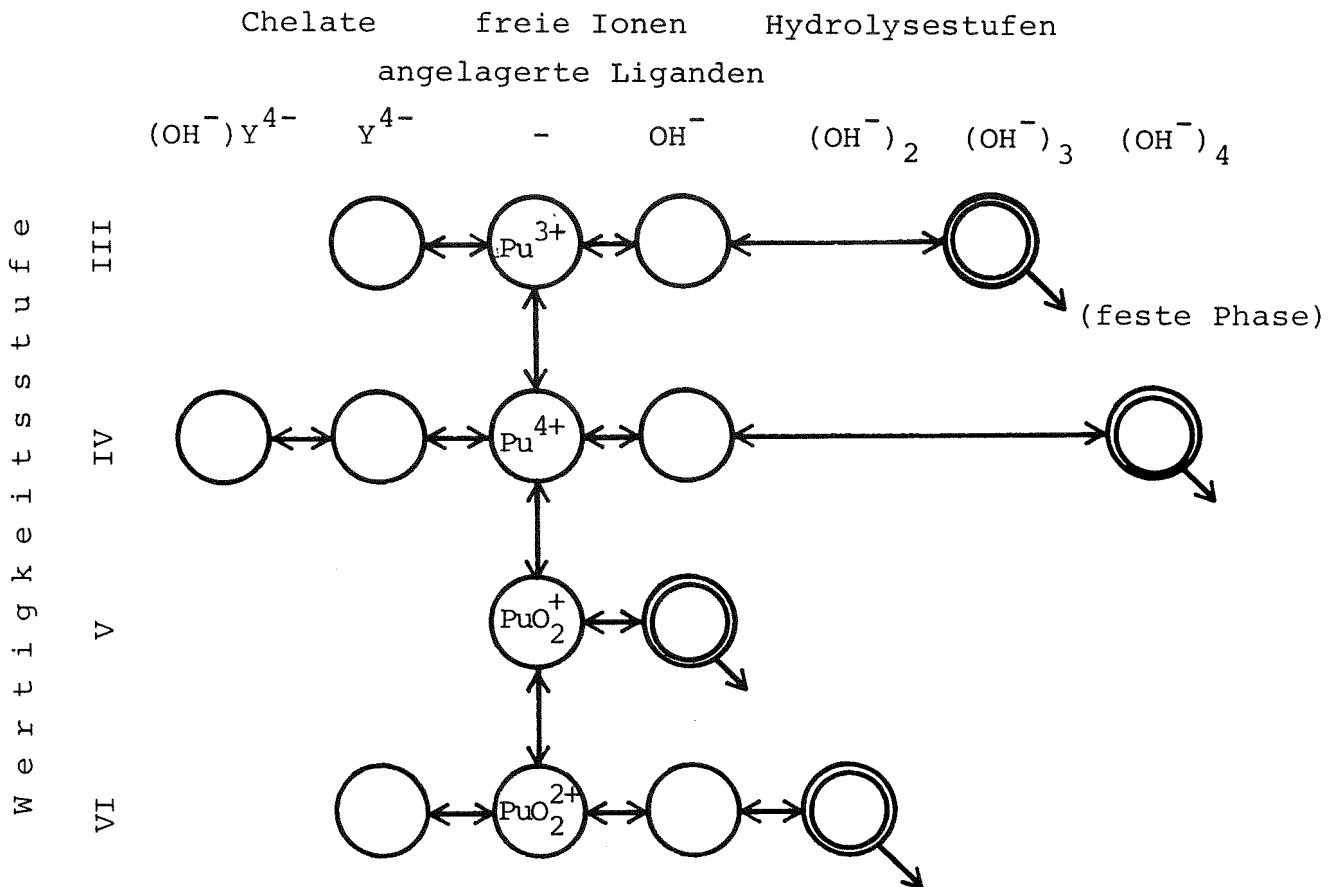
Die Substanzen:

Wir suchen eine obere Grenze für die erreichbare Konzentration gelösten Plutoniums in natürlichen Wasservorkommen. Dazu untersuchen wir, bis zu welcher Gesamtkonzentration eine Pu-Lösung in neutralem Wasser thermodynamisch stabil gehalten werden kann, eventuell durch Zugabe geeigneter Substanzen in vernünftigen Konzentrationen.

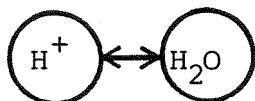
Das von uns betrachtete chemische Modellsystem muß daher alle wesentlichen Formen erfassen, in denen Plutonium in einer solchen Lösung auftreten kann. Abb. 1 zeigt die im Modellsystem erfaßten Pu-Spezies. In wässriger Lösung kann Plutonium in den 4 verschiedenen Wertigkeitsstufen III, IV, V und VI auftreten (die ebenfalls beobachtete Wertigkeitsstufe VII ist nur bei sehr hohem pH-Wert stabil und wird daher nicht berücksichtigt). Die freien Ionen dieser Wertigkeitsstufen unterliegen bei höherem pH-Wert der Hydrolyse unter stufenweiser Anlagerung von  $\text{OH}^-$ -Ionen bis zur Ausfällung des neutralen Hydroxids. Bei Pu(VI) geht die Hydrolyse noch weiter. Bei hohem pH-Wert geht das neutrale Hydroxid unter Anlagerung einer weiteren  $\text{OH}^-$ -Gruppe wieder in Lösung. In dem für uns interessanten pH-Bereich sind jedoch nur die jeweils erste Hydrolysestufe und das neutrale Hydroxid als löslichkeitsbegrenzende feste Phase von Bedeutung. Neben Hydroxyl-Ionen können die freien Pu-Ionen auch andere Liganden anlagern und so lösliche Komplexe (bzw. Chelate) bilden. Für anorganische Anionen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  usw. sind jedoch die Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe so gering, daß diese nur bei hohen Anionenkonzentrationen einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtkonzentration liefern. Eine Ausnahme könnte der

---

<sup>1)</sup> Bei der Aufstellung des chemischen Modells wurden die Bücher von C. Keller /12/ und von Cleveland /13/ sowie der Bericht von S.H. Eberle /14/ zu Rate gezogen.



a) Plutonium-System



b) Protonen-System

Abb. 1: Kationensysteme der Modellrechnung.  
 Ein Doppelkreis mit Pfeil bedeutet Ausscheidung als feste Phase.

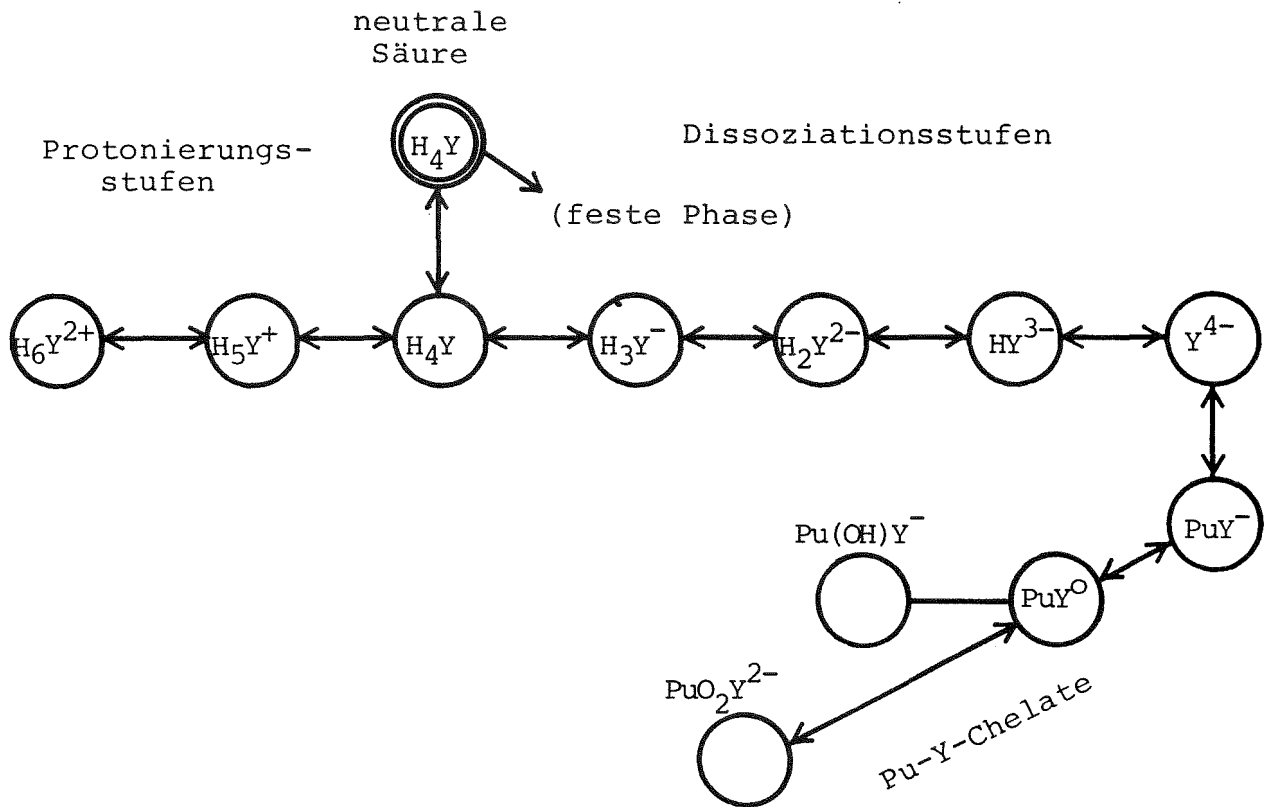


Abb. 2: Anionen-(EDTA)System der Modellrechnung

Karbonatkomplex  $\text{PuCO}_3^{2+}$  des Pu(IV) darstellen, für den Moskvín und Gel'man /15/ die extrem hohe Stabilitätskonstante von  $6.7 \times 10^{+47} \text{ Mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$  ermittelten. Dieser Wert würde bedeuten, daß selbst bei der natürlichen  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration von Wasser im Gleichgewicht mit dem  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre die Löslichkeitsbegrenzung für Pu durch Hydroxide praktisch aufgehoben ist. Dieser Wert wurde jedoch in der Literatur mehrfach angezweifelt /5, 13/. Ein Studium der Originalliteratur bestärkte die Zweifel (siehe A.1). Daher wird dieser Komplex nicht betrachtet. Dagegen gibt es eine Reihe organischer Liganden, die mit Pu-Ionen sehr stabile Komplexe (Chelate) bilden. Um die Möglichkeiten einer Löslichkeitserhöhung von Pu in Wasser durch Zugabe komplexbildender Stoffe abzugrenzen, werden im System die 1:1-Komplexe des Pu mit EDTA berücksichtigt, die zu den stabilsten bekannten Pu-Komplexen gehören. Neben dem neutralen Pu(IV)-Komplex  $\text{PuY}^{\pm 0}$  (die vierbasige EDTA-Säure wird hier mit  $\text{H}_4\text{Y}$  bezeichnet) wurde zunächst auch dessen erste Hydrolysestufe  $\text{Pu}(\text{OH})\text{Y}^-$  betrachtet, die nach /18/ bereits bei pH 3.30 überwiegen sollte.

Das System muß gleichzeitig alle zwischen diesen Spezies möglichen Umwandlungen erlauben und daher auch die Bedingungen, die den Ablauf dieser Reaktionen kontrollieren, erfassen. Dazu gehören auch die beteiligten Reaktionspartner. Wesentliche Reaktionspartner bei der Hydrolyse und der Oxidation von  $\text{Pu}^{4+}$  sind das Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$  und dessen Dissoziationsprodukte  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$ . Da letztere über das Ionenprodukt des Wassers fest gekoppelt sind, können wir zur Lösung des Reaktionsgleichgewichts das System vereinfachen und betrachten explizit nur die  $\text{H}^+$ -Ionen und die Wassermoleküle  $\text{H}_2\text{O}$  als Reaktionspartner. Da andere Kationen am Pu-Gleichgewicht in der Lösung nur als Redoxpartner oder über ihren Einfluß auf den pH-Wert beteiligt sind, brauchen wir sie im System nicht explizit berücksichtigen, wenn wir pH-Wert und Redoxpotential als Rechenparameter festhalten.



Die Anionen des Systems brauchen wir zur Lösung unseres Systems ebenfalls nur soweit einführen, als sie direkt als Reaktionspartner bei der Umwandlung der Pu-Spezies erforderlich sind. Dies trifft also nur auf die komplexbildenden  $Y^{4-}$ -Ionen zu, da wir ja die  $OH^-$ -Ionen durch  $H_2O$  und  $H^+$  als Reaktionspartner ersetzen können. Trotzdem betrachten wir explizit alle EDTA-Spezies in der Lösung (Abb. 2), da wir uns auch für die EDTA-Gesamtkonzentration interessieren, die erforderlich ist, um eine bestimmte Pu-Konzentration zu erreichen.

Zu beachten ist, daß ein und dieselbe Molekel unterschiedliches chemisches Potential besitzt, je nachdem, in welcher Phase sie sich befindet. Daher müssen wir die neutrale Säure  $H_4Y$  in fester und in flüssiger Phase im Modellsystem als verschiedene Substanzen betrachten. Da die feste Phase jedoch nur die chemische Aktivität von  $H_4Y$  in der Lösung nach oben begrenzt, brauchen wir sie nicht explizit als Substanz einführen, sondern nur über die begrenzende Nebenbedingung.

Die chemischen Reaktionen im System:

Zwischen den im System betrachteten verschiedenen Substanzen gibt es eine Vielzahl prinzipiell möglicher chemischer Umwandlungsreaktionen. Zur Lösung des Gleichgewichtsproblems benötigen wir einen maximalen Satz linear unabhängiger Reaktionen. Der von uns verwendete Satz ist in Tabelle II zusammengestellt. Da wir ein statisches thermodynamisches Gleichgewichtsproblem betrachten, brauchen wir nicht darauf zu achten, ob die chemische Reaktion, über die in unserem System eine bestimmte Substanz gebildet wird, aufgrund ihrer Reaktionskinetik auch tatsächlich so abläuft. Die Lösung des Gleichgewichtsproblems ist unabhängig davon.

Tabelle II: Die chemischen Reaktionen im System

$\text{Pu}^{3+}$	$\rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + e^{-};$	$E^{\circ} = 0.94115$	Volt
$\text{PuO}_2^{+}$	$\rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+} + e^{-};$	$E^{\circ} = 0.92814$	"
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{PuO}_2^{+} + 4\text{H}^{+} + e^{-};$	$E^{\circ} = 1.18403$	"
$\text{Pu}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{PuOH}^{2+} + \text{H}^{+};$	$\log K = -7.19$	
$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{PuOH}^{3+} + \text{H}^{+};$	$\log K = -1.10$	
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})^{+} + \text{H}^{+};$	$\log K = -5.28$	
$\text{Pu}^{3+} + \text{Y}^{4-}$	$\rightleftharpoons \text{PuY}^{-};$	$\log K = 18.12$	
$\text{Pu}^{4+} + \text{Y}^{4-}$	$\rightleftharpoons \text{PuY}^{\pm 0};$	$\log K = 25.76$	
$\text{PuOH}^{3+} + \text{Y}^{4-}$	$\rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})\text{Y}^{-};$	$\log K = 17.48$	
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{Y}^{4-}$	$\rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{Y}^{2-};$	$\log K = 16.39$	
$\text{H}_6\text{Y}^{2+}$	$\rightleftharpoons \text{H}_4\text{Y} + 2\text{H}^{+};$	$\log K = -1.47$	
$\text{H}_5\text{Y}^{+}$	$\rightleftharpoons \text{H}_4\text{Y} + \text{H}^{+};$	$\log K = -1.51$	
$\text{H}_4\text{Y}$	$\rightleftharpoons \text{H}_3\text{Y}^{-} + \text{H}^{+};$	$\log K = -1.99$	
$\text{H}_3\text{Y}^{-}$	$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{H}^{+};$	$\log K = -2.68$	
$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{HY}^{3-} + \text{H}^{+};$	$\log K = -6.17$	
$\text{HY}^{3-}$	$\rightleftharpoons \text{Y}^{4-} + \text{H}^{+};$	$\log K = -10.25$	
$\text{H}_4\text{Y}(\text{fest})$	$\rightleftharpoons \text{H}_4\text{Y}(\text{Lösung});$	$\log L = -3.71$	
$\text{Pu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^{+};$	$\log L = -22.29$	
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^{+};$	$\log L = -4.11$	
$\text{PuO}_2^{+} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH}) + \text{H}^{+};$	$\log L = -9.76$	
$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^{+};$	$\log L = -11.00$	

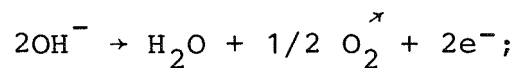
Die Nebenbedingungen:

Da die chemischen Reaktionen den Gesetzen der Materialerhaltung genügen müssen, ist der Gleichgewichtszustand erst dann bestimmt, wenn durch Nebenbedingungen festgelegt wird, welche Mengen der einzelnen chemischen Elemente zur Verfügung stehen.

Im System betrachten wir den Fall, daß die Konzentration der Pu-Spezies dadurch begrenzt ist, daß sich verschiedene definierte Pu-Verbindungen als feste Phasen ausscheiden können. Die restriktivste dieser festen Phasen steht dann im Gleichgewicht mit dem System. Polzer /5/ betrachtet als solche mögliche feste Phasen sowohl die neutralen Hydroxide als auch die Oxide der verschiedenen Wertigkeitsstufen. Seine Ergebnisse zeigen, daß die Konzentration der Pu-Spezies i.a. durch  $\text{PuO}_2$  begrenzt wird. Anhand der von ihm angegebenen Standardwerte  $\Delta F_j^0$  läßt sich berechnen, daß bei einer Löslichkeitsbegrenzung durch  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  die Gleichgewichtsaktivitäten der Pu-Spezies jeweils etwa 10 Größenordnungen (!) höher sind. Da beim Neutralisieren saurer Pu-Lösungen jedoch nicht  $\text{PuO}_2$ , sondern  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  ausfällt, läßt sich schließen, daß die Ausfällung von Pu-Oxiden aus der Lösung reaktionskinetisch so behindert ist, daß sich ein metastabiles Konzentrationsgleichgewicht zwischen den gelösten Pu-Spezies und den Pu-Hydroxiden einstellt. Dies läßt sich bei den Modellrechnungen nur so erfassen, daß die Pu-Oxide als nicht existent betrachtet werden (für die Auflösung von  $\text{PuO}_2$  in Wasser gilt natürlich nach wie vor die Konzentrationsbegrenzung durch die Pu-Oxide).

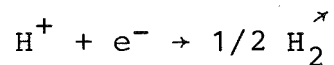
Hinsichtlich der Konzentrationsbegrenzung der EDTA-Spezies betrachten wir im System zwei Fälle. Einmal nehmen wir an, daß das System im Gleichgewicht mit festem  $\text{H}_4\text{Y}$  steht. Zum anderen betrachten wir den Fall, daß die Gesamtkonzentration aller gelösten EDTA-Spezies zusätzlich nicht über einer vorgegebenen Schranke liegt.

Die Aktivität der  $H^+$ -Ionen und der freien Elektronen (das Redoxpotential) variieren wir im System als feste Rechenparameter über den gesamten sinnvollen Bereich und erfassen damit pauschal die Wirkung von Säure- oder Basenzugaben bzw. von Redoxpartnern. Der pH-Wert wird variiert zwischen 0 und 14, das Redoxpotential über den gesamten Stabilitätsbereich des Wassers bei 1 atm Druck gegenüber der Oxidation:



$$E^h \geq (1.23 - 0.059 \cdot \text{pH}) \text{ (Volt)}$$

bzw. der Reduktion:



$$E^h \leq (0.0 - 0.059 \cdot \text{pH}) \text{ (Volt)}.$$

Die chemischen Potentiale:

Für die Lösung des Gleichgewichtsproblems sind die Werte der chemischen Potentiale der Substanzen von ausschlaggebender Bedeutung. Deren Struktur kann zwar nach Kap. 2 näherungsweise ermittelt werden. Die konkreten Zahlenwerte der Standardpotentiale  $\mu_j^0$  müssen jedoch aus Reaktionsgleichgewichten experimentell ermittelt werden. In die Reaktionsgleichgewichte gehen die chemischen Potentiale nur ein in der Form (2.17):

$$RT \cdot \sum_{i=1}^m \ln a_i^{b_i} = - \sum b_i \mu_i^0$$

bzw.

$$b_{e^-} \cdot F \cdot E^h + RT \cdot \sum_{i=1}^{m-1} \ln a_i^{b_i} = - \sum b_i \mu_i^0$$

wobei der linke Term jeweils experimentell bestimmt wird. Der rechte dagegen ist zu interpretieren als Standardänderung der Freien Energie  $\Delta F^0$  (bzw. als Standardänderung der Freien

Enthalpie  $\Delta G^\circ$ ) bei der Reaktion  $\sum b_i B_i = 0$  (je nachdem, ob (T,V) oder (T,p) konstant gehalten wird. Bei Reaktionen in kondensierten Systemen können, sofern nicht extreme Bedingungen vorliegen, i.a. jedoch  $\Delta F^\circ$  und  $\Delta G^\circ$  gleichgesetzt werden).

Zur Bestimmung des chemischen Reaktionsgleichgewichts können die Standardpotentiale  $\mu_j^\circ$  daher ersetzt werden durch die Standardänderung der Freien Energie  $\Delta F_j^\circ$  bei Bildung der Molekeln  $B_j$  aus den Elementen unter Standardbedingungen von T und V (i.a.  $T = 298,16$  K und  $V = V_m(T, p = 1 \text{ atm})$ ). Falls diese Werte nicht greifbar sind, genügt auch die Standardänderung der Freien Energie bei Bildung der Molekeln aus einer Grundform, da der konstante Term sich bei der Differenzbildung  $\sum b_i \Delta F_i^\circ$  jeweils weghebt. So werden die Standardänderungen für die EDTA-Spezies jeweils bezogen auf die Bildung aus der neutralen Säure  $H_4Y$ . Die Tabellen III und IV geben den Satz der verwendeten Standardpotentiale wieder. Diesem Satz entsprechen die in Tabelle I angegebenen Reaktionskonstanten. Das Problem bei der Zusammenstellung eines solchen Satzes liegt darin, daß in der Literatur im allgemeinen die gemessenen Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen angegeben werden. Meist sind mehrere chemische Reaktionen zur Bildung eines Moleküls möglich, und die gemessenen Gleichgewichtskonstanten sind häufig nicht konsistent. Hinsichtlich des Plutonium-Systems wurde daher der von Polzer /5/ zusammengestellte konsistente Datensatz verwendet (Tabelle III). (Dieser unterscheidet sich z.B. deutlich von den von Andelman und Rozzell /2/ verwendeten Daten, beide Datensätze unterscheiden sich wiederum von dem von Silver /3/ verwendeten.) Die Daten der Pu-EDTA-Komplexe (Tabelle IV) wurden berechnet aus den z.B. von Cleveland angegebenen Stabilitätskonstanten dieser Komplexe, die auf Messungen von Foreman und Smith /18/ beruhen und von Krot et al. hinsichtlich der in die Berechnung eingehenden  $Y^{4-}$ -Konzentration korrigiert wurden /20/ (die Stabilitätskonstanten für den  $Pu(III)Y^-$  und den  $PuO_2Y^{2-}$ -Komplex wurden nicht korrigiert, da sie bei pH 3.30 gemessen wurden und hier die Protonenanlagerung an  $H_4Y$  vernachlässigbar ist). Die Daten der verschiedenen

Tabelle III: Standardwerte der Freien Bildungsenergien  $\Delta F^\circ$  bei 25°C (Datensatz von Polzer)

<u>Spezies</u>	<u>Zustand</u>	<u><math>\Delta F_f^\circ</math> (kcal/Mol)</u>
Pu (Metall)	fest	0.0
$\text{Pu}^{3+}$	gelöst	-140.5
$\text{Pu}^{4+}$	"	-118.8
$\text{PuO}_2^+$	"	-204.9
$\text{PuO}_2^{2+}$	"	-183.5
$\text{Pu}(\text{OH})^{2+}$	"	-187.4
$\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$	"	-174.0
$\text{PuO}_2(\text{OH})^+$	"	-233.0
$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	"	-325.4
$\text{Pu}(\text{OH})_3$	fest	-280.2
$\text{Pu}(\text{OH})_4$	"	-340.0
$\text{PuO}_2(\text{OH})$	"	-248.3
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	"	-281.9
$\text{PuO}_2$	"	-240.4
$\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$	"	-412.0
$\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$	"	-390.0

Tabelle IV: Standardwerte der Freien Bildungsenergien  $\Delta F^{\circ}$  bei 25°C (zusammengestellt aus Daten von /5/, /13/, /18/, /20/, /21/ und /22/)

<u>Spezies</u>	<u>Zustand</u>	<u><math>\Delta F^{\circ}</math> (kcal/Mol)</u>
H <sup>+</sup>	gelöst	0.0
H <sub>2</sub> O	flüssig	- 56.7
H <sub>4</sub> Y	gelöst	0.0 (Def.)
H <sub>6</sub> Y <sup>2+</sup>	"	- 2.01
H <sub>5</sub> Y <sup>+</sup>	"	- 2.06
H <sub>3</sub> Y <sup>-</sup>	"	+ 2.72
H <sub>2</sub> Y <sup>2-</sup>	"	+ 6.37
HY <sup>3-</sup>	"	+ 14.78
Y <sup>4-</sup>	"	+ 28.75
PuY <sup>-</sup>	"	-136.46
PuY <sup>±0</sup>	"	-125.17
Pu(OH)Y <sup>-</sup>	"	-169.08
PuO <sub>2</sub> Y <sup>2-</sup>	"	-177.10

EDTA-Spezies wurden aus den Messungen von Krot et al. /20/ und Ackermann et al. /21/ entnommen, die auch von Cleveland /13/ bzw. Sillèn /22/ zitiert werden.

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen liegen bei etwa  $\pm 1-2 \%$  für die Standardwerte  $\Delta F^0$ . Dem entspricht eine Abweichung der entsprechenden Aktivitätsverhältnisse um 1-2 Größenordnungen. Aus diesem Grund wurde es nicht für sinnvoll gehalten, eine Aktivitätskorrektur durchzuführen.



## 5. Ergebnisse der Rechnungen

Die Parameterlösung:

Für dieses chemische System (Kap. 4) wurde das thermodynamische Gleichgewicht (Kap. 3) bei 25°C berechnet mit Hilfe des im Anhang beschriebenen Programmsystems. Tabelle V gibt die Lösungsmatrix (3.5b) des Problems an. Daraus können die Gleichgewichtsaktivitäten aller Substanzen im System berechnet werden nach (3.5):

$$\begin{aligned} X_j &= X_j^0 + X_j^1 \cdot \log a_{H_4Y} \\ &+ X_j^2 \cdot \log a_{Pu^{4+}} \\ &- X_j^3 \cdot pH \\ &+ X_j^4 \cdot E^h . \end{aligned}$$

sofern die Gleichgewichtswerte der chemischen Aktivitäten von  $H_4Y$  und  $Pu^{4+}$ , des pH-Wertes und des Redoxpotentials bekannt sind. Eine Näherung ist hierin noch nicht enthalten. Die Gleichgewichtsaktivitäten von  $H_4Y$  und  $Pu^{4+}$  wurden aus den Nebenbedingungen (3.14) und (3.15) berechnet, pH-Wert und Redoxpotential als Rechenparameter variiert und die Ergebnisse direkt über einen Plotter ausgegeben. Abb. 3 zeigt den Stabilitätsbereich des Wassers (bei 1 atm) sowie die Wertebereiche für natürliche Wasservorkommen im (pH,  $E^h$ )-Diagramm (nach /26/).

Konzentration der freien Pu-Ionen:

Zunächst wurden die Konzentrationen der freien Pu-Ionen und ihrer ersten Hydrolysestufen in der Lösung im (konkurrierenden) Gleichgewicht mit den 4 Hydroxiden bestimmt. Solche Rechnungen wurden bereits von Polzer /5/ durchgeführt. Sie haben hier einerseits den Zweck, das verwendete Programm zu testen, zum anderen sollen sie einen Vergleichsmaßstab liefern für den Einfluß einer EDTA-Zugabe auf die Löslichkeit des Plutoniums. Die Ergebnisse

Tabelle V: Lösungsmatrix

Reihenfolge der Substanzen	inhomogene Lösung	homogene Lösung	homogene Lösung	homogene Lösung	homogene Lösung
Pu +++	15.91391	0.0	1.0	0.0	-16.90902
Pu(O)2 +	-20.02073	0.0	1.0	-4.0	16.90902
Pu(O)2 ++	-35.71463	0.0	1.0	-4.0	33.81803
Pu(OH) ++	8.72698	0.0	1.0	-1.0	-16.90902
Pu(OH) +++	- 1.10004	0.0	1.0	-1.0	0.00000
Pu(O)2(OH) +	-40.99482	0.0	1.0	-5.0	33.81803
PuY -	12.95114	1.0	1.0	-4.0	-16.90902
PuY	4.67150	1.0	1.0	-4.0	0.00000
Pu(OH)Y -	- 4.70817	1.0	1.0	-5.0	0.00000
Pu(O)2Y --	40.40813	1.0	1.0	-8.0	33.81803
H6Y ++	1.47405	1.0	0.0	2.0	0.00000
H5Y +	1.51072	1.0	0.0	1.0	0.00000
H3Y -	- 1.99474	1.0	0.0	-1.0	0.00000
H2Y --	- 4.67150	1.0	0.0	-2.0	0.00000
HY ---	-10.83906	1.0	0.0	-3.0	0.00000
Y ----	-21.08410	1.0	0.0	-4.0	0.00000
Pu(OH)3 (S)	0.00000	0.0	0.0	0.0	0.00000
Pu(OH)4 (S)	0.00000	0.0	0.0	0.0	0.00000
Pu(O)2(OH) (S)	0.00000	0.0	0.0	0.0	0.00000
Pu(O)2(OH)2 (S)	0.00000	0.0	0.0	0.0	0.00000
H2O	0.00000	0.0	0.0	0.0	0.00000
H4Y	0.00000	1.0	0.0	0.0	0.00000
Pu ++++	0.00000	0.0	1.0	0.0	0.00000
H +	0.00000	0.0	0.0	1.0	0.00000
Elektronen	0.00000	0.0	0.0	0.0	1.00000

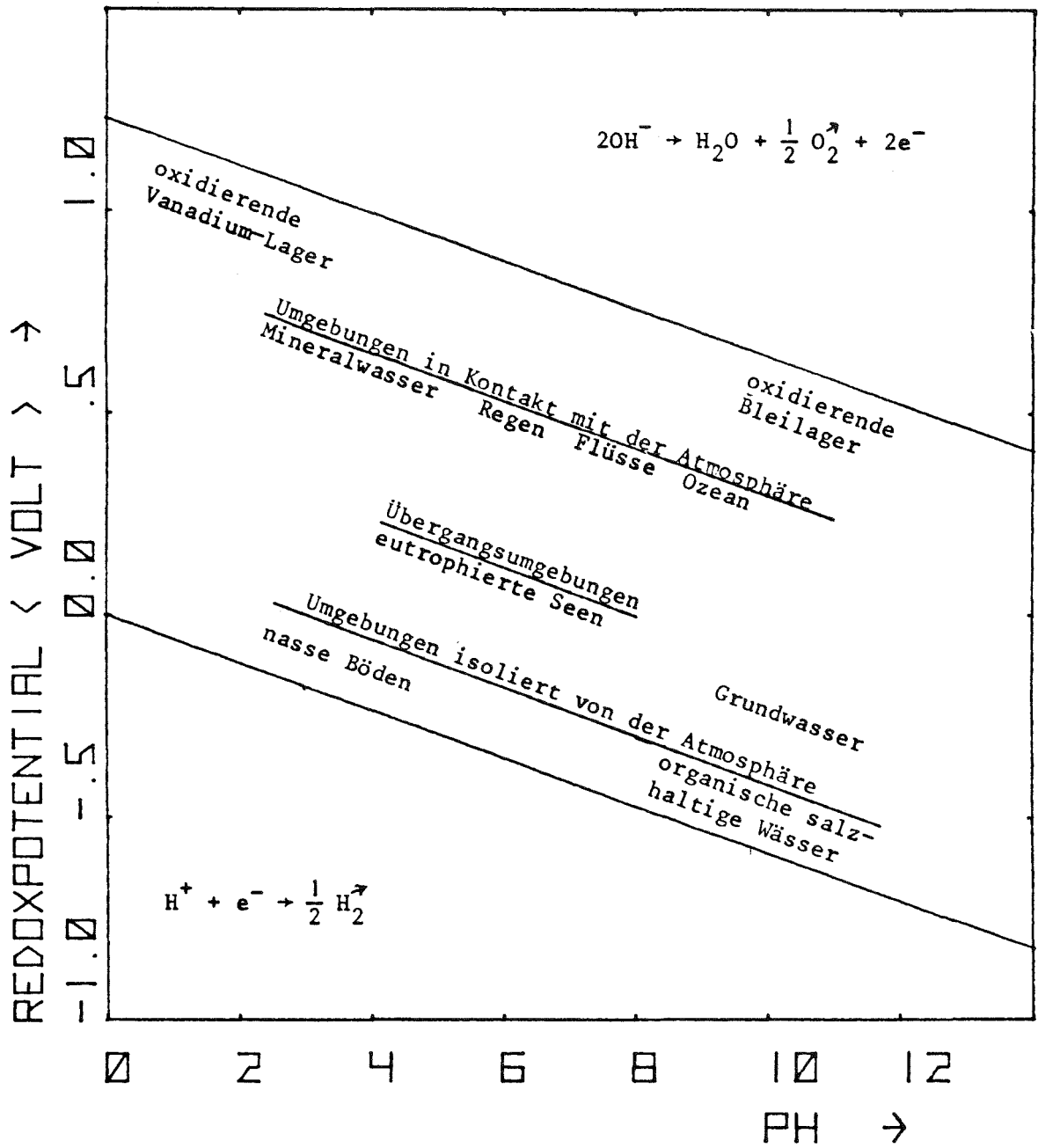


ABB. 3 STABILITÄTSBEREICH VON  
WASSER < 1 ATM >

zeigen die Abbildungen 4 bis 13. Die Ergebnisse stimmen mit denen von Polzer überein (dessen Datensatz ja hier benutzt wurde), auch wenn sie sich wegen der anderen Art der Darstellung schlecht vergleichen lassen.

Zu diesen und den folgenden Abbildungen ist eine generelle Vorbemerkung zu machen. Der Wertebereich der Konzentration reicht in allen Diagrammen von  $10^{-20}$  bis  $10^{+10}$  Mol/l.  $10^{-20}$  Mol/l entspricht gerade noch 6 Molekeln pro ml und liegt daher an der unteren Grenze dessen, was als sinnvoll angesehen werden kann. Bedenkt man jedoch, daß die Konzentration von Pu-Metall bei ca. 85 Mol/l liegt, so sind Konzentrationen oberhalb dieser Grenze als völlig sinnlos anzusehen,  $10^{10}$  Mol/l entspricht gar in etwa der Dichte von Sternmaterie. Dennoch wurden die Lösungskurven des Problems bis in diesen Bereich gezeichnet und zwar aus folgenden Gründen:

- a) Es wird zwar angegeben, daß in den Diagrammen die Konzentration (genauer  $\log(\text{Konz})$ ) aufgetragen wäre. Tatsächlich aufgetragen ist jedoch die chemische Aktivität der einzelnen Spezies (korrekt berechnet, sofern keine Mengenbegrenzung als Nebenbedingung wirksam wird). Diese wird in der Näherung  $a_j = c_j$  lediglich als Konzentration interpretiert. Ein Aktivitätskoeffizient von  $10^{10}$  wiederum entspricht einem Wechselwirkungsterm von ca. 14 kcal/Mol, also einem durchaus sinnvollen Wert, der auch nach der Formel von Davies für  $z = 3$  bei einer Ionenstärke von 10 (entsprechend einer 1,7 molaren  $\text{Pu}^{3+}$ -Lösung) erreicht wird (Tabelle I). Mit anderen Worten, die aufgetragenen Kurven sind auch in diesem Wertebereich sinnvoll, man muß sie nur in ihrer ursprünglichen Bedeutung als chemische Aktivitäten interpretieren.
- b) Auch in der angegebenen Interpretation als Konzentrationen sind die angegebenen Kurven sinnvoll, da sie korrekt die Aktivitätsverhältnisse der einzelnen Spezies wiedergeben. Man braucht daher lediglich die Konzentration von  $\text{Pu}^{4+}$  im Diagramm um einige Größenordnungen nach unten verschieben, also

die Konzentrationsskala entsprechend nach oben, dann wird die Interpretation als Konzentration wieder sinnvoll. Die Lösung steht dann jedoch nicht mehr im Gleichgewicht mit festem Pu-Hydroxid.

In den Diagrammen 4 bis 10 ist die Konzentration der einzelnen Pu-Spezies aufgetragen über dem Redoxpotential für verschiedene Parameterwerte des pH's von 2 bis 12. Gleichzeitig ist auch die Summenkurve aufgetragen, die praktisch mit der Einhüllenden zusammenfällt. D.h. in fast allen Bereichen dominiert eine spezielle Pu-Spezies die anderen. Erwartungsgemäß fällt die Konzentration der niedrigen Wertigkeitsstufen mit  $E^h$ , während die der höheren wächst. Die Konzentration von  $Pu^{4+}$  ist unabhängig vom Redoxpotential. Ursache ist, daß in allen Bereichen die Löslichkeit durch festes  $Pu(OH)_4$  kontrolliert wird. Die hydrolysierten Formen zeigen dieselbe  $E^h$ -Abhängigkeit wie die entsprechenden freien Ionen. Das Minimum der Gesamtkonzentration wird jeweils im Schnittpunkt der Kurven einer Pu(III)- und einer Pu(V)-Spezies erreicht, also bei einer mittleren Wertigkeitsstufe IV, die z.B. durch Auflösen eines Pu(IV)-Salzes entstanden sein könnte. Interessanter sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Diagrammen, also die Abhängigkeit vom pH-Wert. Erwartungsgemäß fällt für alle Spezies die Konzentration mit wachsendem pH-Wert, jedoch unterschiedlich stark, so gewinnen die hydrolysierten Stufen zunehmend an Gewicht, bis sie schließlich dominieren. Interessant ist das Ausmaß der Disproportionierung von Pu(IV), die mit wachsendem pH-Wert zu einer um mehrere Größenordnungen höheren Pu-Konzentration in Lösungen der mittleren Wertigkeitsstufe IV führt, als sie aufgrund der Löslichkeit von  $Pu(OH)_4$  erwartet werden kann. Auffällig ist auch, daß die Wertigkeitsstufe VI nur bei pH-Werten  $\leq 4$  eine Rolle spielt. Die Abhängigkeit der Konzentration der Pu-Spezies vom pH-Wert längs der Linie  $E^h = 0.9 - 0.059 \cdot pH$ , die in etwa dem Potential von Wasservorkommen in Kontakt mit der Atmosphäre entspricht, zeigt Abb. 11. Es zeigt sich wiederum der bereits beschriebene Trend. Der typische Knick der Kurven bei  $pH = 1$

beruht lediglich auf einer Unstetigkeit der Nebenbedingungen. Zusätzlich zur Löslichkeitskontrolle wurde gefordert  $a_{\text{Pu}^{4+}} \leq 1$ , und diese Bedingung wird für  $\text{pH} \leq 1$  wirksam.

Aus den Diagrammen 4 bis 10 und verschiedenen Diagrammen entsprechend Abb. 11 wurden graphisch die Linien gleicher Pu-Konzentration in der  $(E^h, \text{pH})$ -Ebene ermittelt für

$$\log c_{\text{Pu}} = 0, -5, -10, -15 \text{ und } -20.$$

Das Ergebnis zeigt Abb. 12, aus der in etwa entnommen werden kann, für welchen Bereich die radiologisch zulässige Pu-Konzentration ( $\approx 10^{-10}$  Mol/l) nicht überschritten wird.

Einen Überblick über die Maximalkonzentrationen freier und hydrolysierter Pu-Ionen in wässriger Lösung vermittelt die 3-dimensionale Auftragung von  $\log(\text{Konz. } \Sigma \text{Pu})$  über der  $(\text{pH}, E^h)$ -Ebene in Abb. 13. Die Bezugsebene liegt hierin bei  $\log c = -25$ . Dargestellt ist der Abschnitt  $2 \leq \text{pH} \leq 14$  über dem Stabilitätsbereich des Wassers.

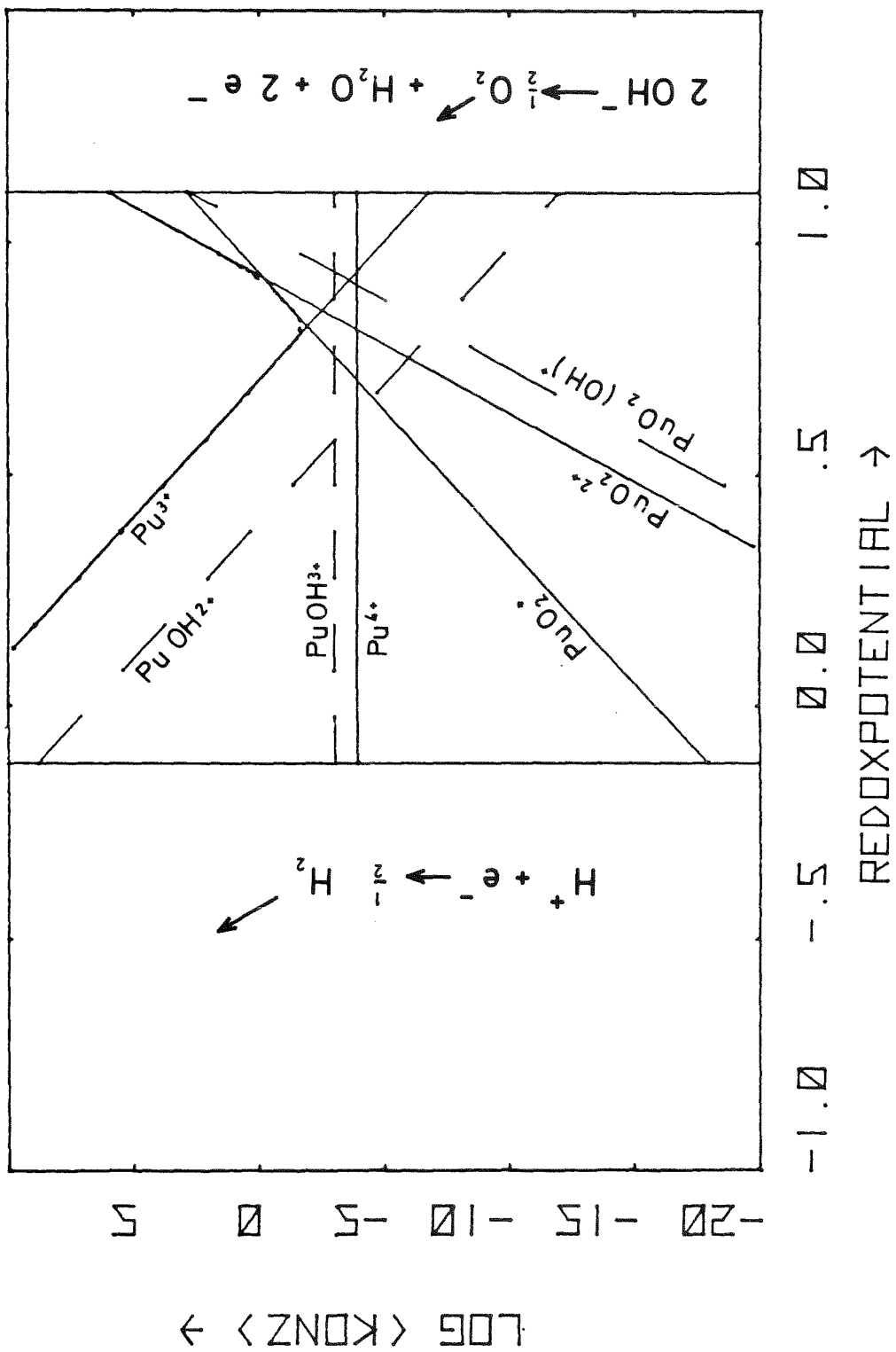


ABB. 4 PU-SPEZIES, EINZELN UND SUMME <PH 2 >

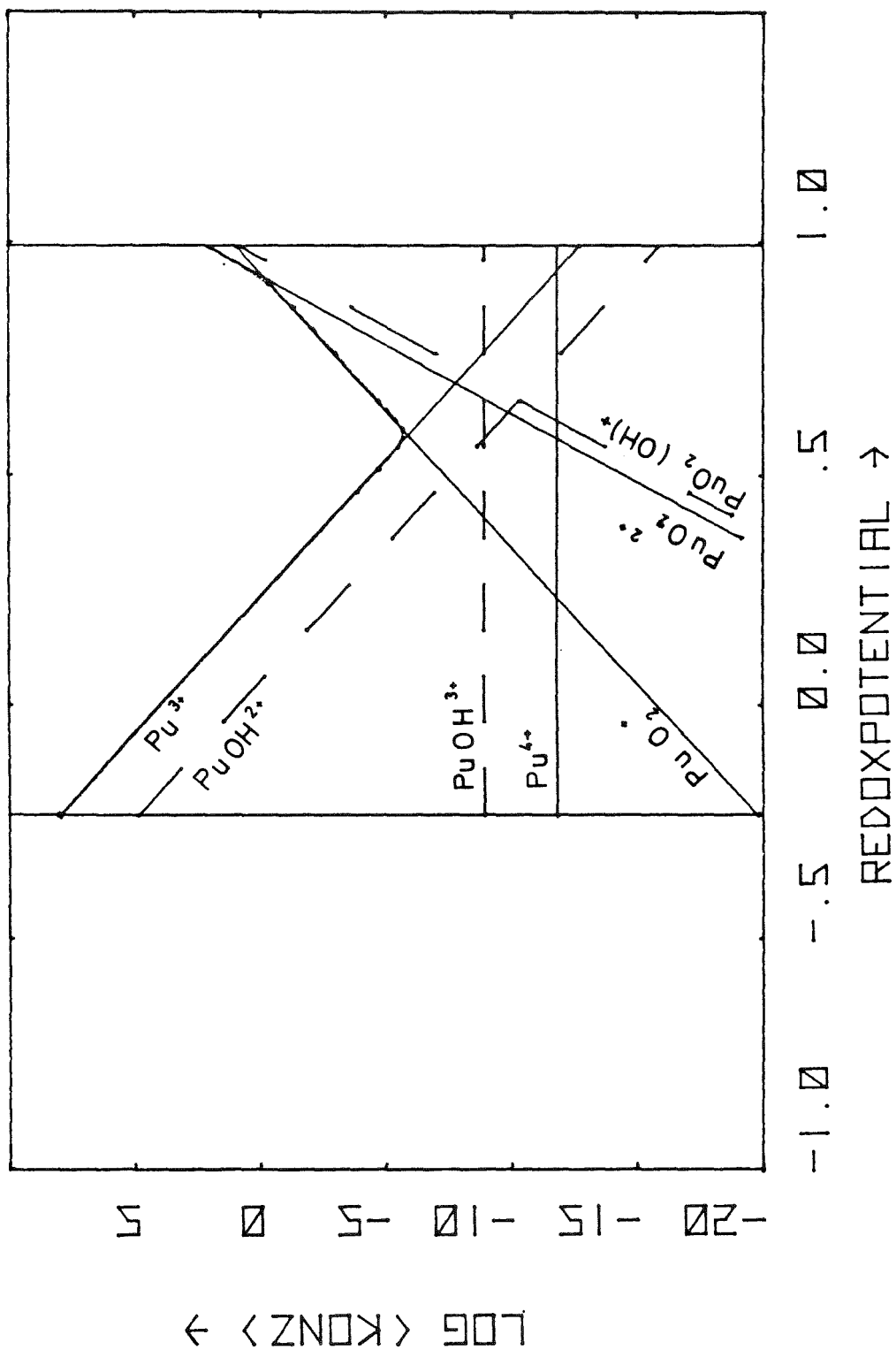


ABB. 5 PU-SPEZIES, EINZELN UND SUMME <PH 4 >



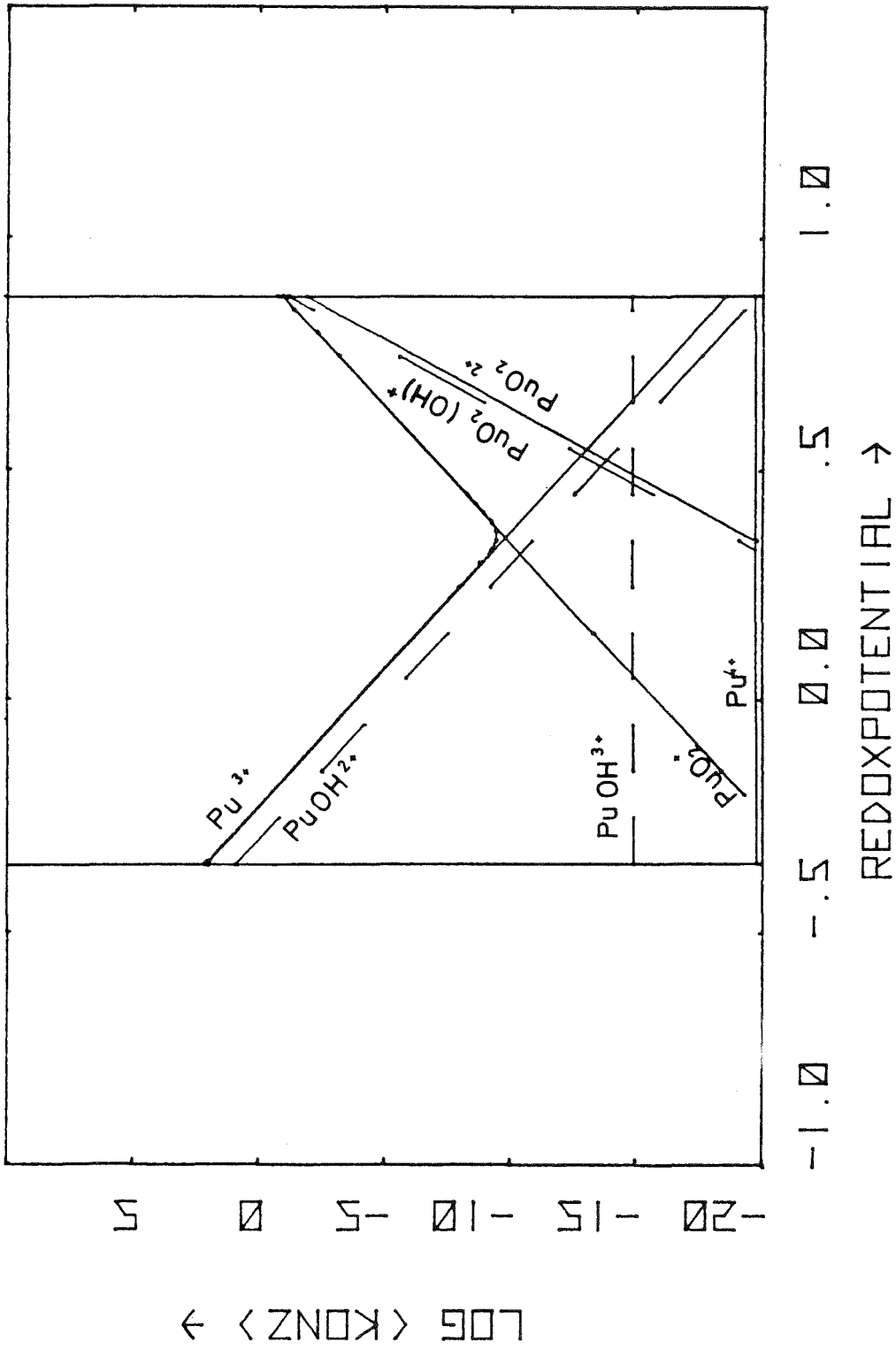


ABB. 6 PU-SPEZIES, EINZELN UND SUMME <PH 6>

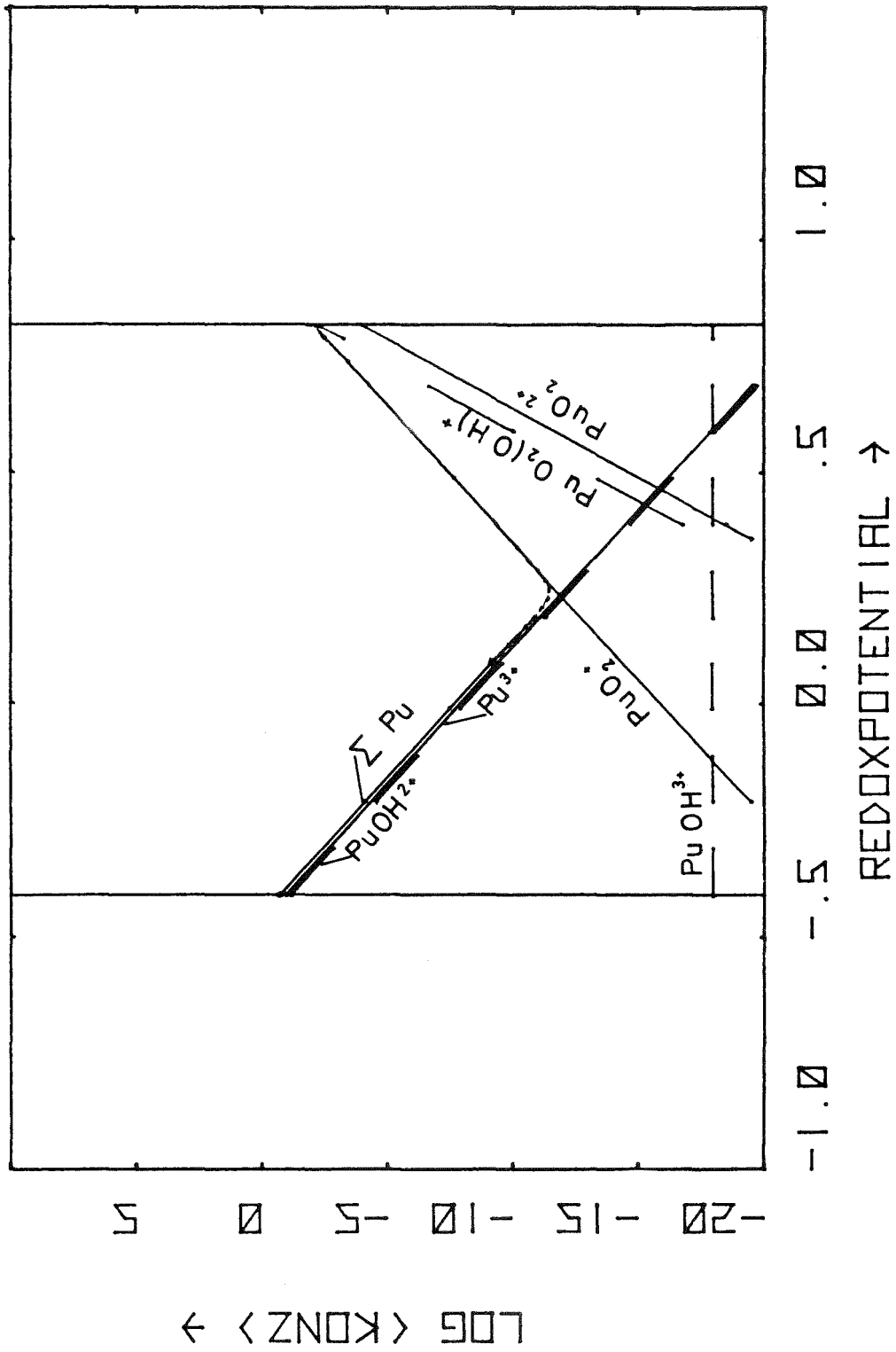


ABB. 7 FREIE PU-SPEZIES < PH 7 >

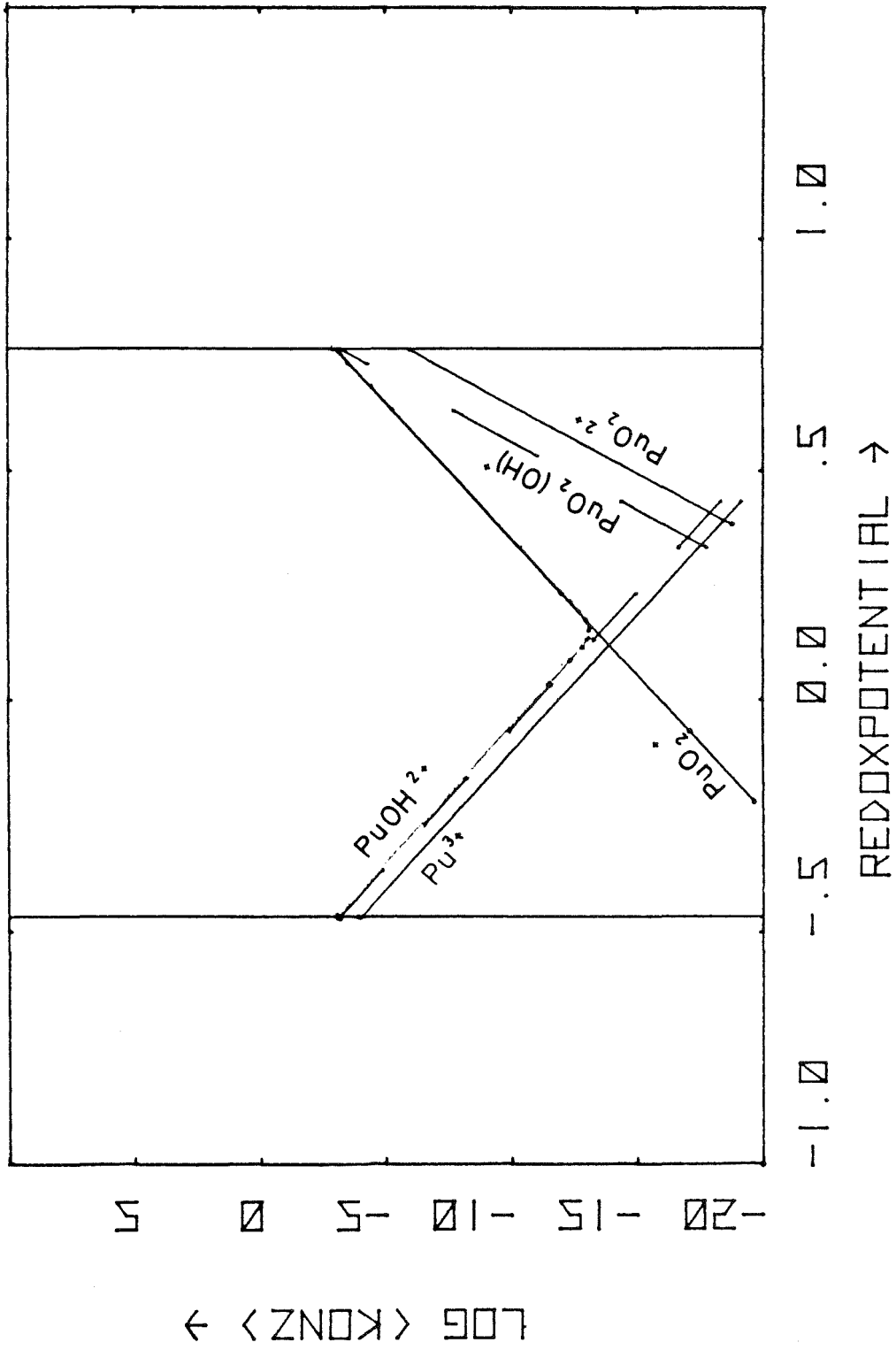


ABB. 8 PU-SPEZIES, EINZELN UND SUMME < PH 8 >

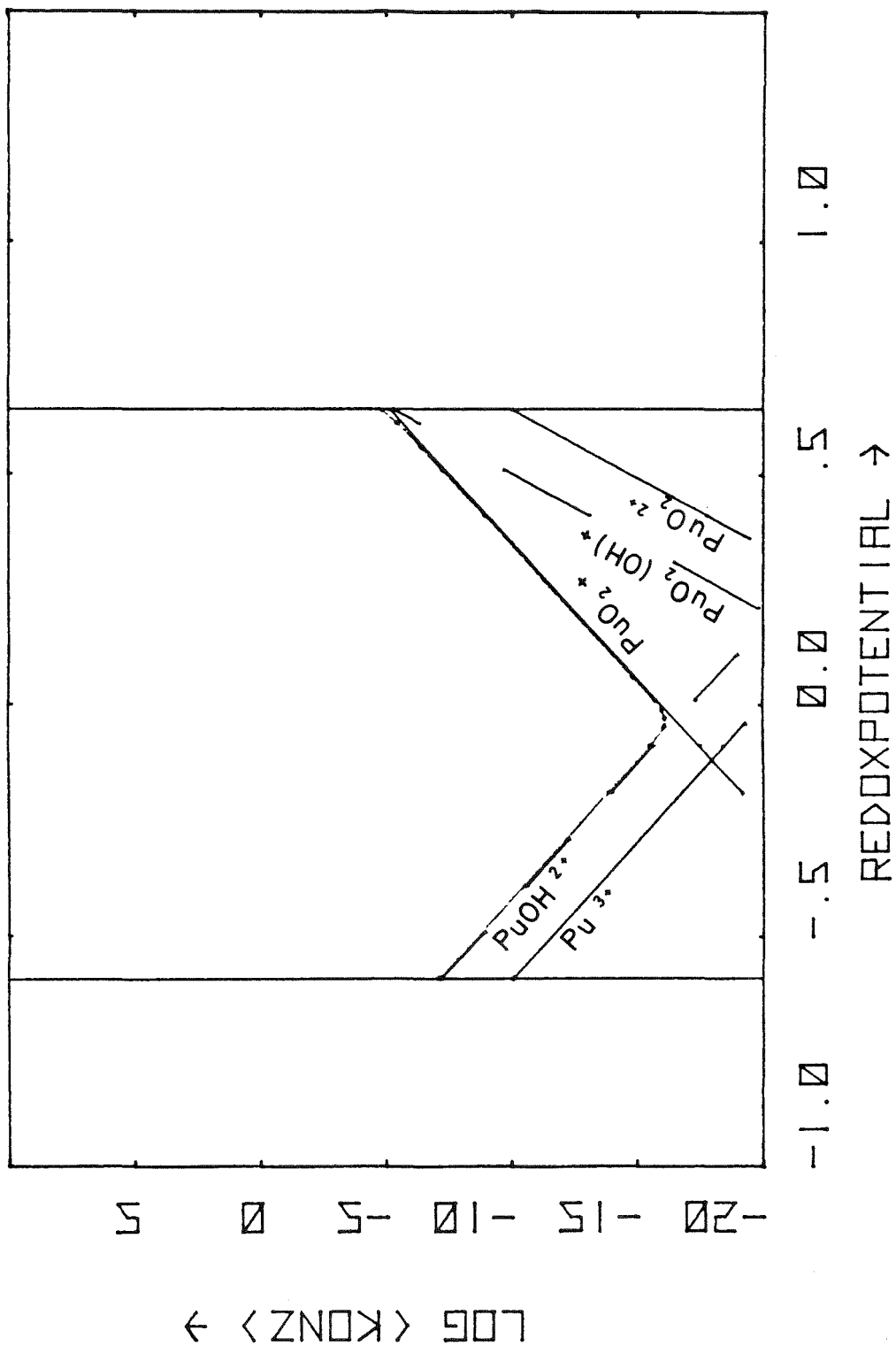


ABB. 9 PU-SPEZIES, EINZELN UND SUMME <PH 10>

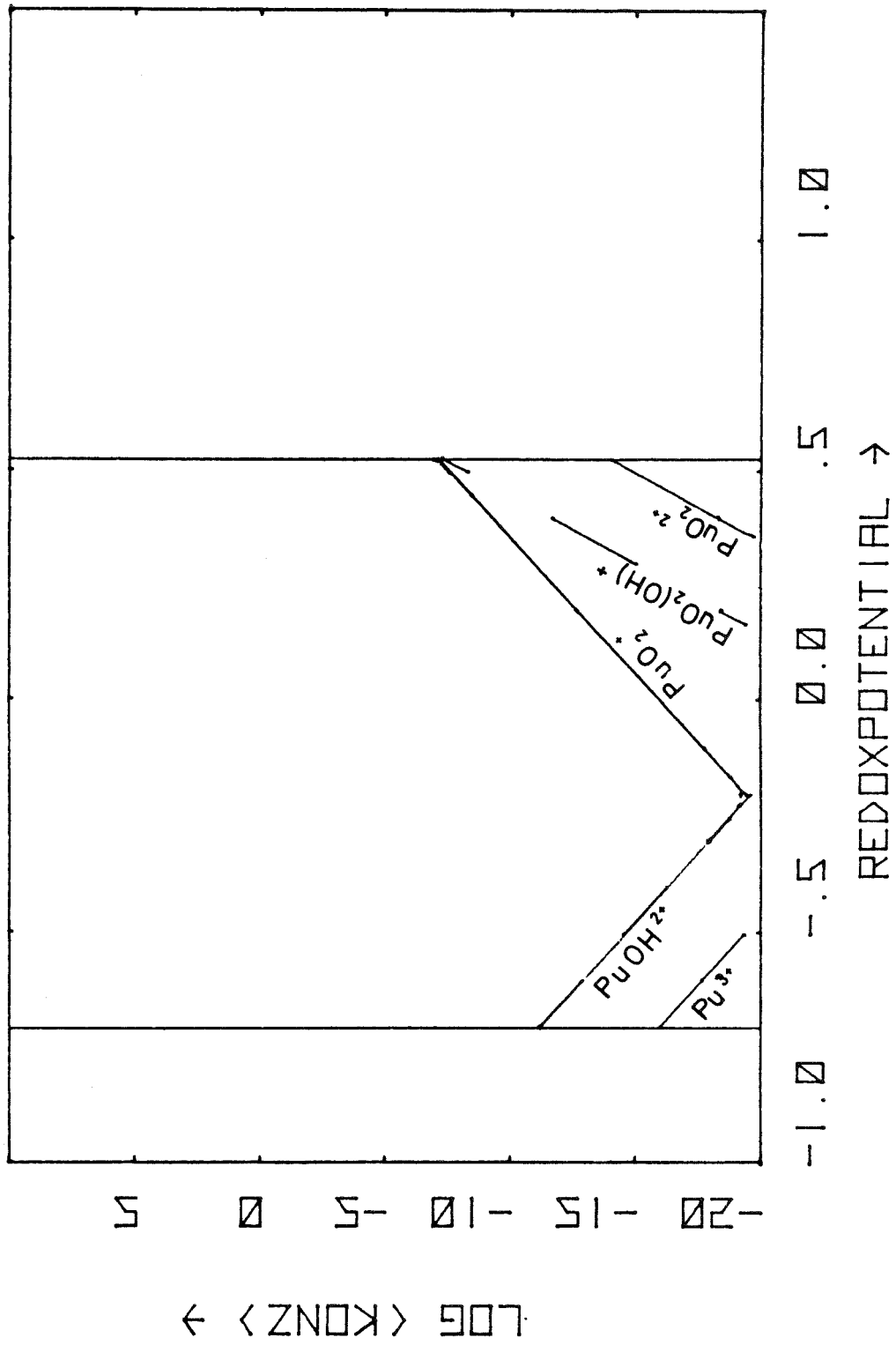


ABB. 10 PU-SPEZIES, EINZELN UND SUMME  $\langle \text{PH } 12 \rangle$

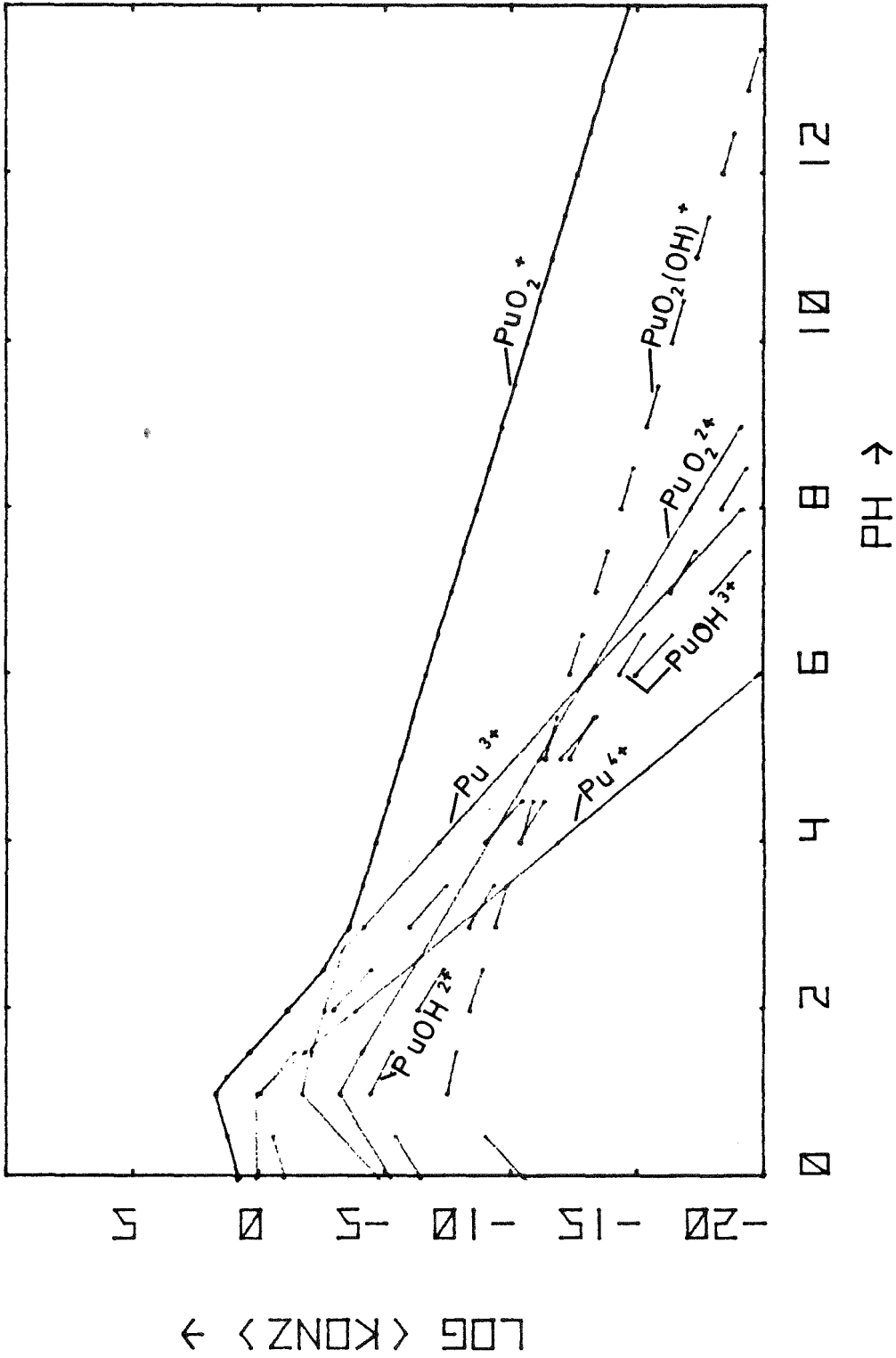


ABB. 11 PU-SPEZIES < E 0.94. 059PH >

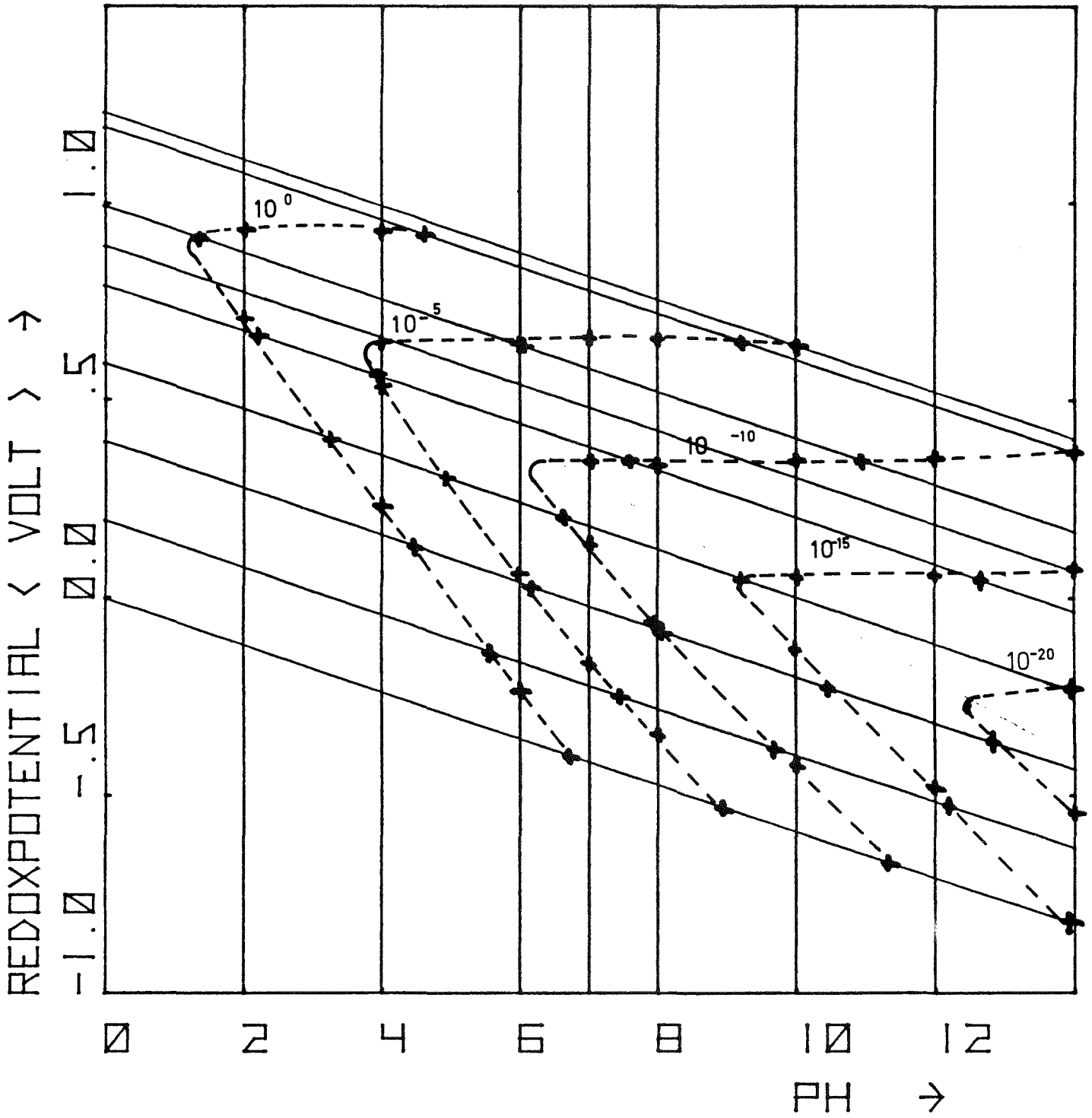


ABB. 12 LINIEN GLEICHER PU-KONZ.

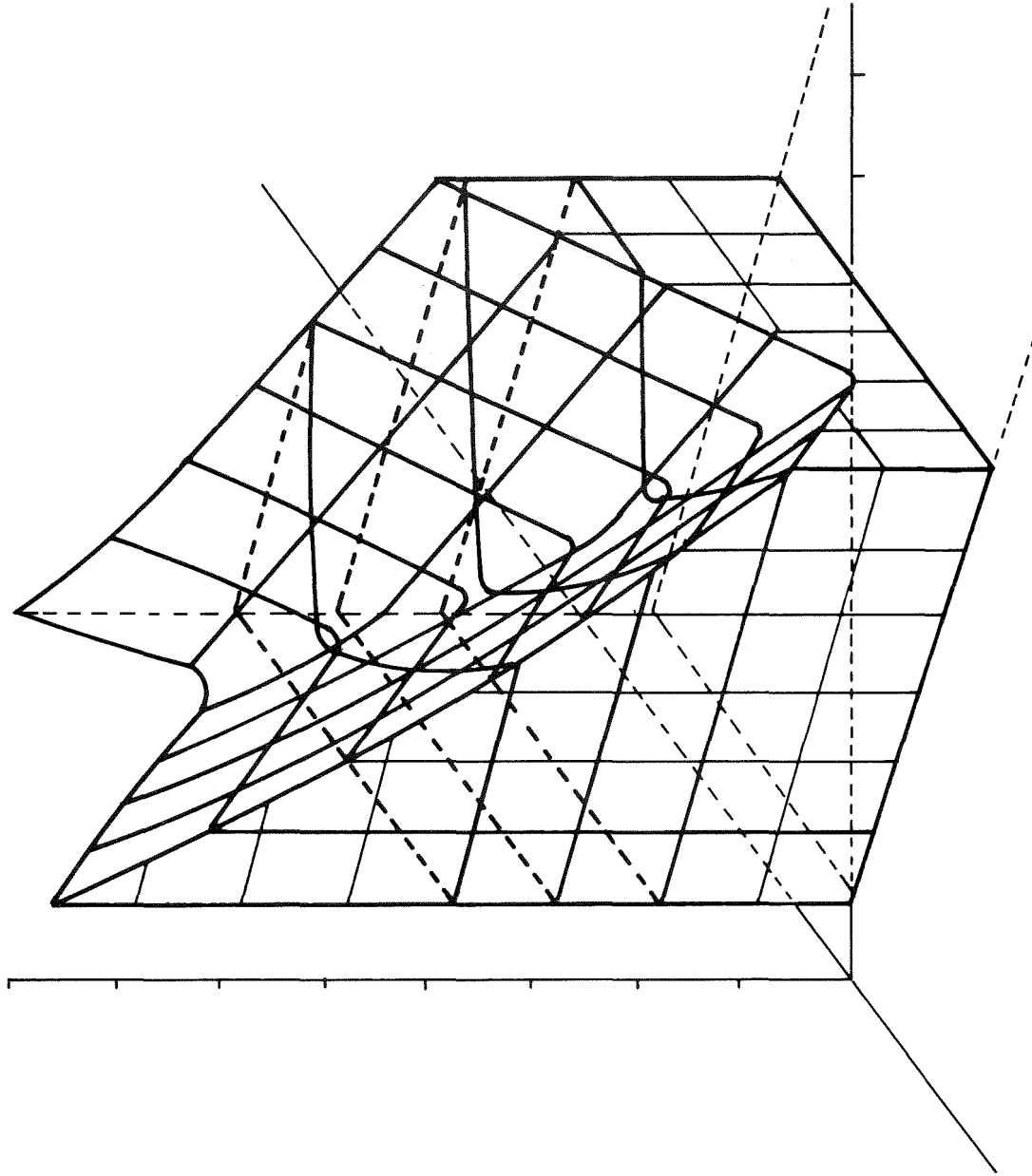


ABB. 13 PU-GESAMTKONZENTRATION OHNE EDTA-KOMPLEXE



### Pu(IV)-EDTA-Komplexe:

Im Anschluß daran wurden Rechnungen angestellt, mit denen die maximale Löslichkeitserhöhung bei einer Zugabe von EDTA ermittelt werden sollte. Die EDTA-Konzentration in der Lösung wurde daher lediglich begrenzt durch die Ausscheidung der neutralen Säure als feste Phase. Auf den Hinweis eines Chemikers<sup>1)</sup> hin, daß neben den Komplexen des Pu(IV) die Komplexe aller anderen Pu-Wertigkeitsstufen vernachlässigbar wären, wurden lediglich die Komplexe des IV-wertigen Plutoniums betrachtet. Neben dem Komplex  $\text{PuY}^-$ , für den Foreman und Smith /18/ eine Stabilitätskonstante von  $\log K = 24.2$  ermittelten (korrigiert von Krot et al. /20/ auf 25.75), auch dessen erste Hydrolysestufe  $\text{Pu(OH)Y}^-$ , von dem dieselben Autoren annahmen, daß er bereits ab pH 3 überwiegen müsse, nachdem eine Bestimmung der Stabilitätskonstante des 1:1-Komplexes von Pu(IV) bei pH 3.30 sowohl mit Kationenaustausch als auch spektrophotometrisch den für  $\text{PuY}^-$  unrealistisch niedrigen Wert von  $\log K = 17,66$  ergab /18/.

Das Ergebnis der Rechnungen zeigt Abb. 14. Die "Konzentration" von  $\text{PuY}^{\pm 0}$  ist über den ganzen pH-Bereich konstant ungefähr  $10^5$ . Der Knick in verschiedenen Kurven bei  $\text{pH} \approx 1$  rührt wiederum von der Aktivitätsbegrenzung  $a_{\text{Pu}^{4+}} \leq 1$  her, die bei kleinem pH-Wert wirksam wird. Diese Unabhängigkeit vom pH-Wert gilt auch für das Redoxpotential  $E^h$ , da unabhängig von dessen Wert im ganzen betrachteten Bereich die Löslichkeit durch  $\text{Pu(OH)}_4$  begrenzt wird.

Die Konzentration von  $\text{Pu(OH)Y}^-$  steigt dagegen mit dem pH-Wert an, erreicht jedoch erst bei  $\text{pH} \approx 9$  diejenige des nicht hydrolysierten Komplexes  $\text{PuY}$ . Daraus ist zu schließen, daß die von Foreman und Smith bei pH 3.30 gemessene Stabilitätskonstante des 1:1-Komplexes nicht durch Hydrolyse erklärt werden kann!

---

1) S.H. Eberle, private Mitteilung

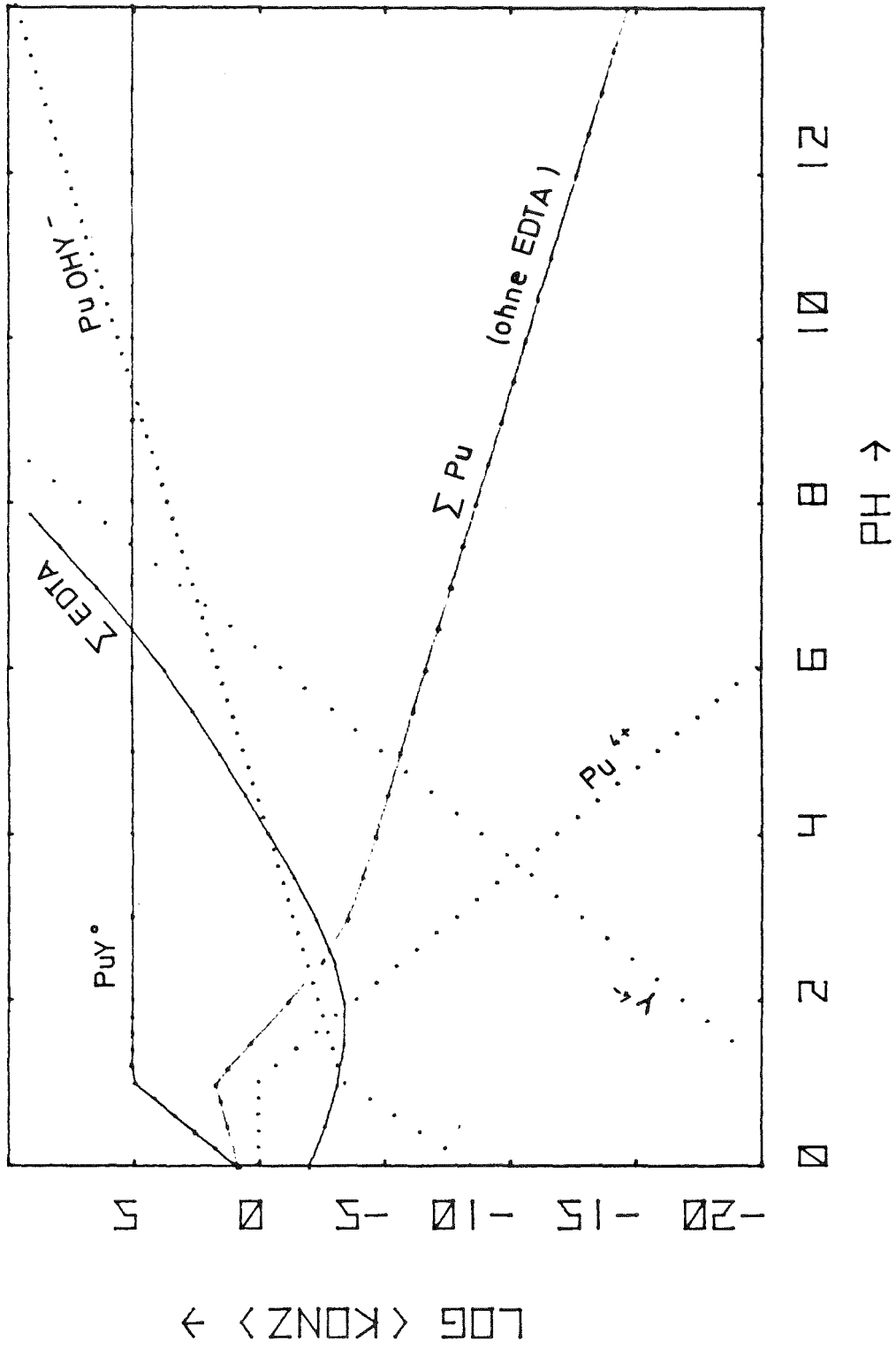
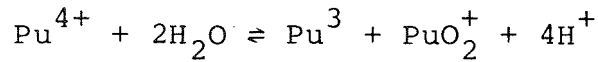


ABB. 14 PU-EDTA-KOMPLEXE, PU, EDTA.  $\langle E \ 0.9 - 0.59PH \rangle$

Als alternative Erklärungsmöglichkeiten bietet sich an, daß die Autoren den Konzentrationsanteil von  $\text{Pu}^{4+}$  in ihren Lösungen bei  $\text{pH} = 3.30$  entweder infolge Disproportionierung:



oder aber durch die hier nicht betrachtete Polymerbildung des Pu(IV) um einige Größenordnungen überschätzten (Abb. 5 zeigt, daß bei  $\text{pH} 4$  in einer Pu-Lösung der mittleren Wertigkeitsstufe IV die Disproportionierung bereits soweit fortgeschritten ist, daß gilt  $(\text{Pu}^{3+}) \approx 10^6 \times (\text{Pu}^{4+})$ ; damit könnte der Effekt erklärt werden).

Ein Vergleich mit der in Abb. 14 ebenfalls eingezeichneten Summenkonzentration der freien und einfach hydrolysierten Pu-Ionen zeigt, daß diese neben dem Komplex PuY im ganzen  $\text{pH}$ -Bereich  $> 0$  keine Rolle spielen. Die formal berechnete Konzentrationsgrenze von  $10^5$  Mol/l kann natürlich nur noch als chemische Aktivität interpretiert werden. Da es sich bei PuY jedoch um einen neutralen Komplex handelt, kann auch keine Aktivitätskorrektur nach Debye-Hückel oder Davies vorgenommen werden. Es ist lediglich festzuhalten, daß die Konzentrationsbegrenzung des Plutoniums in Lösung durch entsprechende EDTA-Zugaben praktisch aufgehoben wird.

Welche EDTA-Zugaben hierzu erforderlich sind, zeigt Abb. 15, in der die Konzentration der verschiedenen freien EDTA-Spezies über dem  $\text{pH}$ -Wert aufgetragen wurde (diese sind übrigens unabhängig vom Redoxpotential). Es ist offensichtlich, daß oberhalb  $\text{pH} 6$  völlig unrealistische EDTA-Zugaben erforderlich sind, um die in Abb. 14 angegebene Löslichkeitserhöhung zu erreichen.

Aus diesem Grund wurden die Rechnungen wiederholt, wobei diesmal eine zusätzliche Mengenbegrenzung für die Summe aller EDTA-Spezies in der Lösung eingeführt wurde. Als konkreter Wert wurde eine Gesamtkonzentration von  $0.185$  Mol/l betrachtet, das entspricht der von Klygin et al. bei ihren Versuchen verwendeten

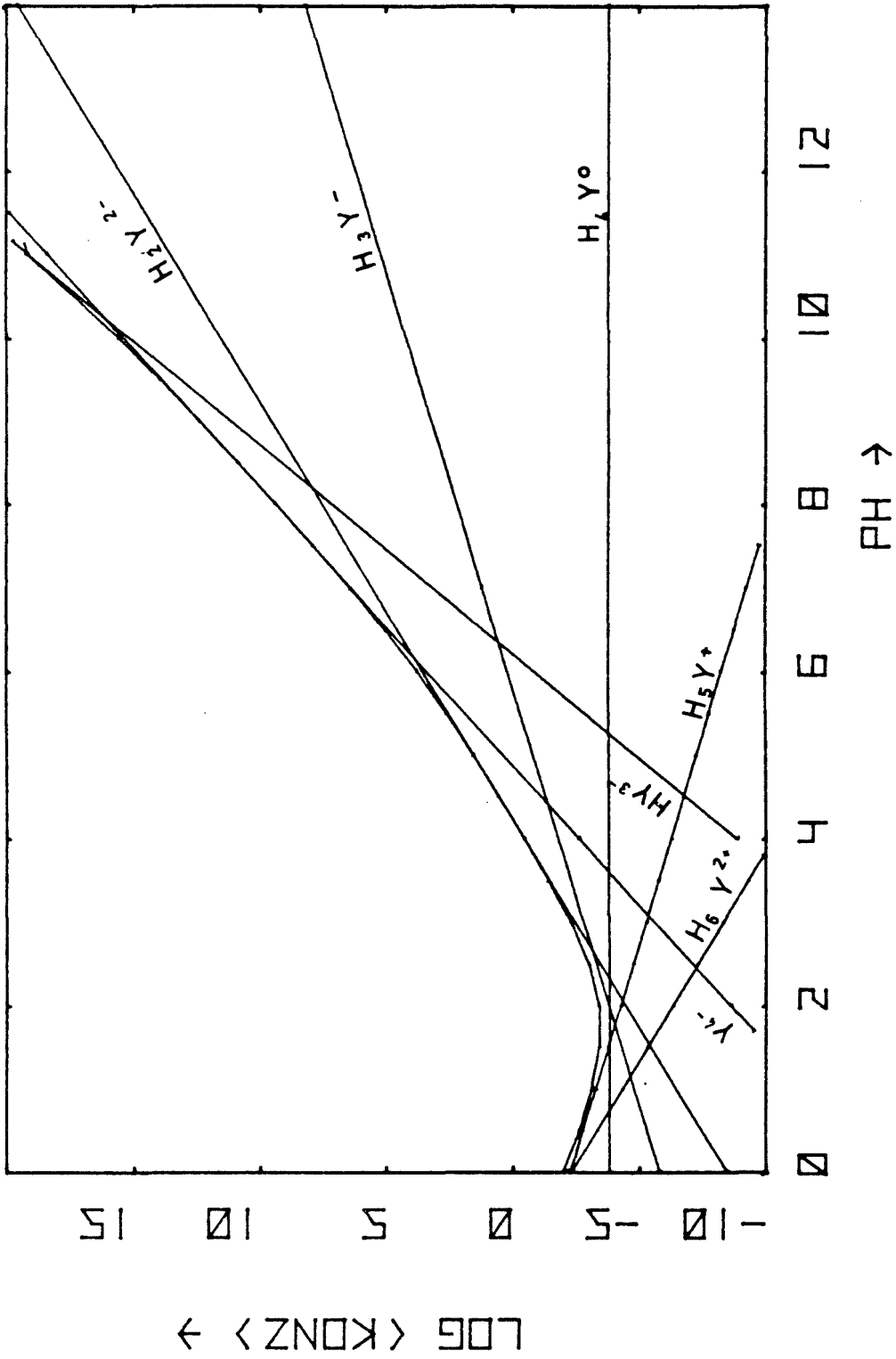


ABB. 15 EINZELNE EDTA-SPEZIES UND IHRE SUMME

Ausgangslösung /19/. Die Ergebnisse sind in den Abb. 16, 17 und 18 aufgetragen. Das Ergebnis ist, daß unabhängig vom Redoxpotential in der Lösung bis pH 6 eindeutig der PuY-Komplex dominiert, dessen Konzentration gleich der EDTA-Gesamtkonzentration ist. Oberhalb pH 6 fällt dessen Konzentration jedoch sehr stark ab, bis die Pu-Konzentration bei pH  $\approx$  10 bestimmt wird durch die freien Pu-Spezies. Bereits bei pH 7 liegt die zugegebene EDTA wieder vollständig in Form freier Ionen verschiedenen Dissoziationsgrades vor. Abb. 18 zeigt, daß das Redoxpotential keinen Einfluß auf die PuY-Konzentration hat.

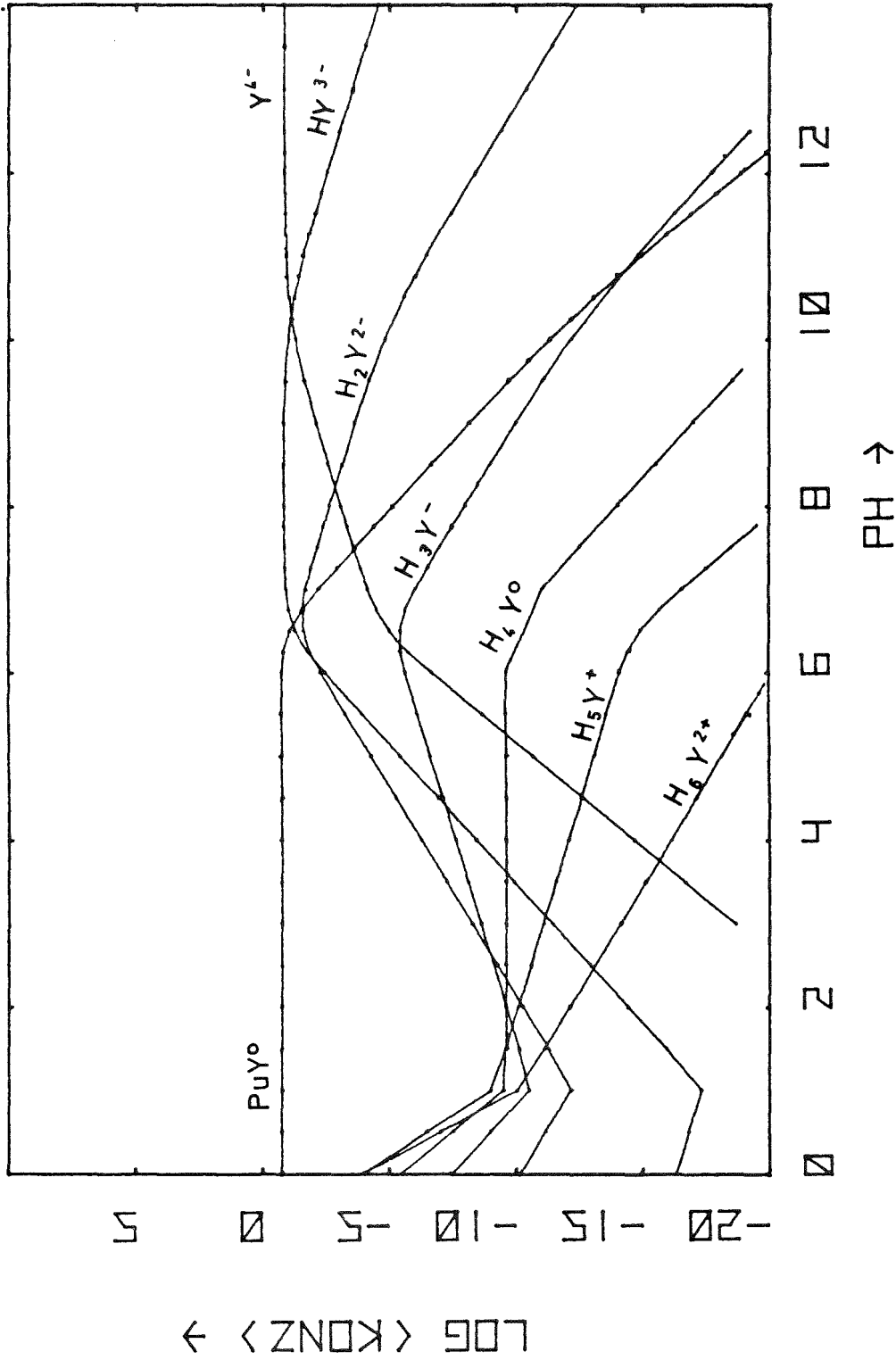


ABB. 16 EINZELNE EDTA-SPEZIES UND IHRE SUMME

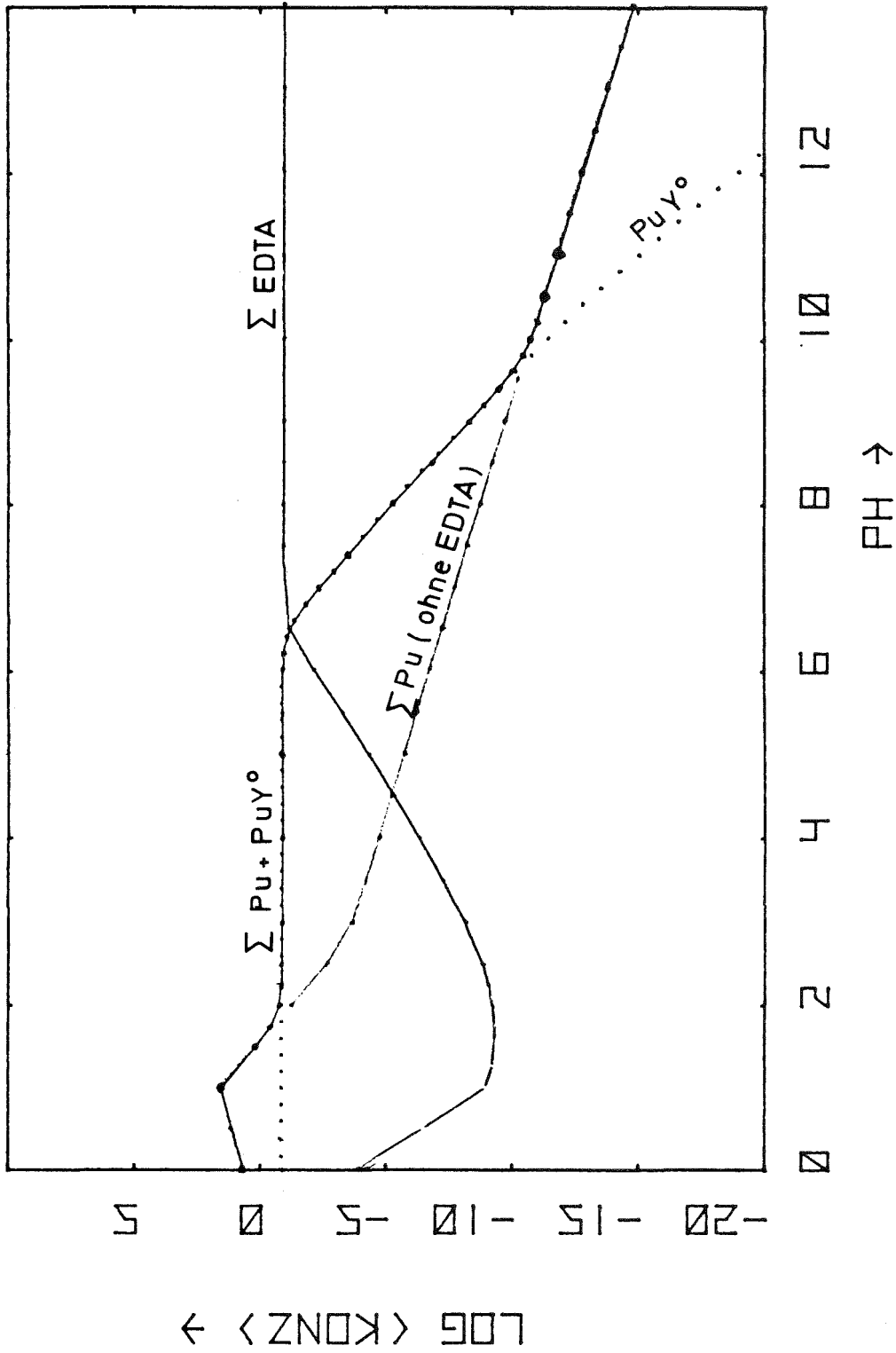


ABB. 17 PU-EDTA-KOMPLEXE, < EDTA 0.185 MOLAR >

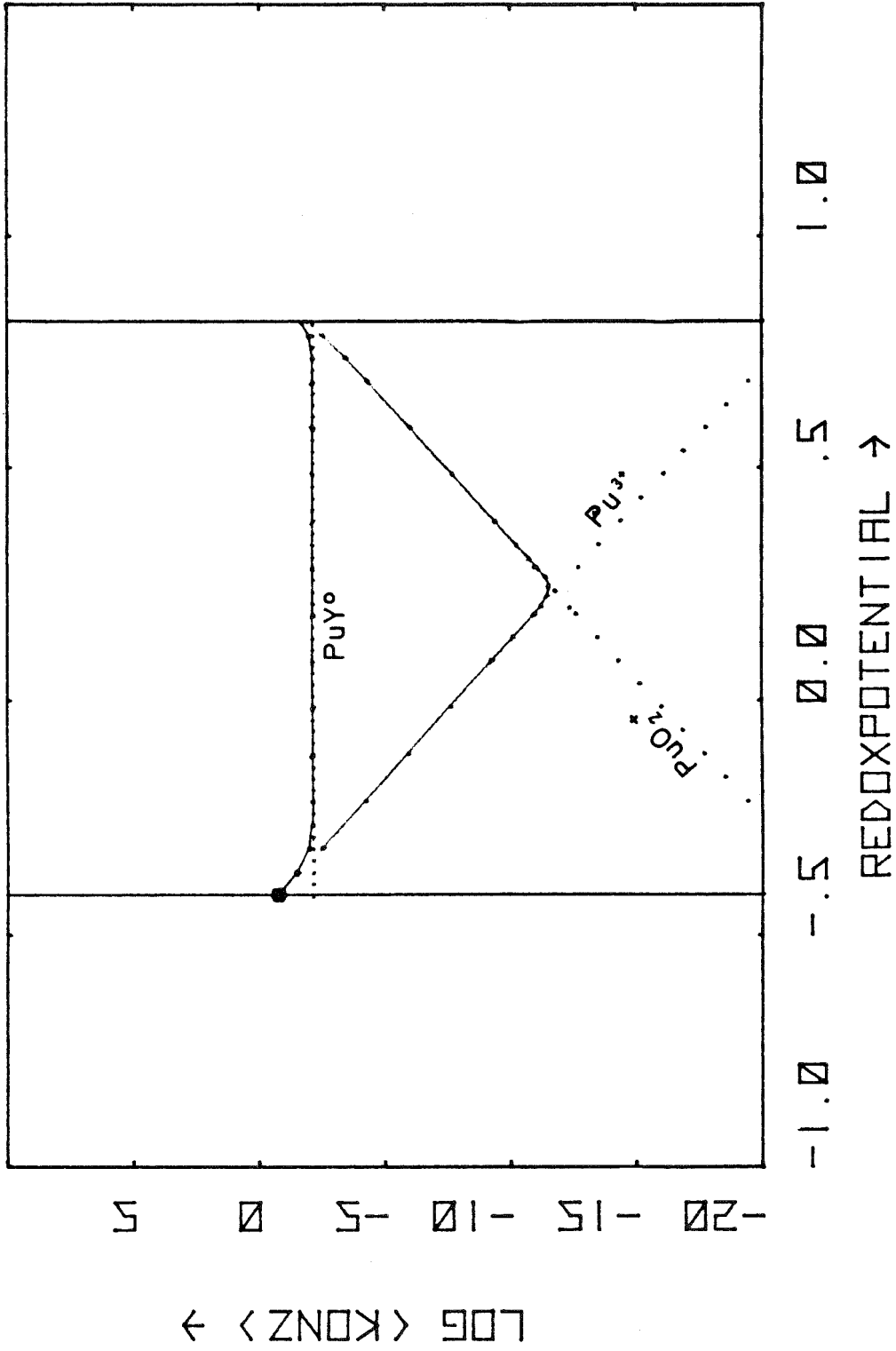


ABB. 18 PU-SPEZIES MIT EDTA-KOMPLEX < PH 7 >



### Gleichgewicht der Pu-EDTA-Chelate:

Die Ergebnisse in Abb. 16 und 17 zeigen einen deutlichen Abfall der PuY-Konzentration ab pH 6. Dies steht in Gegensatz zu den Ergebnissen von M. Lutz et al. /23/, die in  $10^{-5}$  molarer Pu(IV)-Lösung bei einer EDTA-Konzentration von  $10^{-4}$  molar bis pH 11 keine Pu(IV)-Ausfällung, auch nicht des Polymers, beobachteten. Da andererseits auch Pu(III) und Pu(VI) relativ stabile EDTA-Chelate bilden und insbesondere die Konzentration von Pu(III) infolge Disproportionierung bei höherem pH-Wert um Größenordnungen über der von  $\text{Pu}^{4+}$  liegt, wurden die Rechnungen unter Berücksichtigung auch der (1:1)-Chelate der Wertigkeitsstufen III ( $\text{PuY}^-$ ) und VI ( $\text{PuO}_2\text{Y}^{2-}$ ) wiederholt. Das Gleichgewicht der verschiedenen Chelate als Funktion des Redoxpotentials für verschiedene Parameterwerte des pH's von 2 bis 12 zeigen die Abb. 19 bis 25. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Chelate der Wertigkeitsstufen III und VI in keiner Weise vernachlässigt werden können. Bis hin zu relativ hohen pH-Werten ist praktisch die gesamte EDTA-Zugabe (0.185 Mol/l) in Form von Pu-Chelaten gebunden, unabhängig vom Redoxpotential. Dabei dominiert bei niedrigem Potential eindeutig der Komplex des dreiwertigen Plutoniums, bei hohem Potential der des sechswertigen Plutoniums. Nur in einem mittleren Bereich überwiegt der Pu(IV)-Komplex. Interessant ist, daß mit wachsendem pH die Bereiche von  $\text{PuY}^-$  und von  $\text{PuO}_2\text{Y}^{2-}$  sich mehr und mehr auf Kosten des Bereichs von  $\text{PuY}^{\pm 0}$  ausdehnen. Oberhalb pH 7 gibt es keinen Bereich des Potentials mehr, in dem der Pu(IV)-Komplex überwiegt. Während aufgrund der Betrachtung des Pu(IV)-Komplexes allein mit einem raschen Abfall der Pu-Konzentration in Lösung oberhalb pH 6 unabhängig vom Potential gerechnet werden konnte, zeigt sich jetzt, daß an die Stelle des  $\text{PuY}^{\pm 0}$  die Komplexe  $\text{PuY}^-$  bzw.  $\text{PuO}_2\text{Y}^{2-}$  treten. Der erwartete Konzentrationsabfall erfolgt daher erst bei wesentlich höherem pH-Wert und ist durch die Beteiligung der Wertigkeitsstufen III bzw. VI abhängig vom Redoxpotential, auch wenn diese Abhängigkeit zunächst noch dadurch verdeckt wird, daß die Konzentration dieser Komplexe teilweise noch durch die EDTA-Gesamtkonzentration in der Lösung begrenzt wird.

In Abb. 20 ist nochmals die erste Hydrolysestufe des Pu(IV)-Komplexes eingezeichnet. Dabei zeigt sich wiederum, daß dieser Komplex neben den anderen keine Rolle spielen kann, da die Ergebnisse von Foreman et al. eine obere Schranke für seine Stabilitätskonstante liefern.

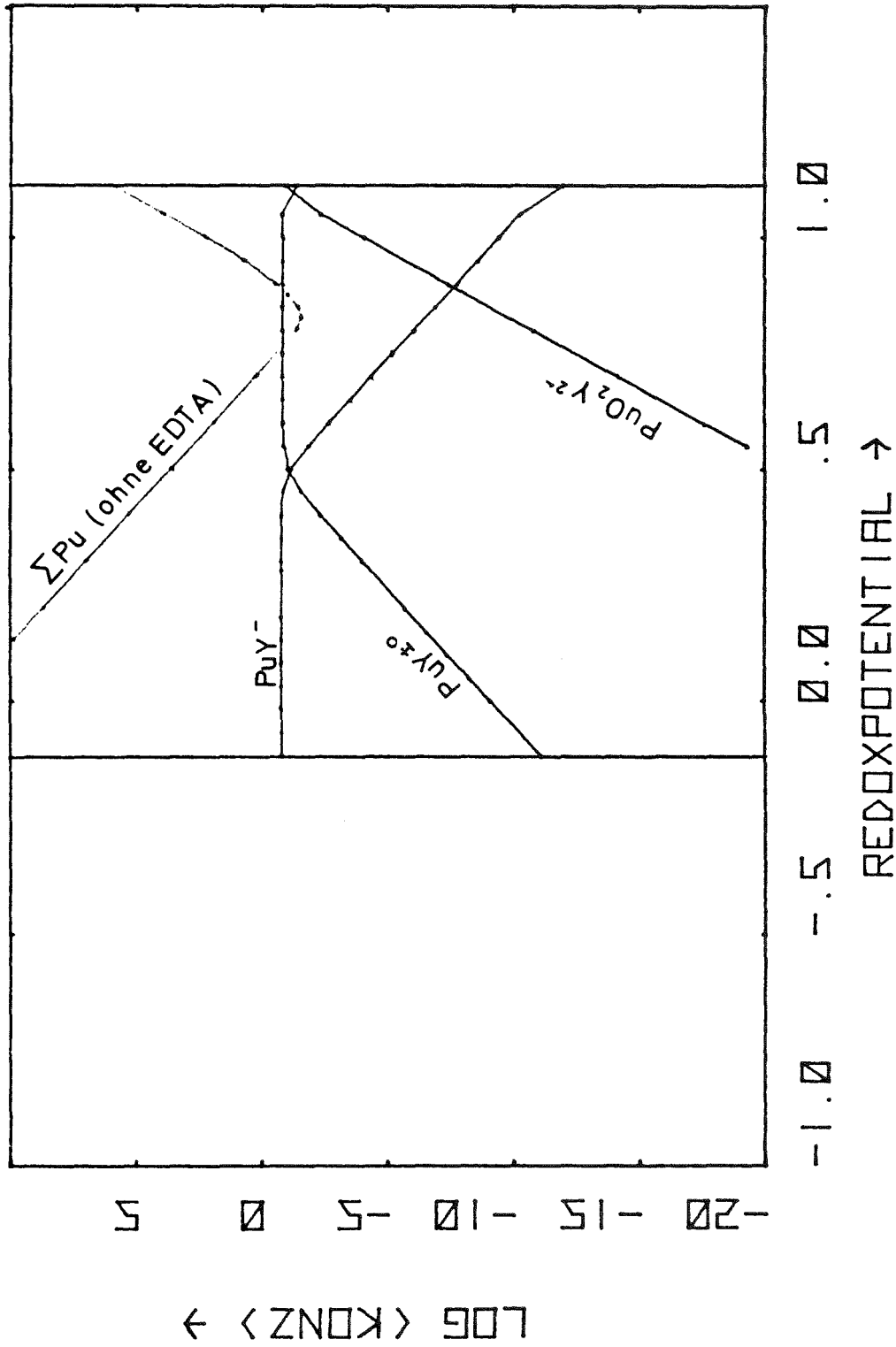


ABB. 19 PU-EDTA - KOMPLEXE < PH 2 >

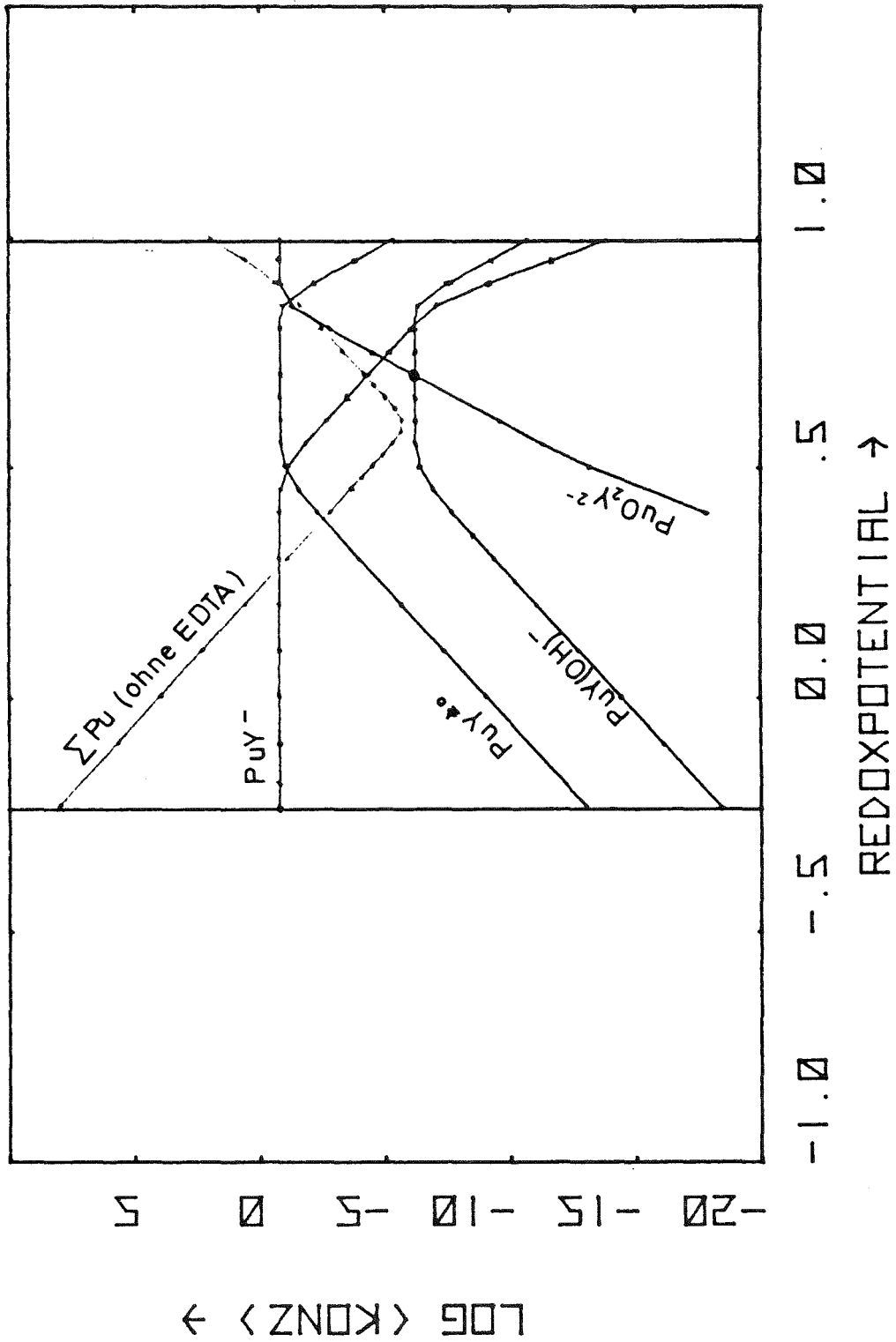


ABB. 20 PU-EDTA - KOMPLEXE < PH 4 >

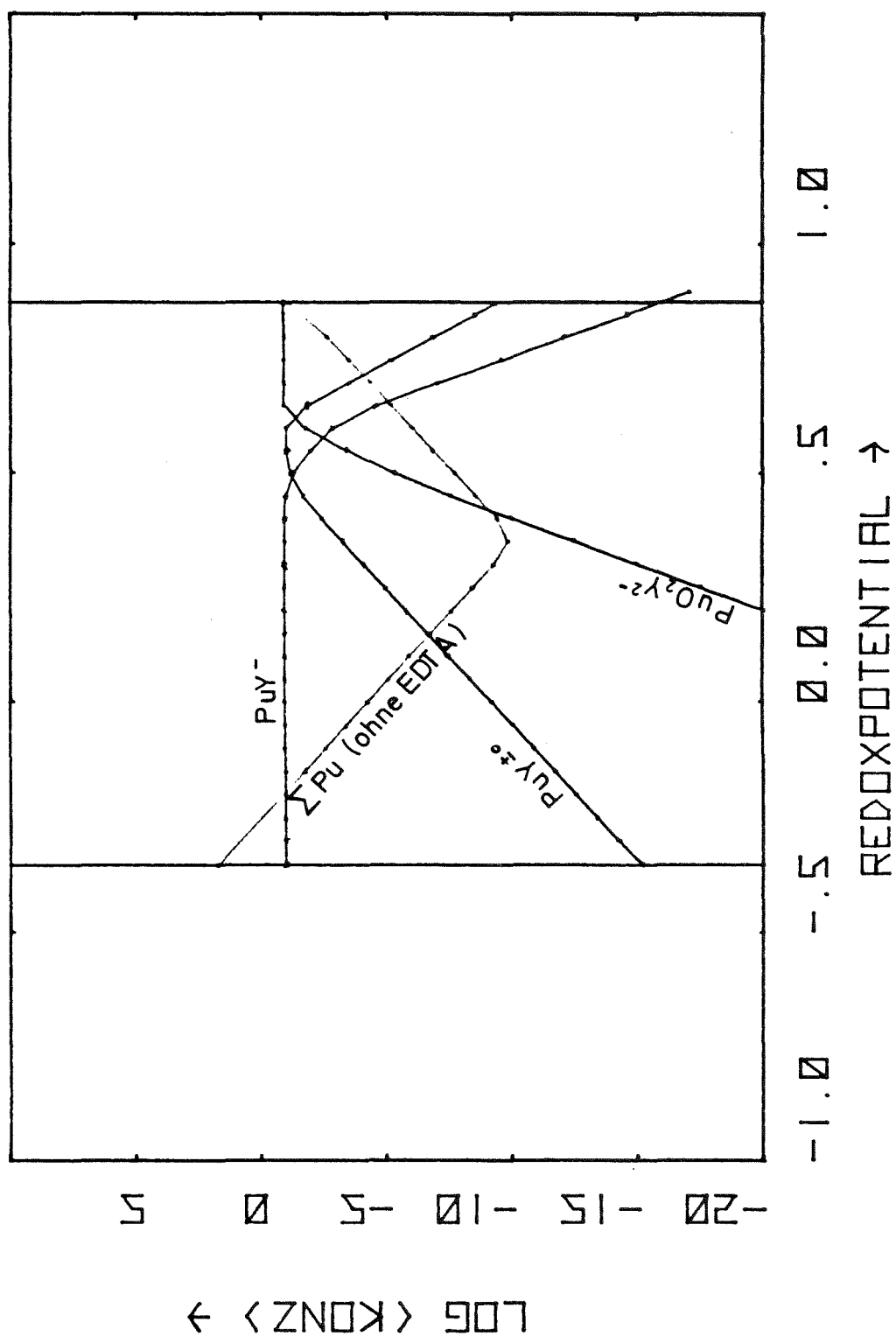


ABB. 21 PU-EDTA - KOMPLEXE < PH 6 >

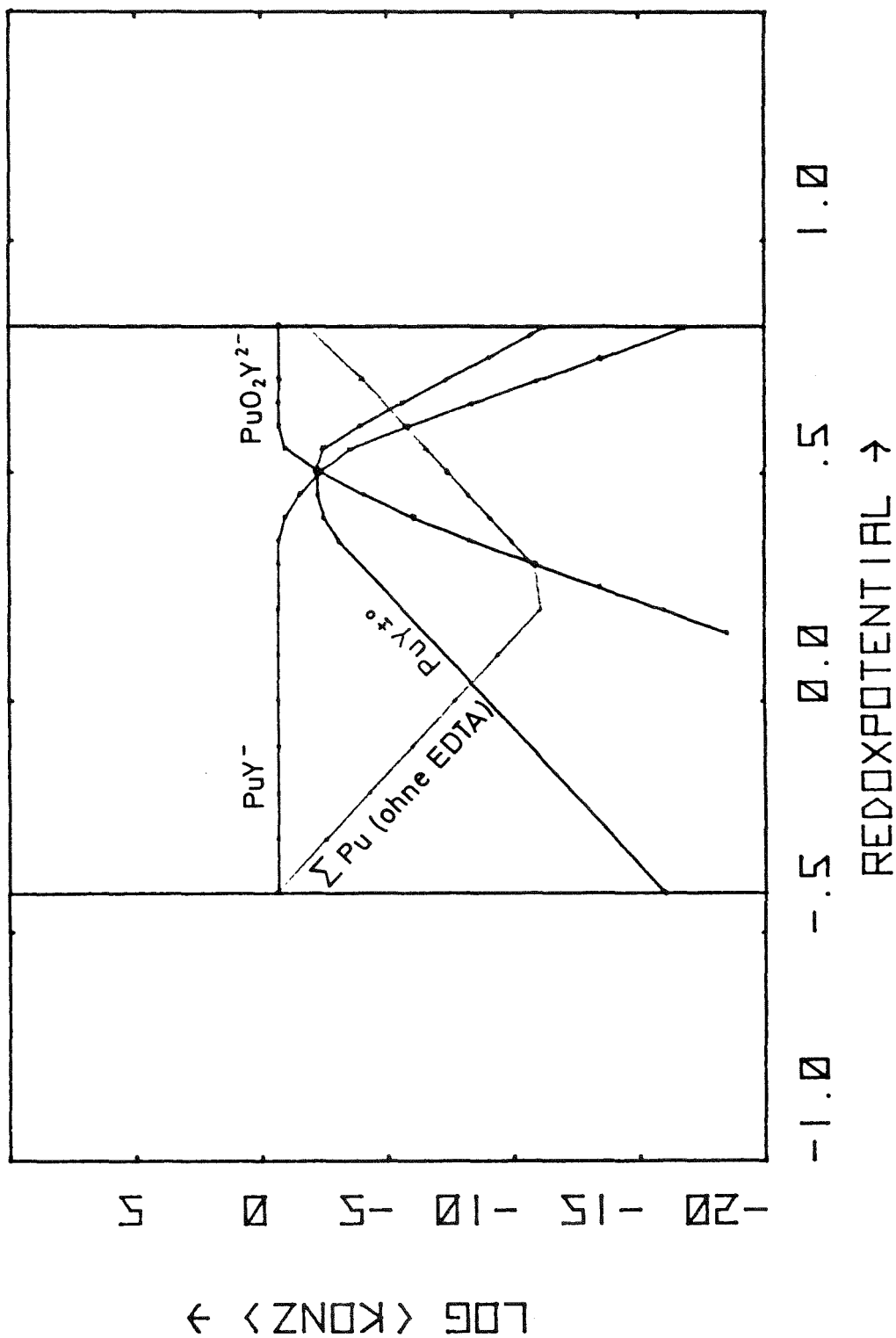


ABB. 22 PU-EDTA - KOMPLEXE < PH 7 >

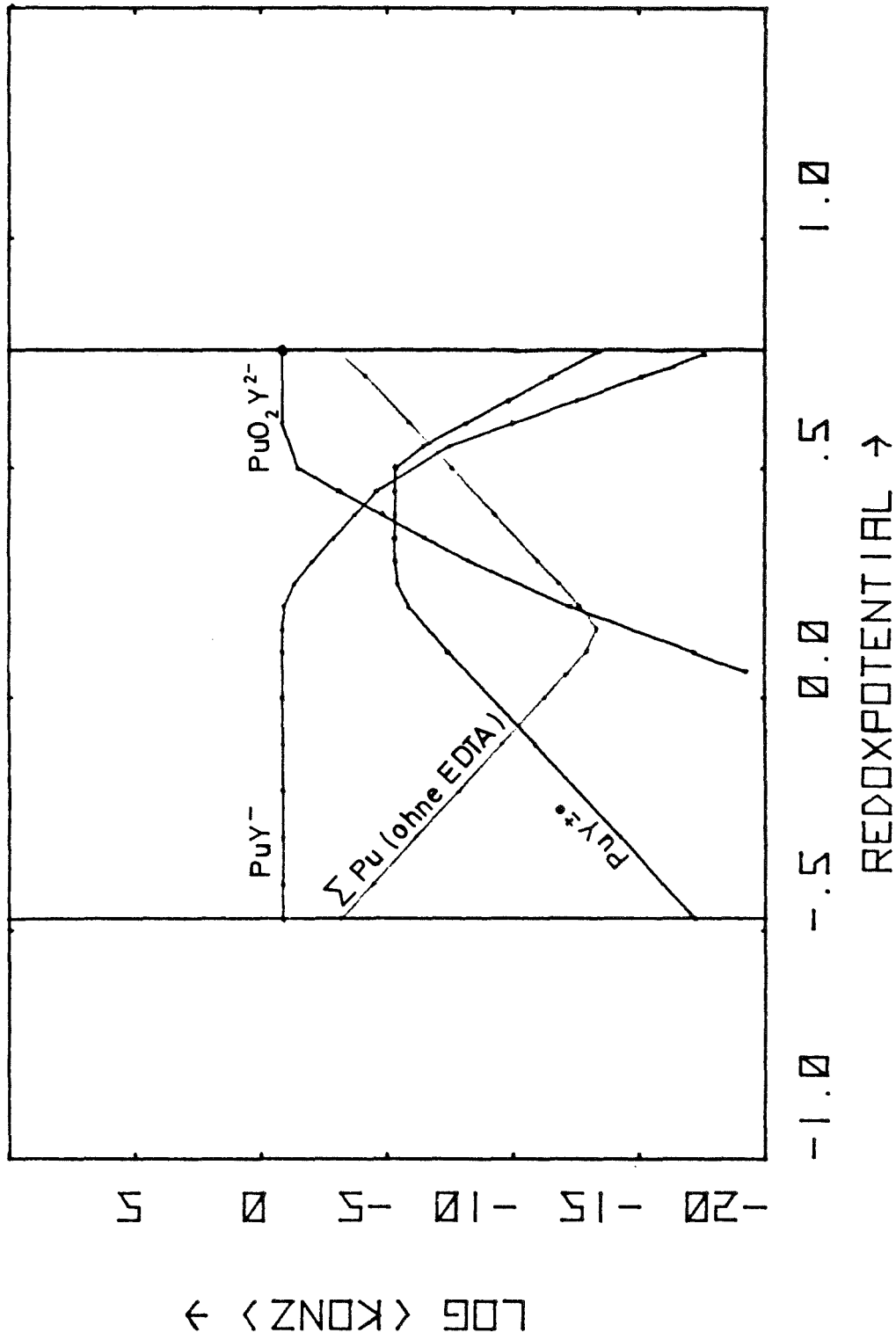


ABB. 23 PU-EDTA - KOMPLEXE < PH 8 >

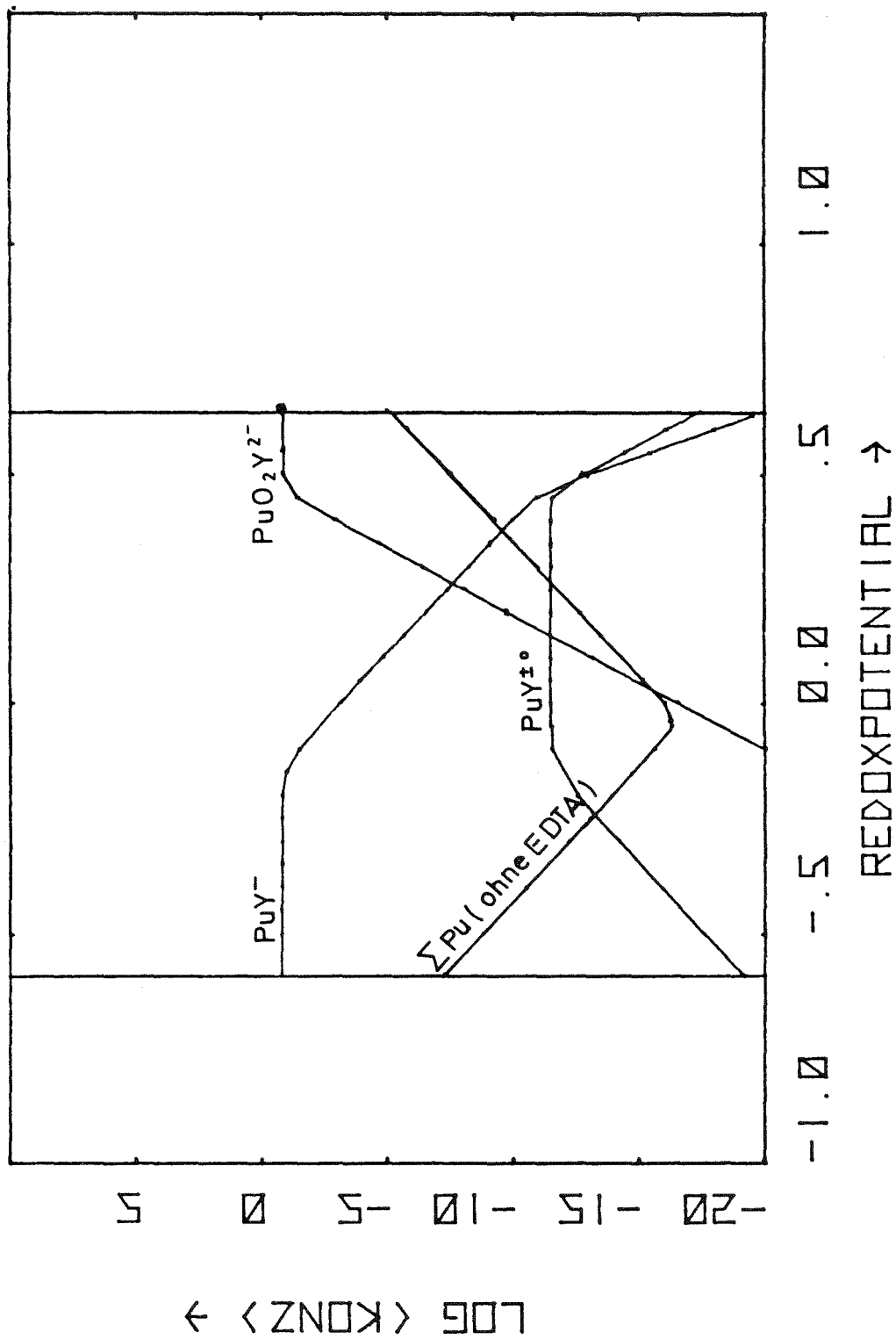


ABB. 24 PU-EDTA - KOMPLEXE < PH 10 >



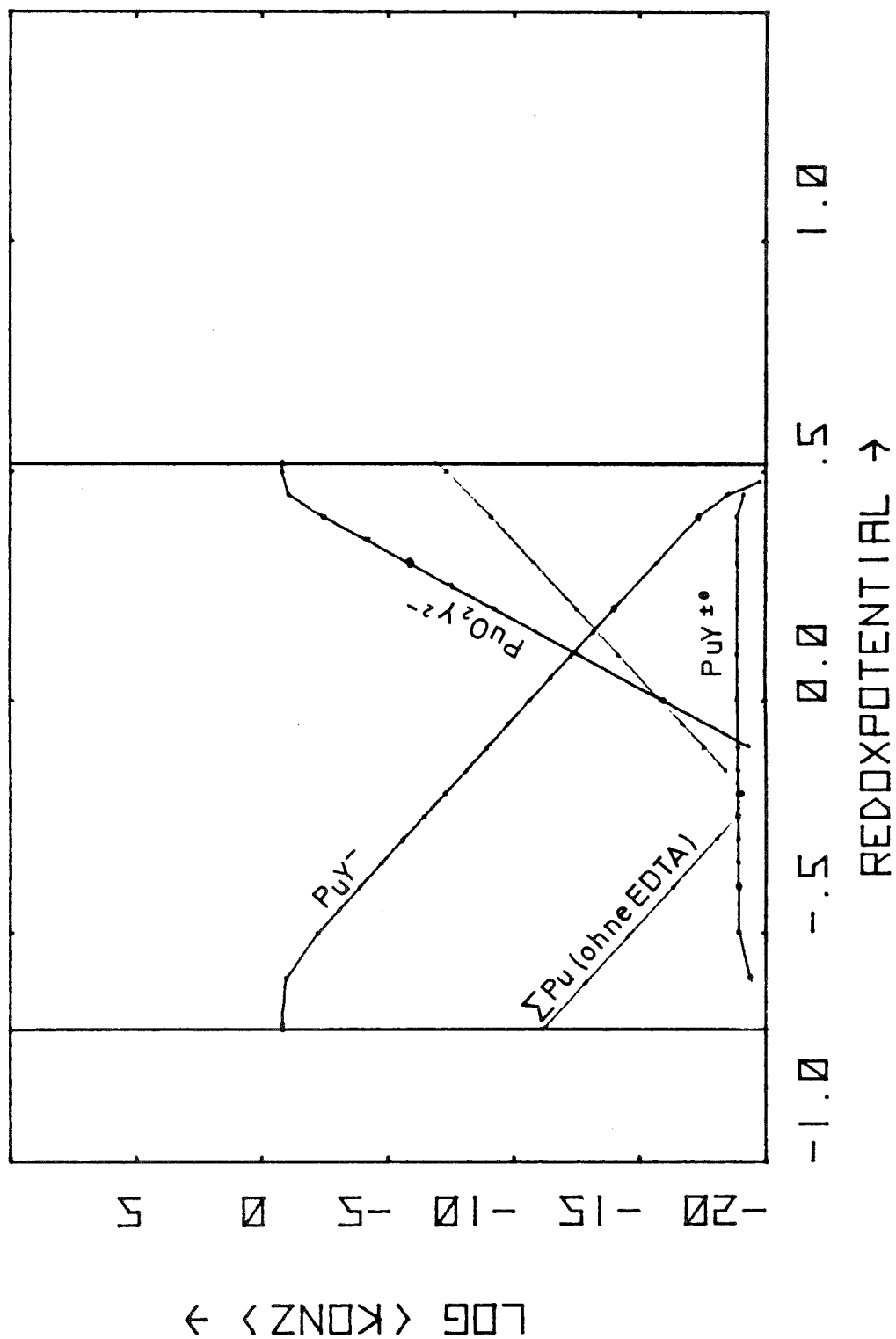


ABB. 25 PU-EDTA - KOMPLEXE < PH 12 >

## 6. Schlußfolgerungen

Ziel dieser Untersuchungen war es festzustellen, welche Pu-Konzentrationen in Wasser aufgrund des derzeitigen Kenntnisstandes bei einer Pu-Kontamination in Gegenwart komplexbildender Stoffe als prinzipiell erreichbar erscheinen. Eine Vorstellung davon, welche Pu-Konzentrationen noch als unbedenklich gelten können, erhält man anhand der von der Internationalen Strahlenschutzkommission festgelegten Grenzwerte /24/. In Tabelle V sind diese Grenzwerte der ICRP umgerechnet in molare Konzentrationsgrenzwerte für Pu-239 bzw. für LWR-Plutonium bei 30.000 MWd Abbrand. Diese Grenzwerte sind so berechnet, daß im Laufe einer 50-jährigen Arbeitsperiode bei einer Trinkwasseraufnahme von 2 l/Tag die für noch zulässig angesehene Menge von 40 nCi Pu inkorporiert wird /27/.

Für den Fall einer Löslichkeitskontrolle durch die festen Pu-Oxide, wie sie etwa bei einer Unfallsituation mit Auflösung von  $\text{PuO}_2$  in Wasser vorliegt, konnte Polzer /5/ zeigen, daß die erreichbaren Pu-Konzentrationen in realistischen ( $E^h, \text{pH}$ )-Bereichen durchweg unter den maximal zulässigen Werten liegen.

Geht man jedoch davon aus, daß Pu in löslicher Form ins Wasser eingebracht wird, so erfolgt die Löslichkeitskontrolle durch Ausfällung von Pu-Hydroxiden. Die vorliegenden Rechnungen zeigen nun für diesen Fall, daß selbst ohne Einsatz komplexbildender Stoffe auch in neutralem Wasser (pH 7) Plutoniumlösungen mit Konzentrationen  $>10^{-5}$  Mol/l thermodynamisch stabil sein können (Abb. 12).

Tabelle V: Molare Konzentrationsgrenzwerte für Pu  
in löslicher Form

Kriterium Isotop	I C R P		R C G <sup>5)</sup>	
	40h-Woche	168h-Woche	Kontroll- bereich	Trink- wasser
Pu-239	$7 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-9}$	$7 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-10}$
$\alpha$ -LWR-Pu <sup>1), 2)</sup>	$10^{-9}$	$5 \times 10^{-10}$	$10^{-9}$	$5 \times 10^{-11}$
$\beta$ -LWR-Pu <sup>3)</sup>	$2,6 \times 10^{-9}$	$7,5 \times 10^{-10}$	-	-
LWR-Pu <sup>4)</sup>	$0,75 \times 10^{-9}$	$3 \times 10^{-10}$	-	-

1) Zusammensetzung des LWR-Pu:  
Pu-238/239/240/241/242 = 1,8/59,3/23,9/11,1/3,9 %

2) Nur  $\alpha$ -Strahler

3) Nur  $\beta$ -Strahler

4) Berechnet nach der Formel

$$(\text{LWR-Pu}) \cdot \left( \frac{\alpha\text{-LWR-Pu}}{\text{MZK}_w^{-\alpha}} + \frac{\beta\text{-LWR-Pu}}{\text{MZK}_w^{-\beta}} \right) = 1$$

5) Grenzwerte des "Radiation Concentration Guide", die von Polzer zum Vergleich herangezogen wurden

Bei Gegenwart von EDTA ist die erreichbare Pu-Konzentration praktisch gleich der EDTA-Gesamtkonzentration. Bedenkt man, daß das Wasser des Niederrheins 0,2 mg/l Detergentien enthält (/25/), was bezogen auf EDTA in etwa  $10^{-6}$  Mol/l entspricht, so erscheinen Wasserkontaminationen von mehr als  $10^{-5}$  Mol/l unabhängig vom Redoxpotential möglich.

Die detaillierte Aufschlüsselung der Pu-Gesamtkonzentration in die Konzentrationsanteile der einzelnen Spezies in den Abb. 4-11 und 19-25 erlaubt jedoch die Einführung reaktionskinetischer Überlegungen, die vermuten lassen, daß sich Pu-Lösungen so hoher Konzentration in natürlichen Wasservorkommen nur schwer erreichen lassen.

So ist die bereits ohne Zusatz von EDTA relativ hohe Löslichkeit von Pu in Wasser (z.B. Abb. 12) die Folge der Disproportionierung von  $\text{Pu}^{4+}$  in  $\text{Pu}^{3+}$  und  $\text{PuO}_2^+$ . Da bei der Bildung der Plutonyl-Ionen  $\text{PuO}_2^+$  zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle aufgebrochen werden müssen, verläuft diese Reaktion verhältnismäßig langsam. Hingegen ist die Ausfällung von  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  eine sehr rasche Reaktion, während die Wiederauflösung außerordentlich langsam erfolgt. Man kann daher vermuten, daß unter realen Umweltbedingungen die Verdünnung (und damit pH-Absenkung) von Pu(IV)-Lösungen zu einem metastabilen Gleichgewicht führt, wobei zunächst  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  ausfällt und erst nach der Gleichgewichtseinstellung  $\text{Pu}^{4+} + 4\text{OH} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4(\text{s})$  die  $\text{Pu}^{4+}$ -Ionen beginnen zu disproportionieren.

Geht man andererseits von Pu(III)-Lösungen niedrigen Redoxpotentials aus (z.B. bei Kontamination von Grundwasser), so ist damit zu rechnen, daß im Verlauf der Trinkwasseraufbereitung (z.B. durch Belüften) das Redoxpotential angehoben wird. Dabei oxidiert  $\text{Pu}^{3+}$  durch einfache Elektronenabgabe an andere Reaktionspartner sehr rasch zu  $\text{Pu}^{4+}$ , welches wiederum irreversibel als  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  ausfällt.

Es ist daher wahrscheinlich, daß die unter realen Bedingungen erreichbaren Wasserkontaminationen durch Plutonium um einige Größenordnungen niedriger liegen als im Fall der thermodynamisch stabilen Lösung (Abbn. 4-3).

Auch im Fall der Löslichkeitserhöhung durch EDTA-Chelate könnten solche reaktionskinetischen Effekte dazu führen, daß die im Gleichgewicht dominierenden Komplexe des III- bzw. VI-wertigen Plutoniums die Löslichkeit von Pu nicht bestimmen können, da die irreversible  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ -Ausfällung schneller ist als die Disproportionierung von  $\text{Pu}^{4+}$ . Auch die Schwierigkeiten von Foreman und Smith /18/ bei der Bestimmung der Stabilitätskontrolle des PuY in Lösungen von pH 3.30 könnten auf reaktionskinetische Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellung hindeuten.

Alle diese reaktionskinetischen Überlegungen sind jedoch rein hypothetischer Natur. Dies gilt auch für die Gleichgewichtsrechnungen des Kapitels 5, deren Aussagewert begrenzt ist durch die Genauigkeit der thermodynamischen Daten und vor allem die Vollständigkeit des chemischen Modells. Eine gesicherte Aussage kann nur das Experiment liefern. Die vorliegende Untersuchung kann jedoch dabei helfen, sinnvolle Fragestellungen für systematische Experimente zu finden.

Abschließend kann man festhalten, daß Pu-Konzentrationen in Wasser - nach dem derzeitigen Kenntnisstand - in Anwesenheit von Komplexbildnern wie EDTA eventuell bis in den Bereich Gramm/Liter zumindest prinzipiell erreichbar erscheinen. Aufgrund reaktionskinetischer Überlegungen kann man jedoch vermuten, daß sich diese hohen Konzentrationen unter Umweltbedingungen nur sehr schwer oder gar nicht erreichen lassen. Diese Frage kann jedoch nur in Experimenten unter realen Umweltbedingungen geklärt werden.

Danksagung:

Herrn Dr. Gupta danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Den Herren Prof. Dr. C. Keller und Prof. Dr. S.H. Eberle danke ich für fruchtbare Diskussionen und wertvolle Anregungen. Für ihre Hilfe bei der Herstellung dieses Berichtes bin ich Frau V. Glienecke und Herrn J. Henkenhaf zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ M. Wilhelmi, "Literaturstudie über die Verbreitungsmechanismen von freigesetztem Plutonium", KFK 1974 (Juni 1974)
- /2/ J.B. Andelman und Rozzel, T.C., Radionuclides in the Environment, Advances in Chemistry Series 93, Symp. 155. Meet. of Am. Chem. Soc. 1.-3.4.1968 San Francisco  
Plutonium in the Water Environment:  
I. Characteristics of Aqueous Plutonium
- /3/ G.L. Silver, "Disproportionation of Tetravalent and Pentavalent Pu-Ions: Some Theoretical Considerations", MLM-1717  
"Effect of Hydrolysis on the Disproportionation of Tetravalent and Pentavalent Plutonium Ions", MLM-1743 (1970)  
"Disproportionation of Tetravalent and Pentavalent Plutonium Ions in the Presence of Hexavalent Plutonium", MLM-1744  
"Plutonium Disproportionation Reactions: Some Unresolved Problems", MLM-1807  
"Aqueous Plutonium Chemistry: Some Minor Problems", MLM-1871 (1972)  
"Topics in Aqueous Plutonium Chemistry", MLM-2108 (1974)  
"Potential pH Diagrams and Plutonium", MLM-2176 (1974)
- /4/ G.L. Silver, "Plutonium in Natural Waters", MLM-1870, TID-4500 (1971)

- /5/ W.L. Polzer, Proc. of the Rocky Flats Symp. on Safety in Plutonium Handling Facilities, 13.-16.4.1971 S. 411-29, Solubility of Plutonium in Soil/Water Environments
- /6/ D.W. Rhodes, "Adsorption of Plutonium by Soils", Soil Science, Vol. 84 (1957)
- /7/ D.C. Lindsten, P.B. Pruett, R.P. Schmitt und W.J. Lacy, "Solubility of Radioactive Bomb Debris", Journ. AWWA (März 1961)
- /8/ F. Reif, "Physikalische Statistik und Physik der Wärme", Walter de Gruyter, Berlin-New York (1976)
- /9/ R. Becker, "Theorie der Wärme", Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg (1955)
- /10/ C.W. Davies, "Ion Association" (Washington, D.C.: Butterworths, 1963), S. 38
- /11/ I.U.P.A.C., "Manual of Physio-Chemical Symbols and Terminology", Butterworths Scientific Publications, London (1959), S. 4
- /12/ C. Keller, "The Chemistry of the Transuranium Elements", Kernchemie in Einzeldarstellungen, Vol. 3, Verlag Chemie GmbH (1971)
- /13/ J.M. Cleveland, "The Chemistry of Plutonium", Gordon and Breach Science Publishers, New York - London - Paris (1970)
- /14/ S.H. Eberle, "Komplexverbindungen der Actiniden mit organischen Liganden", KFK 1136 (Okt. 1970)



- /15/ A.I. Moskvina, A.D. Gel'man, "Determination of the Composition and Instability Constants of Oxalate and Carbonate Complexes of Plutonium(IV)", Russ. J. Inorg. Chem., 3(4): 198 (1958)
- /16/ A.D. Gel'man, L.M. Zaitsev, "Carbonate and Oxalato-carbonate Complex Compounds of Plutonium(IV)", Russ. J. Inorg. Chem., 3(6): 47 (1958)
- /17/ A.D. Gel'man, L.M. Zaitsev, "The Carbonatoplutonates of Sodium", Russ. J. Inorg. Chem., 3(7): 102 (1958)
- /18/ J.K. Foreman und T.D. Smith, "The Nature and Stability of the Complex Ions formed by Ter-, Quadri- and Sexavalent Plutonium Ions with Ethylenediaminetetraacetic Acid"  
"Part I. pH Titrations and Ion Exchange Studies", J. Chem. Soc., 1752 (1957)  
"Part II. Spectrophotometric Studies", J. Chem. Soc., 1758 (1957)
- /19/ A.E. Klygin, J.D. Smirnova und N.A. Nikol'skaya, "The Solubility of EDTA in Ammonia and HCl and its Reaction with Uranium(IV) and Plutonium(IV)", Russ. Journ. of Inorg. Chem., Vol. 4 No. 12 (Dez. 1959)
- /20/ N.N. Krot, N.P. Ermolaev und A.D. Gel'man, "The Behaviour of EDTA in Acid Solutions and its Reaction with Uranium(IV)", Russ. Journ. Inorg. Chem., Vol. 7 No. 9 (Sept. 1962)
- /21/ G. Schwarzenbach und H. Ackermann, *Helv. Chim Acta*, 31, 1029 (1948)

- /22/ L.G. Sillèn, A.E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special Publication No. 17, London: The Chem. Soc. (1964)
- /23/ M. Lutz, H. Metiver und Y. Langlois,  
CEA-R-3092 (Nov. 1966)
- /24/ IRCP, "Empfehlungen der Internationalen Kommission für Strahlenschutz, Bericht des Komitees II", Gersbach & Sohn Verlag, München (1966)
- /25/ Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet IAWR, Jahresbericht 1975
- /26/ J.O. Leckie und R.O. James, "Control Mechanisms for Trace Metals in Natural Waters", Aqueous Environmental Chemistry of Metals, Ann Arbor Science Publishers Inc. (1974)
- /27/ A. Seidel, "Strahlendes Gift, wie gefährlich ist Plutonium?", Bild der Wissenschaft 4-1976, S. 68ff.

A N H A N G

A.1 Zum Pu(IV)-Karbonatkomplex

Die Pu(IV)-Karbonatkomplexe wurden von Moskvin und Gel'man /15/, ihre Salze von Moskvin und Zaitsev /16/, /17/ untersucht. Moskvin und Gel'man stellten fest, daß ein 1:1-Komplex gebildet wird, und ermittelten für den von ihnen angenommenen Komplex  $\text{PuCO}_3^{2+}$  eine Instabilitätskonstante von

$$\frac{(\text{Pu}^{4+}) (\text{CO}_3^{2-})}{(\text{PuCO}_3^{2+})} = 1.5 \times 10^{-47}$$

Nach Kenntnis des Autors ist dies die einzige Bestimmung der (In)stabilitätskonstante eines Pu(IV)-Karbonatkomplexes. Die von verschiedenen Stellen /5/, /12/, /13/, /22/ angegebenen Stabilitätskonstanten basieren alle auf dieser Arbeit.

Auffällig ist die aus diesem Wert resultierende extreme Stabilität des  $\text{PuCO}_3^{2+}$ -Komplexes, dessen Stabilitätskonstante noch um 20 (!) Größenordnungen höher liegt als die des sehr stabilen Pu(IV)-EDTA-Chelates  $\text{PuY}^{\pm 0}$ . Daher ist dieser Wert mehrfach angezweifelt worden /5/, /13/. Polzer erhielt bei einer Neuauswertung der Experimente von Moskvin und Gel'man einen um 10 Größenordnungen niedrigeren Wert der Stabilitätskonstante. Bei einer Analyse der Originalarbeit von Moskvin und Gel'man stellte der Autor fest, daß aufgrund der Experimente nicht entschieden werden kann, welche von mehreren möglichen Hydrolysestufen tatsächlich vorlag. Das war Moskvin und Gel'man durchaus bewußt, trotzdem berechneten sie aus den Meßdaten die Stabilitätskonstante des unhydrolysierten Komplexes.

Es soll nun hier ermittelt werden, welche Konsequenzen die Annahme alternativer Komplexzusammensetzungen für die auf pH 7 extrapolierten Konzentrationen des Komplexes hat.

Die Auswertung basiert auf den Messungen von Moskvín und Gel'man. Diese ermittelten zunächst die Löslichkeit von Pu(IV)-Hydroxid in gesättigter KCl-Lösung zu:

$$6.92 \times 10^{-6} \text{ Mol/l.}$$

Sie stellten dabei fest, daß das Pu in Lösung praktisch vollständig als Hydroxid-Polymer vorlag. Anschließend ermittelten sie die Löslichkeit von Pu in  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen zwischen 0.362 und 3.62 Mol/l, wobei die Ionenstärke durch KCl-Zugaben auf den Wert 10, der pH durch KOH oder HCl auf den Wert 11.5 eingestellt wurde. Aus der Löslichkeitserhöhung gegenüber der reinen KCl-Lösung ermittelten sie den angegebenen Wert für die Instabilitätskonstante eines  $\text{PuCO}_3^{2+}$ -Komplexes, wobei sie die  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration in der Lösung auf folgende Weise berechneten:

Sie gingen aus von einem Löslichkeitsprodukt für  $\text{Pu(OH)}_4$  von

$$L := \frac{(\text{Pu}^{4+}) (\text{OH}^-)^4}{(\text{Pu(OH)}_4)} = 7 \times 10^{-56} \text{ Mol}^4/\text{l}^4$$

Sie setzten dabei jedoch für die chemische Aktivität von  $\text{Pu(OH)}_4$  nicht den Wert 1 ein, sondern die experimentell bestimmte Konzentration des Hydroxid-Polymers in der gesättigten KCl-Lösung.

Setzt man den von Polzer angegebenen Wert von  $L = 10^{-51.9}$  und den für feste Substanz definitionsgemäß festgelegten Wert 1 für die chemische Aktivität von  $\text{Pu(OH)}_4$  ein, so erhält man einen um den Faktor  $2,6 \times 10^8$  höheren Wert für die  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration. Um diesen Faktor erhöht sich auch die Instabilitätskonstante (bzw. erniedrigt sich die Stabilitätskonstante) im Falle eines  $\text{PuCO}_3^{2+}$ -Komplexes gegenüber dem Wert von Moskvín und Gel'man. Diese Autoren erwähnen selbst, daß in ihren Lösungen sehr wahrscheinlich eine hydrolysierte Form des Karbonatkomplexes vorlag:



Definiert man die Stabilitätskonstante für diesen Komplex folgendermaßen:

$$K_n = \frac{(\text{Pu}(\text{OH})_n \text{CO}_3^{2-n})}{(\text{Pu}^{4+})(\text{OH}^-)(\text{CO}_3^{2-})}$$

so erhält man:

$$K_n = K_0 / (\text{OH}^-)^n,$$

wobei für  $(\text{OH}^-)$  die Konzentration der Hydroxyl-Ionen in den Versuchslösungen einzusetzen ist, also  $(\text{OH}^-) = 10^{-2.5}$ .

Versucht man nun, auf die Löslichkeit des Karbonatkomplexes bei pH 7 aus den Meßergebnissen von Moskvin bei pH 11,5 zu extrapolieren ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  Mol/l, je nach  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration), so erhält man folgende Schar von Extrapolationsmöglichkeiten:

$$(\text{Pu}(\text{OH})_n \text{CO}_3^{2-n}) = K_0 \cdot \frac{L}{(\text{OH}^-)^4} \cdot (\text{CO}_3^{2-}) \cdot \left(\frac{(\text{OH}^-)}{10^{-2.5}}\right)^n$$

Das heißt, daß die berechnete Löslichkeit des Komplexes bei pH 7 um bis zu 18 Größenordnungen schwankt, je nachdem, wie die Versuchsergebnisse interpretiert werden, also welcher Wert für n eingesetzt wird. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit auf eine solche Berechnung verzichtet. Der von Moskvin und Gel'man angenommene Wert  $n = 0$  führt bei Extrapolation auf niedrige pH-Werte zu unsinnig hohen Löslichkeiten des Komplexes. Daher ist anzunehmen, daß in den Lösungen von Moskvin und Gel'man ein Komplex mit höherem n dominierte.

Bei den hier angestellten Betrachtungen wurde keine Aktivitätskorrektur berücksichtigt, die bei der hohen Ionenstärke von  $I = 10$  selbstverständlich berücksichtigt werden müßte, wenn man einen sinnvollen Wert der Stabilitätskonstante aus den Meßdaten berechnen wollte. Auf die hier angestellten Betrachtungen hat sie jedoch keinen entscheidenden Einfluß. Auch Moskvin und Gel'man führten keine Aktivitätskorrektur durch.

## A.2 Programmbeschreibung

### 1. Allgemeiner Teil

#### 1.1 Problemstellung:

Zur Lösung des in Kapitel 3. beschriebenen Gleichgewichtsproblems in einem homogenen chemischen System unter speziellen Randbedingungen wurde ein Programm für ein Tischrechnersystem HP 9820 geschrieben.

#### 1.2 Rechnerkonfiguration:

Das Rechnersystem besteht primär aus einem Tischrechner HP 9820 A mit 429 Datenregistern (Option 001). An den Rechner angeschlossen ist eine Magnetbandeinheit HP 9865 A und ein XY-Plotter HP 9862 A, der die Ausgabe der Ergebnisse in graphischer Form gestattet. Zur Steuerung der Peripheriegeräte müssen in den Tischrechner die ROM's "Cassette Memory Special Programs" und "Peripheral Control ROM I" in die Schlitze 1 und 2 eingesteckt werden. Darüber hinaus wird das ROM "Mathematics" in Schlitz 3 benötigt.

#### 1.3 Beschränkungen durch das Rechnersystem:

Für die Programmierung wirft diese Rechnerkonfiguration vor allem aus zwei Gründen Probleme auf.

Einerseits ist der Kernspeicher des Rechners mit 429 Datenregistern, von denen noch 12 für die Steuerung der Peripheriegeräte benötigt werden, zur Lösung linearer Gleichungssysteme doch sehr klein. Das Programm mußte daher als Mehrphasenprogrammssystem unter intensiver Ausnutzung des externen Bandspeichers geschrieben werden. Dabei ließ es sich nicht vermeiden, daß die Rechenzeit wesentlich durch die Bandzugriffszeiten bestimmt wird, obwohl versucht wurde, diese durch geeignete Bandorganisation zu minimieren.

Andererseits ist keine symbolische Adressierung des Kernspeichers möglich. Bei jedem Aufruf einer Variablen muß deren absolute Speicheradresse aufgerufen werden. Insbesondere bei dem vorliegenden Mehrphasenprogramm, bei dem eine große Zahl von Registern über mehrere Phasen weitergegeben werden muß, ist es nicht einfach, den Überblick über die Bedeutung mehrerer hundert Register ohne mnemotechnische Hilfsmittel zu behalten. Solche Hilfsmittel können nicht eingesetzt werden, da der Rechner keine Zeichenketten verarbeiten kann. Dieser Mangel kommt jedoch nicht zum tragen, da der Speicherplatz hierfür sowieso nicht ausreichen würde.

Im Programmsystem wird versucht, den Speicherplatzmangel durch eine möglichst weitgehende Aufspaltung in verschiedene Phasen und konsequenten Einsatz der Dialogfähigkeit des Systems auszugleichen. D.h. auf einen vollautomatischen Ablauf des Programmsystems wird weitgehend verzichtet zugunsten einer Steuerung durch den Operateur. Ein starres Schema bei der Problemeingabe in Form eines Rechentableaus (Tabelle A II ) und eine ausgefeilte Speicherorganisation sorgen dafür, daß jederzeit der Überblick über den Inhalt des absolut adressierten Kernspeichers erhalten bleibt.

#### 1.4 Aufbau des Programmsystems:

Das Programmsystem besteht aus 4 Aufgabenkomplexen, die in insgesamt 6 Programme aufgeteilt auf Band gespeichert sind und phasenweise in den Kernspeicher geladen und abgearbeitet werden. Abb. A1 zeigt ein Blockschema des Programmsystems.

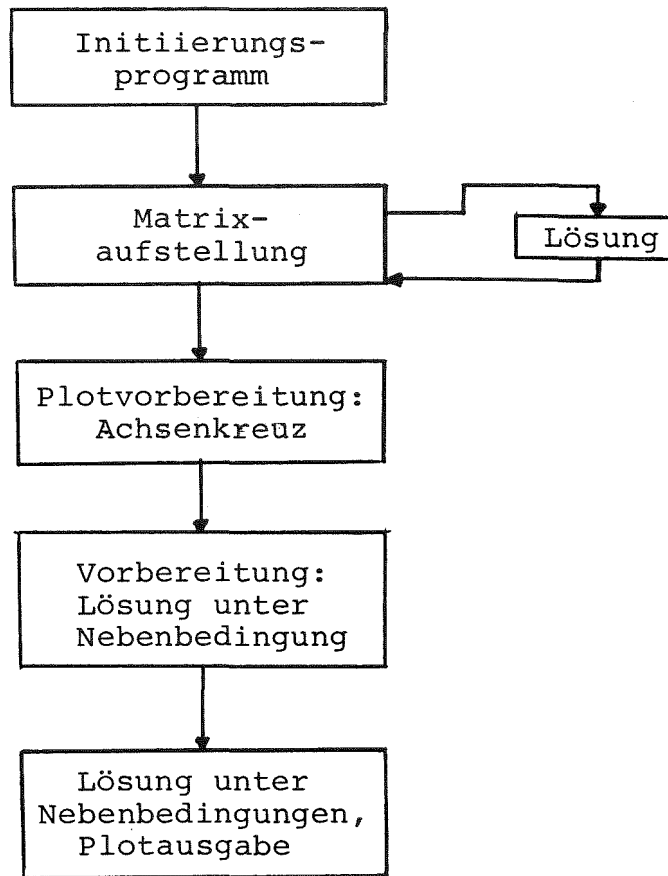


Abb. A1: Blockschema des Programmsystems

Die 4 Aufgabenkomplexe sind:

- Problemdefinition
- Ermittlung der allgemeinen Parameterlösung
- spezielle Lösung unter Nebenbedingungen
- Plotausgabe

Sie werden in 6 Programmen bearbeitet, wobei die beiden letzten Komplexe sinnvollerweise nicht zeitlich getrennt werden.

Das Initiierungsprogramm bestimmt die Organisation von Band und Kernspeicher und steuert die Eingaben des Operateurs zur Problemdefinition.



Die Ermittlung der allgemeinen Parameterlösung erfolgt in 2 Programmphasen, einem Steuerprogramm, das sukzessive die Gleichungssysteme (3.6a) bzw. (3.6b) aufstellt, denen die verschiedenen Komponenten der allgemeinen Parameterlösung genügen müssen, und einem universellen Lösungsprogramm für lineare Gleichungssysteme, das vom Steuerprogramm aufgerufen wird. Letzteres übernimmt nach der Lösung wieder die Kontrolle. Die Speicherplatzersparnis durch die Aufspaltung in 2 Programme erlaubt die Behandlung größerer Gleichungssysteme.

Das vierte Programm dient der Plotvorbereitung. Es zeichnet das Achsenkreuz, in das die speziellen Lösungspunkte eingetragen werden. Für das System wurden zwei verschiedene Programme geschrieben, eines für ebene, das andere für räumliche Darstellung der Ergebnisse.

Das fünfte Programm dient der Vorbereitung der speziellen Lösung unter Nebenbedingungen. Es stellt die Lösungsmatrix (3.5b) und die Löslichkeitsmatrix (3.9a) in den Kernspeicher.

Das sechste Programm schließlich berechnet die Lösung unter speziellen Nebenbedingungen und trägt das Ergebnis in das Achsenkreuz ein.

#### 1.5 Speicherorganisation:

Bei dem vorliegenden Rechnersystem sind drei verschiedene Speichertypen zu unterscheiden:

Die internen Speicher des HP 9820 A, das sind die 6 Buchstabenregister A,B,C,X,Y,Z und die R-Register, deren Zahl je nach Speicherbedarf des Programms schwankt. Und die Bandeinheit als externer Speicher.

Im Programmsystem werden die Buchstabenspeicher i.a. nicht zur Informationsübertragung zwischen verschiedenen Phasen benutzt. Sie werden zu Beginn jeder Phase neu definiert. Ihre Bedeutung wechselt, nur Z und C haben i.a. dieselbe Bedeutung:

Z     Zahl der Substanzen  
C     Zahl der Parametersubstanzen

Die R-Register werden dagegen als gemeinsamer Speicher aller Phasen betrachtet und dürfen i.a. nicht willkürlich verändert werden. Zur besseren Übersichtlichkeit, bei gleichzeitiger Anpassungsfähigkeit an wechselnde chemische Modelle werden sie in verschiedene Felder eingeteilt. Das erste Register jedes Feldes enthält die Nummer des ersten Registers des folgenden Feldes. Eine Ausnahme bildet lediglich das Parameterfeld, das mit der Gesamtzahl der Substanzen beginnt. Die Feldeinteilung gibt Abb. A2 wieder.

Die Bandorganisation ist durch das Programmsystem nicht eindeutig fixiert. Es wird vorausgesetzt, daß die Reihenfolge:

Gleichgewichtsreaktionsfiles  
Löslichkeitskontrollreaktionsfiles  
Lösungskomponentenfiles

nicht geändert oder unterbrochen wird. Die Nummern der Reaktionen stimmen mit ihrer Reihenfolge auf dem Band überein. Auch die Lösungskomponenten müssen in der richtigen Reihenfolge gespeichert werden. Im übrigen teilt der Operateur die Bandorganisation dem Initiierungsprogramm mit. Zur Vermeidung überlanger Zugriffszeiten empfiehlt sich jedoch die in Tabelle A I angegebene Reihenfolge der Files.

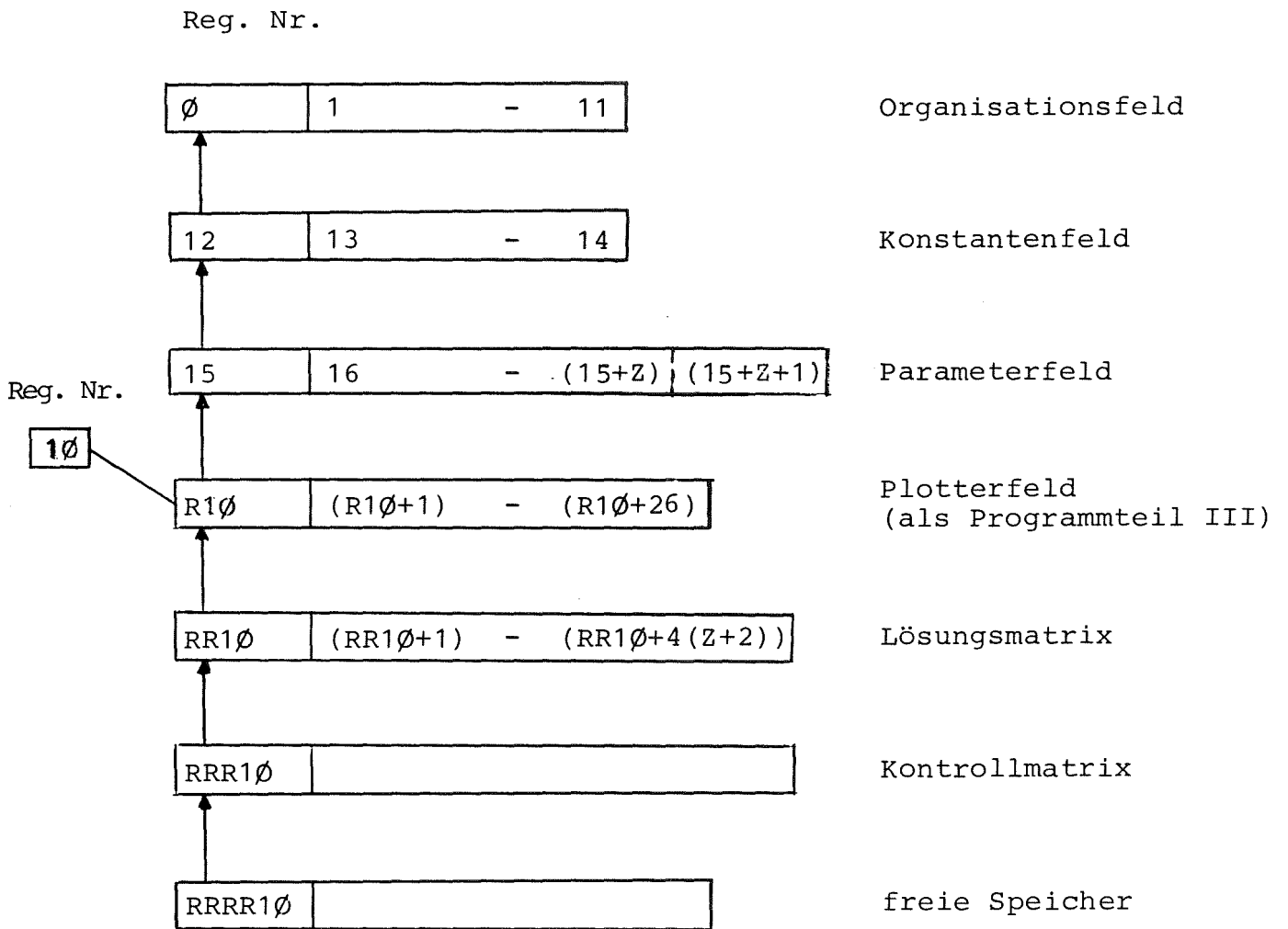


Abb. A2: Einteilung der R-Register in Felder

Tabelle AI: Anordnung der Bandfiles

File-Nr.	File-Typ	Inhalt
∅	<u>Programm</u>	Initiierungsprogramm
1	<u>Daten</u>	Naturkonstanten
2	D	FE-Daten
3	P	Matrixaufstellung
4	P	Matrixlösung
5	D )	Gleichgewichtsreaktionen
.	. )	
.	. )	
.	. )	
4+r	D )	
(4+r)+1	D )	Löslichkeitskontrollreaktionen
.	. )	
.	. )	
.	. )	
( )+s	D )	
(4+r+s)+1	D )	Komponenten der Parameterlösung
.	. )	
.	. )	
.	. )	
( )+5	D )	
(9+r+s)+1	P	Achsenkreuzplot
( )+2	P	Lösungsvorbereitung
( )+3	P	Lösung unter Nebenbedingung und Plot

## 2. Detailbeschreibung der Programme

### 2.1 Initiierungsprogramm:

Das Programm definiert zunächst das Organisationsfeld:

R $\emptyset$  ↔ 12  
R1 ↔ File Nr. ) der Rücksprungadresse  
R2 ↔ Zeilen Nr. )  
R3 ↔ Nr. Konstantenfile  
R4 ↔ Nr. FE-Datenfile  
R5 ↔ Nr.  $\emptyset$ . Reaktionsfile  
R6 ↔ Nr.  $\emptyset$ . Lösungsfile  
R7 ↔) ( Gleichgewichts- )  
R8 ↔) Zahl der ( Löslichkeitskontroll- ) Reaktionen  
R9 ↔  
R1 $\emptyset$  ↔ Z (ab III: Beginn Plotterfeld)  
R11 ↔ C

Dann das Konstantenfeld (zur Berechnung der Konstanten muß die Temperatur in Grad Celsius eingegeben werden):

RR $\emptyset$  ↔ 15  
R(R $\emptyset$ +1) ↔ RT ln 1 $\emptyset$  (kcal/Mol)  
R(R $\emptyset$ +2) ↔ -F (kcal/Volt)

Anschließend fragt das Programm nach FE-Daten. Der Operateur gibt X ein. Es bedeutet:

X =  $\emptyset$  ↔ Die Gleichgewichtskonstanten werden direkt eingegeben  
1 ↔ Die FE-Daten werden eingegeben  
2 ↔ Die FE-Daten sind bereits in File R4 gespeichert

Falls  $X \neq 2$ , muß die Gesamtzahl der Substanzen im System eingegeben werden. Für  $X \neq \emptyset$  werden die FE-Daten ins Parameterfeld gesetzt. Die Reihenfolge der Substanzen bleibt verbindlich für das gesamte Programmsystem. Es ist daher die Anordnung zu beachten:

=====

echte Variable

·  
·  
·

\_\_\_\_\_

Fixparameter

(auch Substanzen in festen Phasen sowie das Lösungsmittel)

·  
·  
·

\_\_\_\_\_

mengenkontrollierter Parameter

\_\_\_\_\_

löslichkeitskontrollierter Parameter

\_\_\_\_\_

H +

e<sup>-</sup>

=====

Anschließend werden vom Operateur in einer Schleife die Reaktionsgleichungen in das freie Arbeitsfeld, das spätere Plotterfeld, eingegeben. Das Programm speichert die Reaktionskoeffizienten und den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante bzw. das Standardpotential der Reaktion auf Band. Die Reihenfolge der Reaktionen auf dem Band wird bestimmt durch die Nummer, die der Operateur ihnen gibt. Dadurch lassen sich Eingabefehler leicht korrigieren. Das Programm endet, wenn keine neue Reaktion mehr eingegeben wird. Zur Vermeidung von Eingabefehlern empfiehlt es sich, die Eingabedaten in Form eines Rechentableaus zusammenzustellen (Tabelle AII). Abb. A3 zeigt ein Blockschema des Programms.

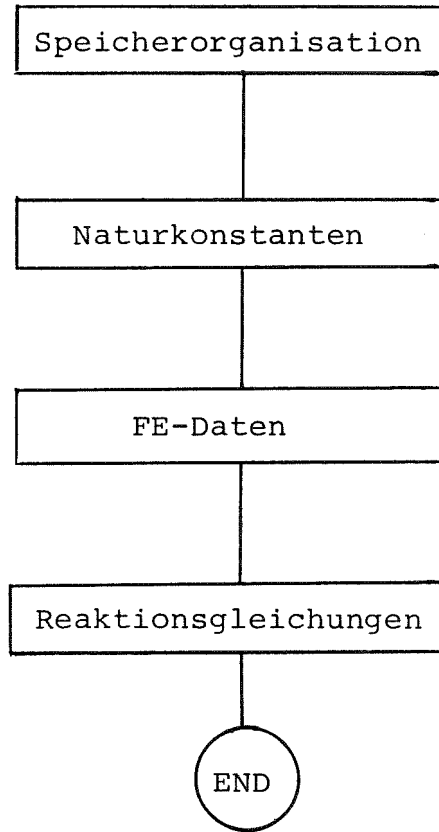


Abb. A3: Blockschema des Initiierungsprogramms

Tabelle AII: Rechentableau

Substanz	$\Delta F^\circ$	Gleichgewichtsreaktionen						Löslichkeitskontrolle
Pu +++	-140.5	-1 0 0	-1 0 0	-1 0 0 0	0 0 0 0 0 0	-1 0 0 0		
Pu(O)2 +	-204.9	0-1+1	0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0-1 0		
Pu(O)2 ++	-183.5	0+1 0	0 0-1	0 0 0-1	0 0 0 0 0 0	0 0 0-1		
PuOH ++	-187.4	0 0 0	+1 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0		
PuOH +++	-174.0	0 0 0	0+1 0	0 0-1 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0		
Pu(O)2OH +	-233.0	0 0 0	0 0+1	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0		
PuY -	-136.46	0 0 0	0 0 0	+1 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0		
PuY	-125.17	0 0 0	0 0 0	0+1 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0		
Pu(OH)Y -	-169.08	0 0 0	0 0 0	0 0+1 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0		
Pu(O)2Y --	-177.10	0 0 0	0 0 0	0 0 0+1	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0		
H6Y ++	- 2.01	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0	-1 0 0 0 0 0	0 0 0 0		
H5Y +	- 2.06	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0	0-1 0 0 0 0	0 0 0 0		
H3Y -	+ 2.72	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0+1-1 0 0	0 0 0 0		
H2Y --	+ 6.37	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0 0+1-1 0	0 0 0 0		
HY ---	+ 14.78	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0+1-1	0 0 0 0		
Y ----	+ 28.75	0 0 0	0 0 0	-1-1-1-1	0 0 0 0 0+1	0 0 0 0		
Pu(OH)3 s	-280.2	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	+1 0 0 0		
Pu(OH)4 s	-340.0	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0+1 0 0		
Pu(O)2(OH) s	-248.3	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0+1 0		
Pu(O)2(OH) s	-281.9	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0+1		
H2O	- 56.7	0 0-2	-1-1-1	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	-3-4-1-2		
H4Y	0.0(Def.)	0 0 0	0 0 0	0 0 0 0	+1+1-1 0 0 0	0 0 0 0		
Pu +++++	-118.8	+1 0-1	0-1 0	0-1 0 0	0 0 0 0 0 0	0-1 0 0		
H+	0.0	0 0+4	+1+1+1	0 0 0 0	+2+1+1+1+1+1	+3+4+1+2		
Elektronen	0.0(Def.)	+1+1+1	0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0		



## 2.2 Parameterlösung des Gleichgewichtsproblems:

Um möglichst umfangreiche Gleichgewichtsprobleme handhaben zu können, wurde dieser Aufgabenteil in zwei Programmphasen aufgeteilt. Ein Steuerprogramm und ein Programm nur zur Lösung des linearen Gleichungssystems.

Vorausgesetzt wird, daß durch das Initiierungsprogramm die Register des Organisations- und des Konstantenfeldes definiert wurden. Der erste bzw. der letzte Speicher des Parameterfeldes muß die Zahl der Substanzen bzw. der Parameter enthalten. Die übrigen R-Register werden als Arbeitsspeicher benötigt und werden teilweise mehrfach überschrieben. Weiter müssen die (linear unabhängigen!) Gleichgewichtsreaktionen in ununterbrochener Reihenfolge in den Bandfiles ab Nr. (R5+1) stehen.

Die Programme sind so aufgebaut, daß in einem Durchlauf beider Programme jeweils eine Komponente der allgemeinen Parameterlösung (3.5) bestimmt wird. Die Lösungen aufeinanderfolgender Durchläufe werden in dieser Reihenfolge auf Band abgespeichert, beginnend bei File Nr. (R6+1).

Im Dialog mit dem Rechner bestimmt der Operateur die Lösungskomponente, die im laufenden Programmdurchlauf bestimmt werden soll. Zunächst fragt der Rechner, ob eine weitere Lösungskomponente bestimmt werden soll. Wird eine  $\emptyset$  eingegeben, so wird das Programm beendet. Nach Eingabe einer 1 fragt der Rechner weiter, um welchen Lösungstyp es sich handeln soll. Wird eine Null eingegeben, so wird das inhomogene Problem (3.6a), bei Eingabe einer 1 das "homogene" Problem (3.6b) gelöst. Anschließend muß der Operateur nacheinander die Parameterwerte eingeben, für die das Problem gelöst werden soll.

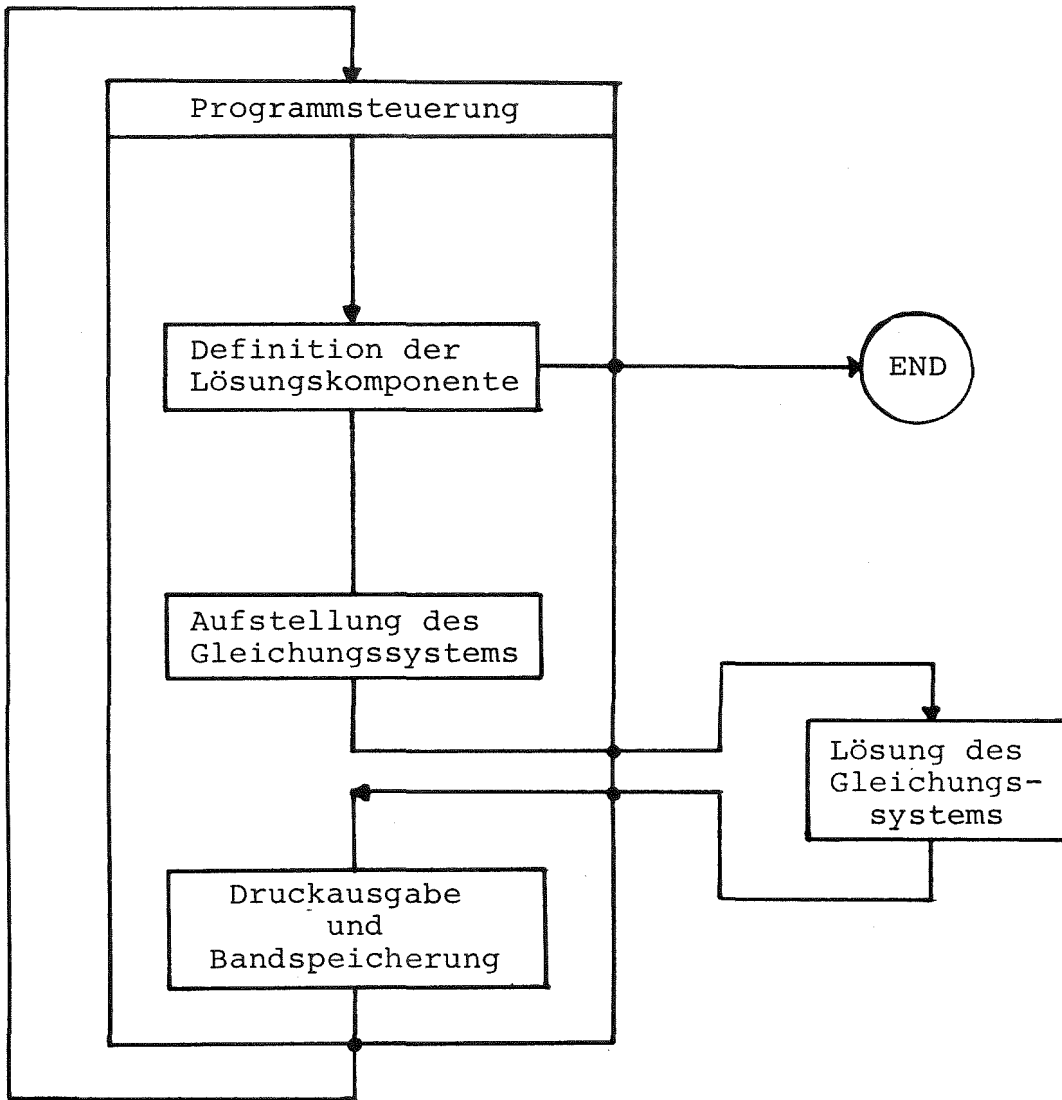


Abb. A4: Blockschema des Programmablaufs bei der Bestimmung der allgemeinen Parameterlösung

Die Lösungskomponente ist damit definiert und das Programm beginnt mit der Aufstellung des Gleichungssystems (3.6a bzw. b), dessen Matrix zeilenweise im Anschluß an das Parameterfeld gespeichert wird. Dazu wird jeweils eine Gleichgewichtsreaktion in den Speicher geladen. Bei der homogenen Lösung wird die Reaktionskonstante nullgesetzt. Anschließend werden die Reaktionskoeffizienten der Parametersubstanzen mit den jeweiligen Parameterwerten multipliziert und in die Reaktionskonstante einbezogen. Die modifizierte Reaktionskonstante wird in das Feld des ersten Parameters geschrieben. Unmittelbar anschließend wird die nächste Reaktion eingeladen. Reaktionen, an denen freie Elektronen beteiligt sind, müssen vor der Komprimierung erst auf Gleichungsform gebracht werden. Da als Aktivitätsvariable freier Elektronen direkt das Redoxpotential  $E^h$  und nicht  $\log a_{e^-}$  mit  $a_{e^-}$  aus (2.15a):

$$\log a_{e^-} = - \frac{F}{RT \ln 10} \cdot E^h$$

angesehen wird, muß der Faktor  $(-F/RT \ln 10)$  in den Reaktionskoeffizient  $b_{e^-}$  einbezogen werden. Entsprechend muß das Standardpotential  $E_0$  der Reaktion mit dem Faktor  $(-b_{e^-} \cdot F/RT \ln 10)$  multipliziert werden, um die Reaktionskonstante zu erhalten.

Ist die Aufstellung der Gleichungsmatrix beendet, so wird selbsttätig anstelle des Steuerprogramms das Lösungsprogramm in den Programmspeicher geholt und die Kontrolle an dieses übergeben. Beim Lösungsprogramm handelt es sich um das von Hewlett-Packard im "Model 20 Math Pack" angebotene Standardprogramm I5 zur Lösung linearer Gleichungssysteme, das nur unwesentlich modifiziert wurde. Dieses schreibt die Systemlösung in das Parameterfeld, lädt an seiner Stelle wieder das Steuerprogramm in den Programmspeicher, das die Kontrolle übernimmt und bei Programm-

satz Nr. R2 fortführt mit dem Ausdruck der Lösung. Anschließend wird das gesamte Parameterfeld von  $R(RR\emptyset)$  bis  $R(RR\emptyset+Z+1)$  - also einschließlich der Substanzanzahl  $Z$  und der Parameteranzahl  $C$  - auf dem Bandfile Nr. R9 abgespeichert. Anschließend springt das Programm wieder zurück an den Anfang und fragt, ob eine weitere Lösung gefordert wird.

Im weiteren Verlauf der Problemlösung wird vorausgesetzt, daß die letzten 4 Substanzen Rechenparameter sind und demzufolge die allgemeine Parameterlösung aus 5 Komponenten besteht, die in dieser Reihenfolge (Tabelle AIII) auf Band gespeichert wird:

Tabelle AIII: Typ und Reihenfolge der Lösungskomponenten

File Nr.	Lösungskomponente	
	Typ	Parameterwerte
R6 + 1	inhomogen	0 0 0 0
R6 + 2	homogen	1 0 0 0
R6 + 3	"	0 1 0 0
R6 + 4	"	0 0 1 0
R6 + 5	"	0 0 0 1

An diese Reihenfolge muß sich der Operateur daher bei der Ablaufsteuerung halten.

Weiter ist zu beachten, daß das Lösungsprogramm voraussetzt, daß Speicher A die Zahl der Gleichgewichtsreaktionen enthält. Dies ist der einzige Fall, daß ein Buchstabenspeicher zur Informationsübertragung zwischen zwei Programmphasen benötigt wird.

## 2.3 Plotvorbereitung:

### 2.3.1 Allgemeines zur Plotausgabe

Das Programmsystem bestimmt punktweise den log. der chemischen Aktivität aller Substanzen des Systems im chemischen Gleichgewicht unter den eingegebenen Nebenbedingungen als Funktion der Rechenparameter pH und  $E^h$ . Die Plotausgabe ist daher so aufgebaut, daß eine Ergebnisfunktion C als Funktion zweier Parameter X und Y graphisch dargestellt werden kann. Es wurden dazu zwei verschiedene Versionen zur Plotausgabe des Tripels (X,Y,C) geschrieben. Eine zur räumlichen Darstellung von C über der X,Y-Ebene und eine zur ebenen Darstellung eines beliebig aus dem Tripel (X,Y,C) herausgegriffenen Paares. Die Definition der Ergebnisfunktion erfolgt durch den Operateur in Form einer Subroutine "Ordinate". In der Plotausgabe wird ihr die Bedeutung des Logarithmus einer Konzentration gegeben. Der pH-Wert ist X, der  $E^h$ -Wert ist Y zugeordnet. Der Zeichenbereich des Plotters muß an diesem manuell eingestellt werden. Intern arbeitet der Plotter mit festen Zeichenkoordinaten. Die Umrechnung der Koordinaten eines Bildpunktes in Zeichenkoordinaten übernimmt die Plotterkontrolle PC I. Dazu ist jedoch erforderlich, daß vorher durch den Befehl "SCL X<sub>min</sub>' X<sub>max</sub>' Y<sub>min</sub>' Y<sub>max</sub>" der Zeichenbereich skaliert wurde. Bei beiden Versionen erfolgt die Plotausgabe in einem Standardformat. Auf dieses müssen die Zahlenwerte eines Plotpunktes (X,Y,C) umgerechnet werden. Die Umrechnungsfaktoren sowie andere die Plotausgabe bestimmende Faktoren werden im Plotterfeld gespeichert, das in der

Tabelle AIV: Plotterfeld

Register Nr.	Inhalt	Bedeutung
R1Ø	R1Ø + 27	Beginn der Lösungsmatrix
R1Ø + 1	$k_x$	) Maßstabsfaktoren
+ 2	$k_y$	
+ 3	$k_c$	
R1Ø + 4	$\alpha$	$\alpha$ ist der Winkel zwischen X- und Y-Achse in der Zeichenebene
+ 5	$\sin \alpha$	
+ 6	$\cos \alpha$	
R1Ø + 7	$X_{\min}$	) Untere Grenze des Plotformats
+ 8	$Y_{\min}$	
+ 9	$C_{\min}$	
R1Ø + 10	$X_{\max}$	) Obere Grenze des Plotformats
+ 11	$Y_{\max}$	
+ 12	$C_{\max}$	
R1Ø + 13	$X_o$	) Ursprung des Koordinatennetzes
+ 14	$Y_o$	
+ 15	$C_o$	
R1Ø + 16	$X_t$	) Teilungsabstand
+ 17	$Y_t$	
+ 18	$C_t$	
(R1Ø + 18) + 1	$\xi_1$	) Speicherplatz für die Koordinaten ( $\xi, \eta$ ) von 4 Bildpunkten
+ 2	$\eta_1$	
(R1Ø + 20) + 1	$\xi_2$	) Speicherplatz für die Koordinaten ( $\xi, \eta$ ) von 4 Bildpunkten
+ 2	$\eta_2$	
(R1Ø + 22) + 1	$\xi_3$	) Speicherplatz für die Koordinaten ( $\xi, \eta$ ) von 4 Bildpunkten
+ 2	$\eta_3$	
R(1Ø + 24) + 1	$\xi_4$	) Speicherplatz für die Koordinaten ( $\xi, \eta$ ) von 4 Bildpunkten
+ 2	$\eta_4$	

Plotvorbereitung generiert wird und unverändert an die folgenden Programme weitergegeben werden muß. Das Plotterfeld schließt unmittelbar an das Parameterfeld an. Es enthält 27 Register. Die Nummer des ersten Registers wird in R1Ø gespeichert. Seinen Aufbau gibt Tabelle AIV wieder.

Das Programm zur Plotvorbereitung erfüllt also folgende Aufgaben:

- Es bestimmt das Zeichenformat,
- generiert das Plotterfeld,
- skaliert den Zeichenbereich,
- zeichnet und beschriftet ein Koordinatennetz,
- und beschriftet die Abbildung (nur ebene Version).

### 2.3.2 Programmablauf der ebenen Version

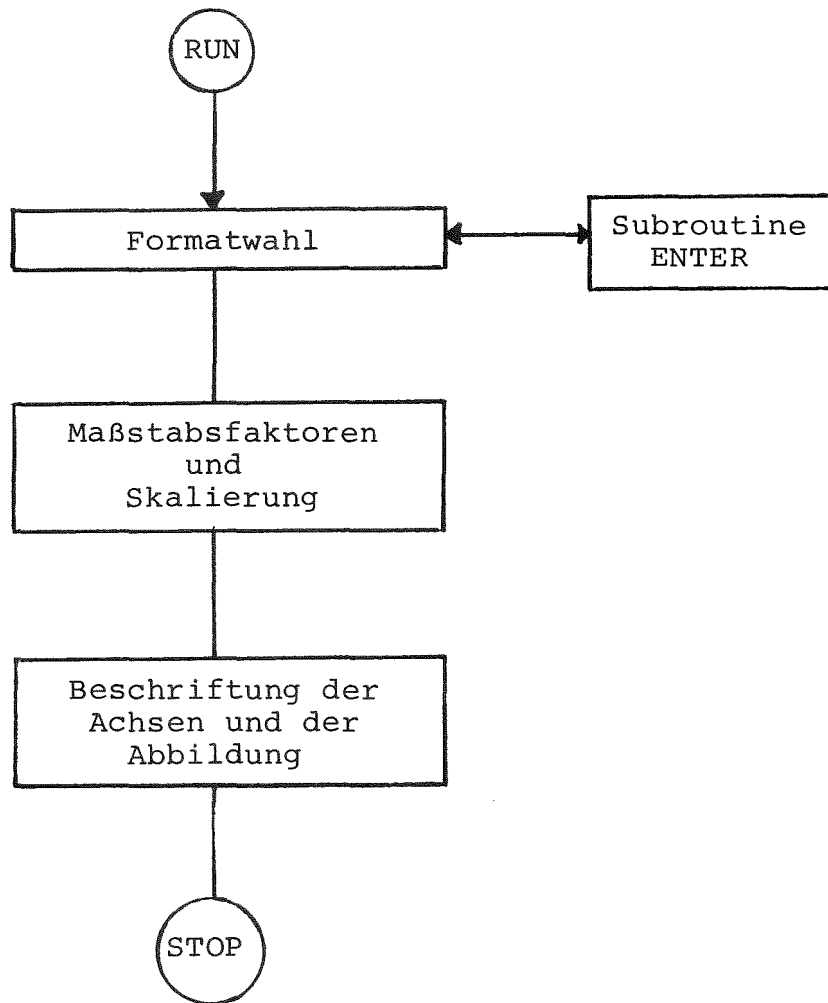
Vor Beginn des Programms muß auf dem Plotter ein Blatt Papier aufgelegt und der Zeichenbereich definiert werden (da mit FLAG's gearbeitet wird, sind vor Beginn alle Flaggen zu löschen z.B. mit END RUN).

Dann legt der Operateur im Dialog mit dem Rechner das Zeichenformat fest. Als Abbildungsnummer ist eine ganze bis 4-stellige Zahl anzugeben. Danach fragt das Programm, welche Größe als Abszisse und welche als Ordinate ausgegeben werden soll. Es bedeutet:

- 1: X (= pH)
- 2: Y (= E<sup>h</sup>)
- 3: C (= Ergebnisfunktion).

Anschließend folgen die zur Skalierung des Zeichenbereiches erforderlichen Eingaben, über Maximalwerte von Abszisse und Ordinate, die

Zeichenbereichsfestlegung am Plotter



Neufestlegung des Zeichenbereichs am Plotter

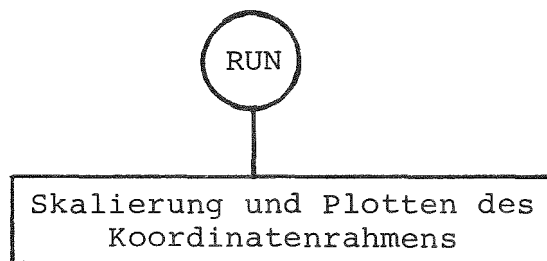


Abb. A5: Blockschema der Plotvorbereitung in der ebenen Version



Minimalwerte derselben und die Teilung der Achsen.

Aus diesen Werten berechnet das Programm dann die Umrechnungsfaktoren auf das Standardformat. Dieses teilt den Zeichenbereich des Plotters ein in 20 Skalenteile in Abszissenrichtung und 16 Skalenteile in Ordinatenrichtung. Von diesem Bereich steht jedoch für

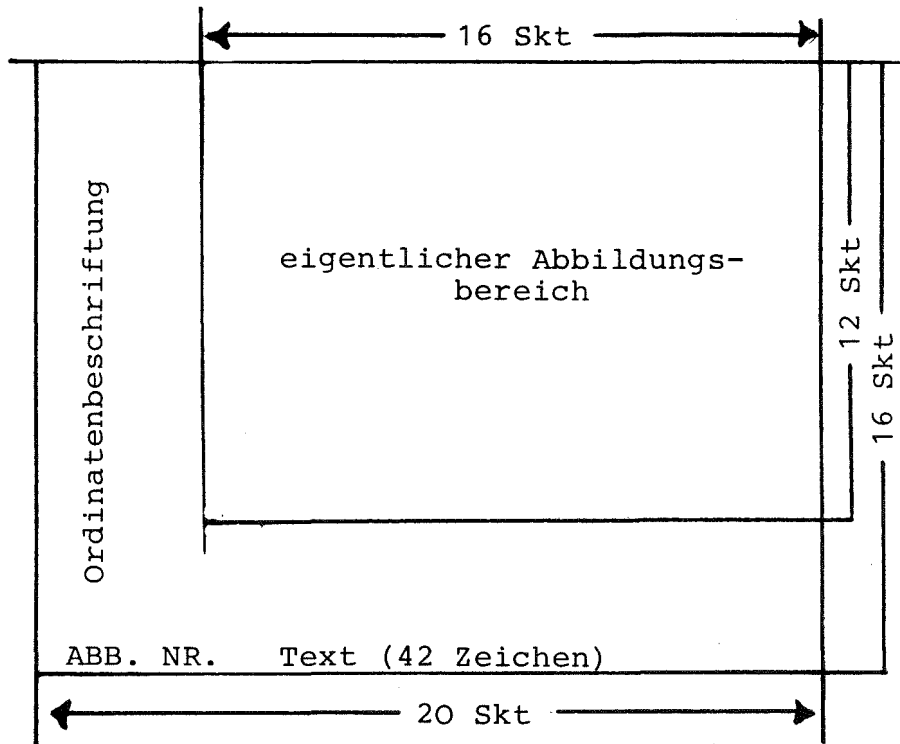


Abb. A6: Standardformat beim ebenen Plot

die eigentliche Abbildung nur ein Rechteck von 16 x 12 Skt im oberen rechten Eck zur Verfügung. Der Rest dient der Beschriftung der Koordinaten und der Abbildung. Der Maßstabsfaktor ist daher:

$$k = (\text{Maximalwert} - \text{Minimalwert}) / k_o$$

mit  $k_o = \begin{cases} 12 & \text{für die Ordinate} \\ 16 & \text{für die Abszisse.} \end{cases}$

Der Plotter beginnt dann mit der Beschriftung der Koordinaten. Nach dem Plotten der Abbildungsnummer folgt ein Programmstop mit der Aufforderung an den Operateur, einen Bildtext (bis 42 Zeichen) zu plotten. Nach dem Starten beendet das Programm die Koordinatenbeschriftung. Danach werden die untere linke und die obere rechte Ecke des eigentlichen Abbildungsbereiches geplottet. Es folgt ein Programmstop, und der Operateur wird aufgefordert, den Zeichenbereich des Plotters auf diese Punkte neu einzustellen. Anschließend wird der Zeichenbereich neu skaliert, so daß die Skalierungen vor und nach der Neufestlegung übereinstimmen und der Zeichenbereich wird umrahmt. Die Neufestlegung des Zeichenbereichs verhindert eine Überschreibung der Beschriftung, falls einzelne Plotpunkte aus dem eigentlichen Abbildungsbereich herausfallen.

Im Fall der ebenen Version werden als Information lediglich die Maßstabsfaktoren für Abszisse und Ordinate sowie der Beginn des nächsten Feldes an folgende Programme übertragen. Es ist daher nur der Inhalt der ersten vier Register des Plotterfeldes von Bedeutung.

### 2.3.3 Vorbereitung des dreidimensionalen Plots

Bei der dreidimensionalen Plotausgabe wird die Ergebnisfunktion  $C$  aufgetragen über der perspektivisch dargestellten  $(X,Y)$ -Ebene. Zu diesem Zweck wird das Zahlentripel  $(X,Y,C)$  umgerechnet in ein Zahlenpaar  $(\xi, \eta)$  nach den Beziehungen:

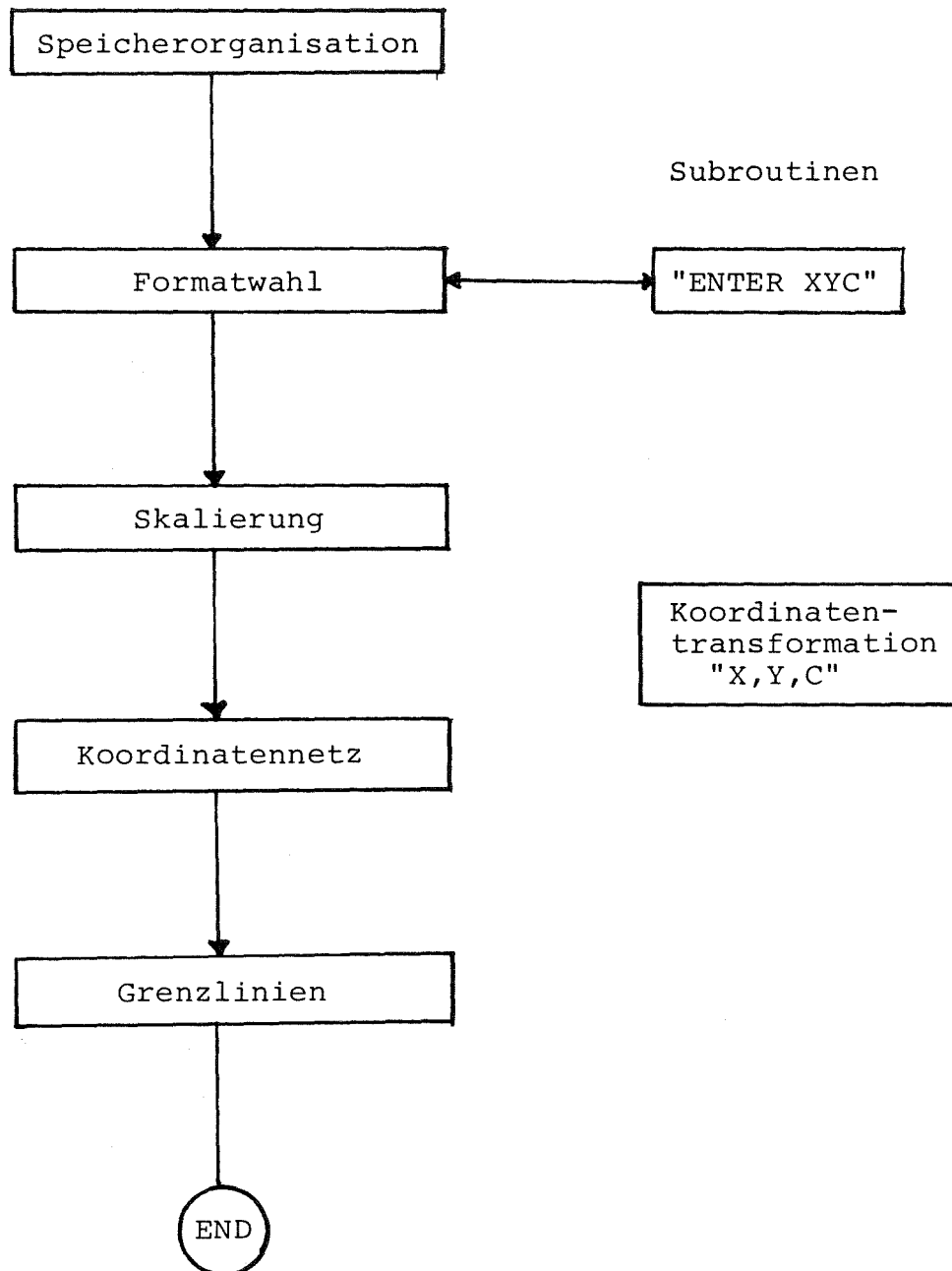


Abb. A7: Blockdiagramm der dreidimensionalen Version der Plotvorbereitung

$$\xi = k_x \cdot X + k_y \cdot \cos\alpha \cdot Y$$

$$\eta = k_c \cdot C + k_y \cdot \sin\alpha \cdot Y.$$

$k_x$ ,  $k_y$  und  $k_c$  sind Maßstabsfaktoren, die den Wertebereich der Plotkoordinaten (X,Y,C) auf eine Maßstabseinheit reduzieren,  $\alpha$  ist der Winkel, unter dem die Y-Achse die X-Achse in der perspektivischen Darstellung schneidet. Diese Umrechnung wird in allen Programmteilen ausgeführt durch eine Subroutine "XYC", die  $\xi$  und  $\eta$  in die Speicher X und Y stellt. C bleibt unverändert. Die Umrechnungsfaktoren müssen im Plotterfeld gespeichert sein (siehe Tabelle AIV).

Abb. A7 gibt den Funktionsablauf des Vorbereitungsprogramms wieder.

Zunächst wird der Speicherbereich des Plotterfeldes definiert. Anschließend wählt der Operateur das Abbildungsformat. D.h. er legt im Dialog mit dem Rechner den Wertebereich der Größen X (pH), Y ( $E^h$ ) und C (Ergebnisfunktion), den Ursprung ( $X_0$ ,  $Y_0$ ,  $C_0$ ), durch den das Koordinatennetz gezeichnet werden soll, die Teilung der jeweiligen Koordinatenachsen sowie den Winkel  $\alpha$  fest.

Nach diesen Eingaben führt das Programm die Skalierung durch. Es bestimmt die Umrechnungsfaktoren  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_c$ ,  $\sin\alpha$  und  $\cos\alpha$  für die Koordinatentransformation in die Bildkoordinaten  $\xi, \eta$ . Daraufhin werden die Grenzen des Bildbereichs in der  $(\xi, \eta)$ -Ebene bestimmt und der Plotter skaliert.

Dann bestimmt das Programm das Bild eines (X,Y,C)-Koordinatensystems mit dem Ursprung in ( $X_0$ ,  $Y_0$ ,  $C_0$ ) und der gewählten Teilung in der  $(\xi, \eta)$ -Ebene und läßt es ausplotten.

Dabei wird entweder ein einfaches System von Koordinatenachsen gezeichnet oder aber zusätzlich in der  $(X, Y, C_0)$ -Ebene ein Koordinatennetz mit einer Maschenweite gleich der Achsenteilung, je nachdem, ob der Operateur auf die Frage "Netz?" des Rechners eine  $\emptyset$  oder eine 1 eingibt.

Anschließend kann der Operateur noch in die  $(X, Y, C_0)$ -Ebene die Grenzlinien einzeichnen lassen, bei denen Wasser unter Normalbedingungen oxidiert bzw. reduziert wird. Vorher erfolgt ein Programmstop, wobei im Display "GRENZ-LINIEN" angezeigt wird. Dem Operateur wird dadurch die Gelegenheit gegeben, entweder die Zeichenfarbe zu wechseln oder aber das Programm abubrechen.

Eine Beschriftung der Koordinatenachsen bzw. der Abbildung durch das Programm ist nicht vorgesehen.

#### 2.4 Vorbereitung der speziellen Lösung unter Nebenbedingungen:

Dieses Programm stellt zunächst die Lösungsmatrix in das dafür vorgesehene Registerfeld, indem es der Reihe nach die einzelnen Komponenten der allgemeinen Parameterlösung in aufeinanderfolgende Registerbereiche einliest. Die Lösungsmatrix wird also spaltenweise gespeichert, wobei der Einfachheit halber die den Lösungskomponenten jeweils voran- bzw. nachgestellten Werte von Z bzw. C nicht eliminiert werden.

Im Anschluß daran wird die Kontrollmatrix aufgestellt. Dazu werden der Reihe nach die löslichkeitskontrollierenden Reaktionen ins Parameterfeld eingelesen und die Skalarprodukte des Vektors der Reaktionskoeffizienten mit den einzelnen Spalten der Lösungs-

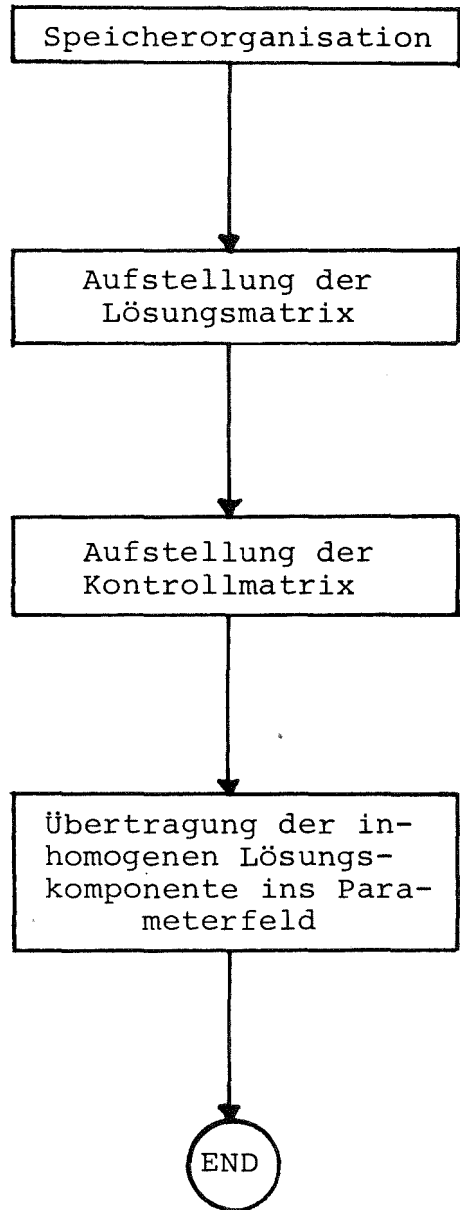


Abb. A8: Blockschema des Programms zur Vorbereitung der speziellen Lösung unter Nebenbedingungen

matrix in aufeinanderfolgende Register gestellt. Jeder so gebildeten Zeile der Kontrollmatrix (3.9a) wird die zugehörige Reaktionskonstante vorangestellt. Reaktionen mit Beteiligung freier Elektronen müssen auch hier zuvor auf Gleichungsform gebracht werden (siehe 2.2 dieses Anhangs).

Zum Schluß des Programms wird noch die 1. (inhomogene) Lösungskomponente ins Parameterfeld geschrieben.

Beim Abschluß dieses Programms ist die gesamte Information, die die vorhergehenden Programme zur Bestimmung spezieller Lösungen unter Nebenbedingungen zur Verfügung stellen, in den verschiedenen Feldern des Registerspeichers zusammengestellt. Es empfiehlt sich daher, den gesamten Registerinhalt auf Band zu speichern, damit nicht bei jedem Fehler die ganzen Programme neu durchlaufen werden müssen. Diese Speicherung erfolgt zweckmäßigerweise in zwei Blöcken - Block 1: bis einschließlich Plotterfeld, Block 2: Lösungs- und Kontrollmatrix -, da für jeden neuen Ausgabetypp der Plotter neu skaliert und ein neues Koordinatennetz gezeichnet werden muß. Bei umfangreicheren Systemen reicht der Gesamtspeicher nicht aus, um gleichzeitig alle Registerfelder und das Plotvorbereitungsprogramm aufzunehmen.

## 2.5 Spezielle Lösung unter Nebenbedingungen und Plotausgabe:

In dieser Programmphase wird in einem Durchlauf die spezielle Lösung des Gleichgewichtsproblems unter Nebenbedingungen (siehe Kapitel 3 und 4) für feste Werte der Rechenparameter  $pH$  und Redoxpotential  $E^h$  punktweise ermittelt und sofort in ein Diagramm eingezeichnet. Gegenüber einem alternativen Programmaufbau, bei dem die Aufgaben der Lösungsbestimmung in

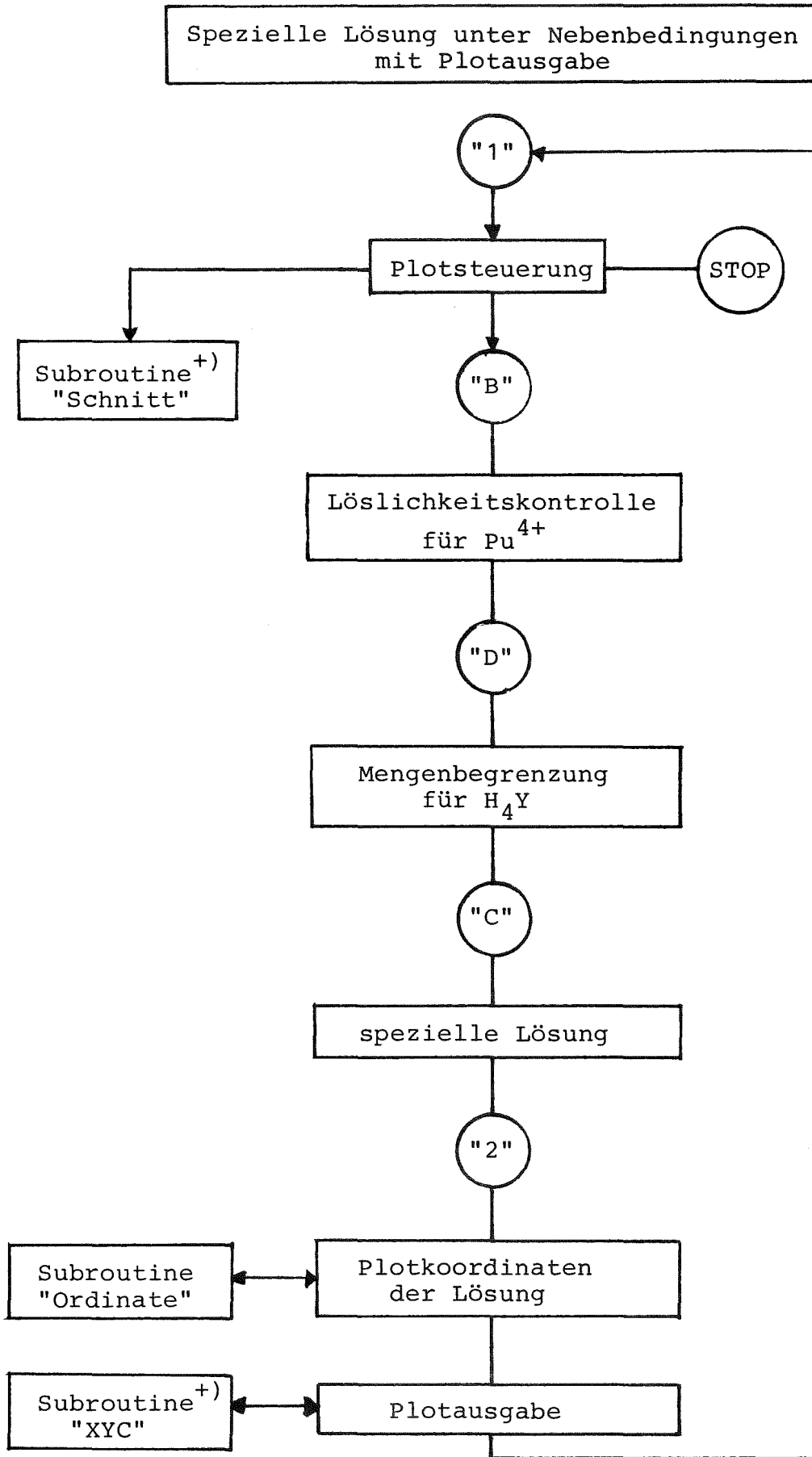


Abb. A9: Blockdiagramm des Programmaufbaus

(<sup>+</sup>) nur in der Version mit dreidimensionaler Plotausgabe)



Abhängigkeit von den Rechenparameterwerten und der Plotausgabe in getrennten Programmen durchgeführt werden, hat dieser Aufbau zwei Vorteile:

- i) es wird kein Zwischenspeicher für die Lösung benötigt;
- ii) die Schrittweite bei der Parametervariation kann anhand der Plotausgabe flexibel den Ergebnissen angepaßt werden.

Zur besseren Übersichtlichkeit ist das Programm jedoch aus einer Reihe modularer Funktionsblöcke aufgebaut, die jeweils nur einem der beiden Aufgabenbereiche dienen. Dies hat den weiteren Vorteil, daß für die beiden Versionen der Plotausgabe lediglich die entsprechenden Funktionsblöcke ausgetauscht werden müssen. Ein Blockdiagramm des Programmaufbaus zeigt Abb. A9.

Das Programm beginnt mit dem Funktionsblock "Plotsteuerung". Die Steuerung erfolgt im Dialog mit dem Operateur. Eingabe einer 1 bedeutet Bejahung, einer  $\emptyset$  Verneinung der Frage. Zunächst wird gefragt, ob lediglich ein neuer Aufpunkt einer bereits begonnenen Kurve bestimmt werden soll. Falls ja, geht die Kontrolle zum nächsten Funktionsblock. Andernfalls wird gefragt, ob eine neue Kurve begonnen werden soll. Bei Eingabe einer  $\emptyset$  wird das Programm beendet. Bei einer 1 werden Vorbereitungen erforderlich, die je nach Version der Plotausgabe verschieden sind.

Ebene Version:

Es muß neu festgelegt werden, welche der 3 Größen X,Y,C als Abszisse und welche als Ordinate anzusehen ist. Je nachdem werden Flaggen gesetzt. Die Zuordnung gibt Tabelle AV wieder.

Tabelle AV: Zuordnung der aufgetragenen Größen  
zum Flaggenstand

Koordinaten		↔	Flag		
X	Y		1	2	3
pH	$E_h$	↔	0	0	0
pH	log C	↔	1	0	0
$E_h$	pH	↔	0	1	0
$E_h$	log C	↔	0	1	1
log C	pH	↔	1	0	1
log C	$E_h$	↔	0	0	1

Dreidimensionale Version:

Der Operateur erhält die Gelegenheit, eine Schnittebene senkrecht zur (X,Y)-Ebene zu zeichnen, in der die neue Kurve liegt. Der Operateur muß die Schnittebene definieren durch die Eingabe der Koordinaten zweier Begrenzungslinien:

$(\text{pH}_{\min}, E(\text{pH}_{\min}))$  und  $(\text{pH}_{\max}, E(\text{pH}_{\max}))$

Nach diesen Vorbereitungen springen beide Versionen zurück zur Frage nach einem neuen Aufpunkt.

Es folgen 3 Funktionsblöcke, die der Bestimmung der speziellen Lösung dienen. Sie sind bei beiden Versionen der Plotausgabe identisch.

Zunächst kommt der Funktionsblock "Löslichkeitskontrolle für  $\text{Pu}^{4+}$  ( $p_2$ )". In diesen Block ist integriert die Eingabe der Rechenparameter durch den Operateur. Zu beachten ist, daß  $\log(H^+)$ , also der negative pH-Wert, eingegeben werden muß. Daraufhin wird ein Anfangswert für den Parameter  $\text{Pu}^{4+}$  gesetzt und nacheinander für die verschiedenen löslichkeitskontrollierenden Reaktionen die Gleichgewichtskonzentration von  $\text{Pu}^{4+}$  ermittelt (nach Formel 3.18). Der restriktivste Wert wird festgehalten und die Nummer der restriktivsten Reaktion nach B gesetzt.

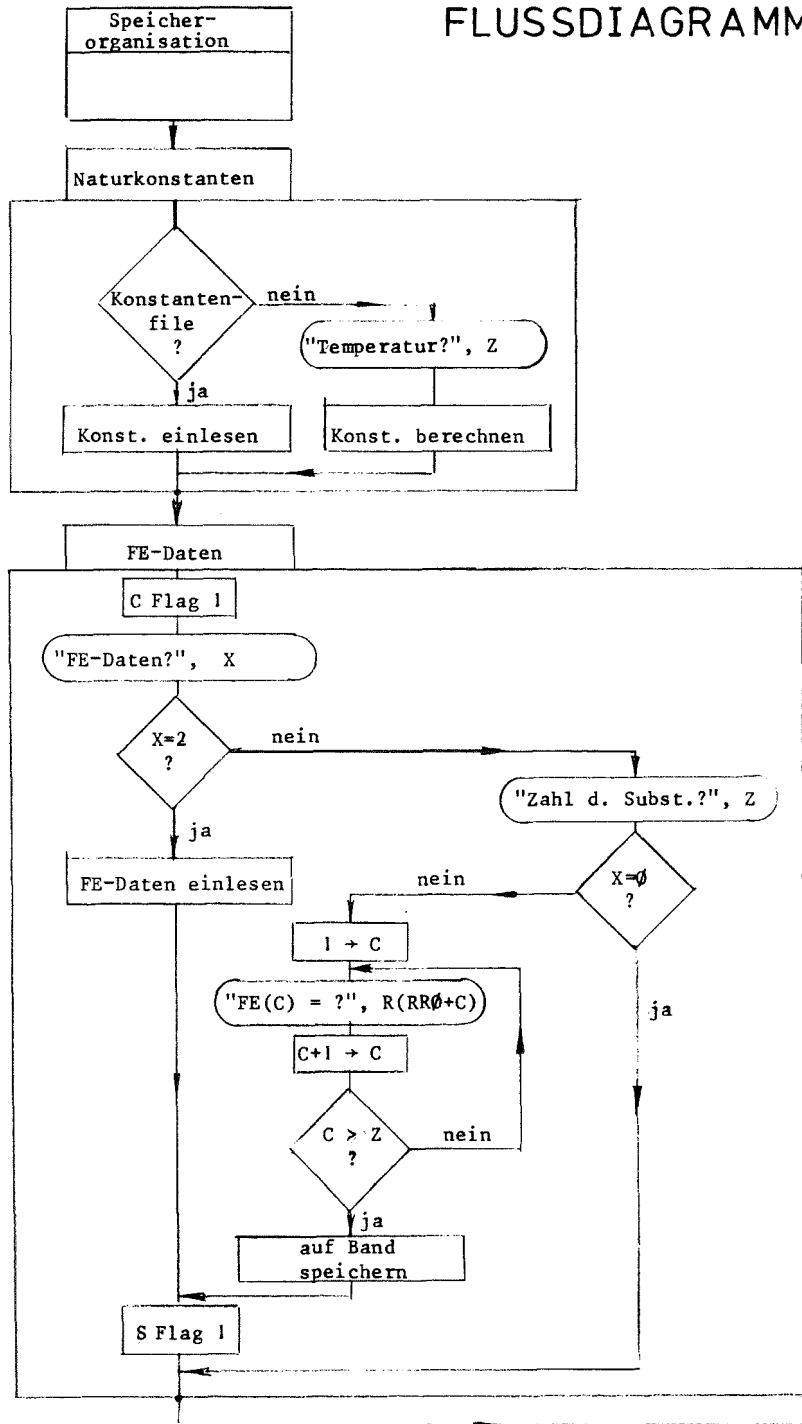
Daraufhin wird der Funktionsblock: "Mengenbegrenzung für EDTA ( $p_1$ )" abgearbeitet. Zunächst wird der Parameter  $p_1$  gleich einem Wert gesetzt, der dem Gleichgewicht der gelösten neutralen Säure mit ihrer festen Form entspricht. Anschließend wird der Wert von  $p_1$  ermittelt, für den die Gesamtkonzentration an EDTA bei den gegebenen Werten der Rechenparameter pH und  $E_h$  sowie dem berechneten Wert für  $\text{Pu}^{4+}$  gerade gleich dem festgelegten Wert ist (nach Formel 3.20). Der restriktivste Wert für  $p_1$  wird festgehalten.

Für die nun bekannten Parameterwerte von  $H_4Y$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $pH$  und  $E^h$  kann jetzt im Funktionsblock "spezielle Lösung" nach Formel (3.5) die spezielle Gleichgewichtslösung ermittelt werden.

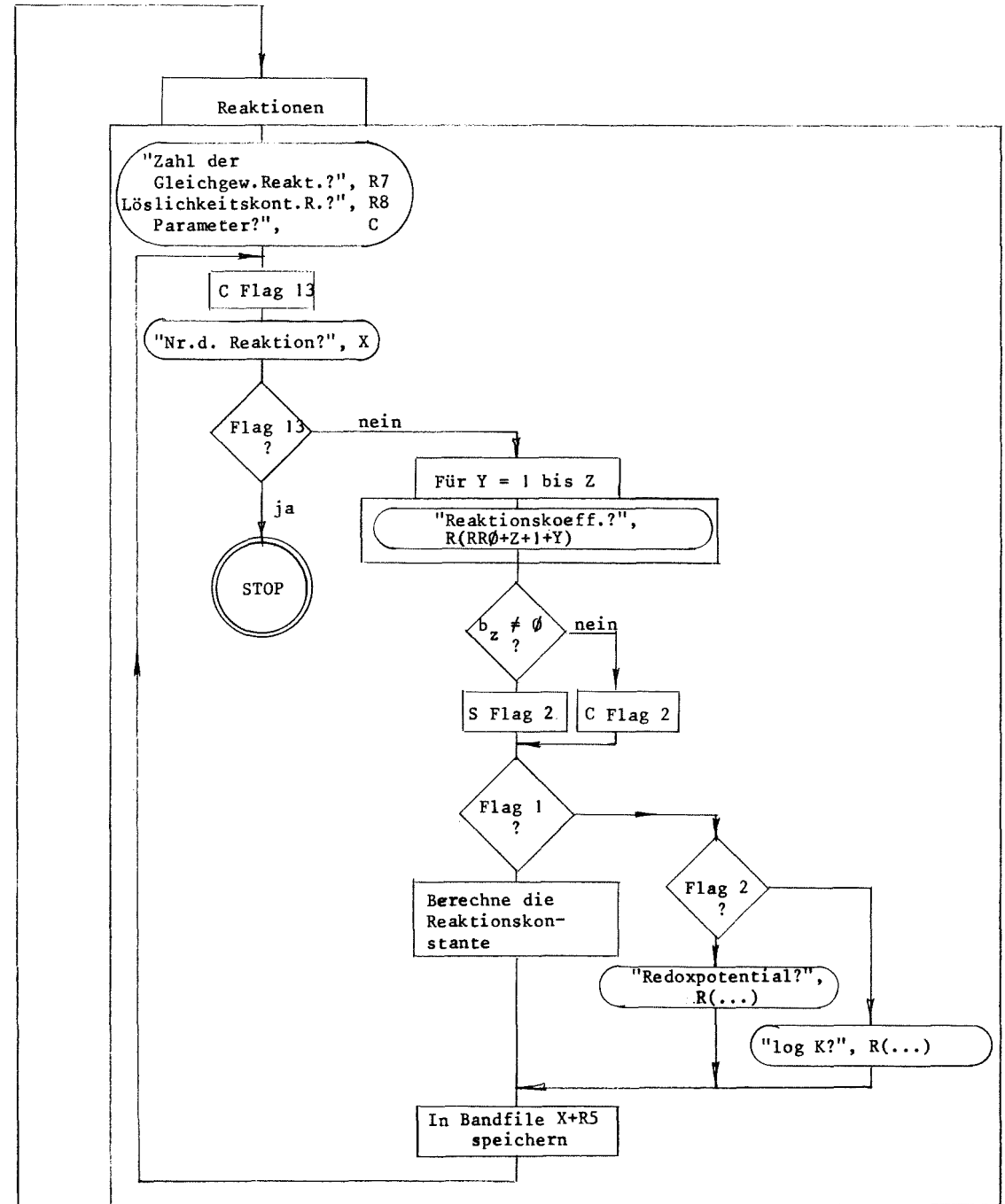
Im Funktionsblock "Plotkoordinaten der Lösung" werden daraufhin die laufenden Werte der Rechenparameter  $pH$  bzw.  $E^h$  nach  $X$  bzw.  $Y$  geschrieben und anschließend die Subroutine "Ordinate" aufgerufen, die eine Funktion der speziellen Lösung nach  $C$  schreibt. Diese Subroutine muß von Fall zu Fall neu geschrieben und dem Programm angefügt werden.

Es folgt zum Schluß der Funktionsblock "Plotausgabe", der die Plotkoordinaten  $(X, Y, C)$  in die Bildkoordinaten  $(\xi, \eta)$  umrechnet, die in  $X$  bzw.  $Y$  gespeichert und dann geplottet werden. Diese Umrechnung ist wiederum verschieden für die beiden Versionen der Plotausgabe. Bei der dreidimensionalen Version erfolgt sie über die Subroutine "XYC". Im ebenen Fall werden über verschiedene Flaggenabfragen Abszisse und Ordinate nach  $X$  bzw.  $Y$  geschrieben. Anschließend springt das Programm zum Anfang zurück.

# FLUSSDIAGRAMM

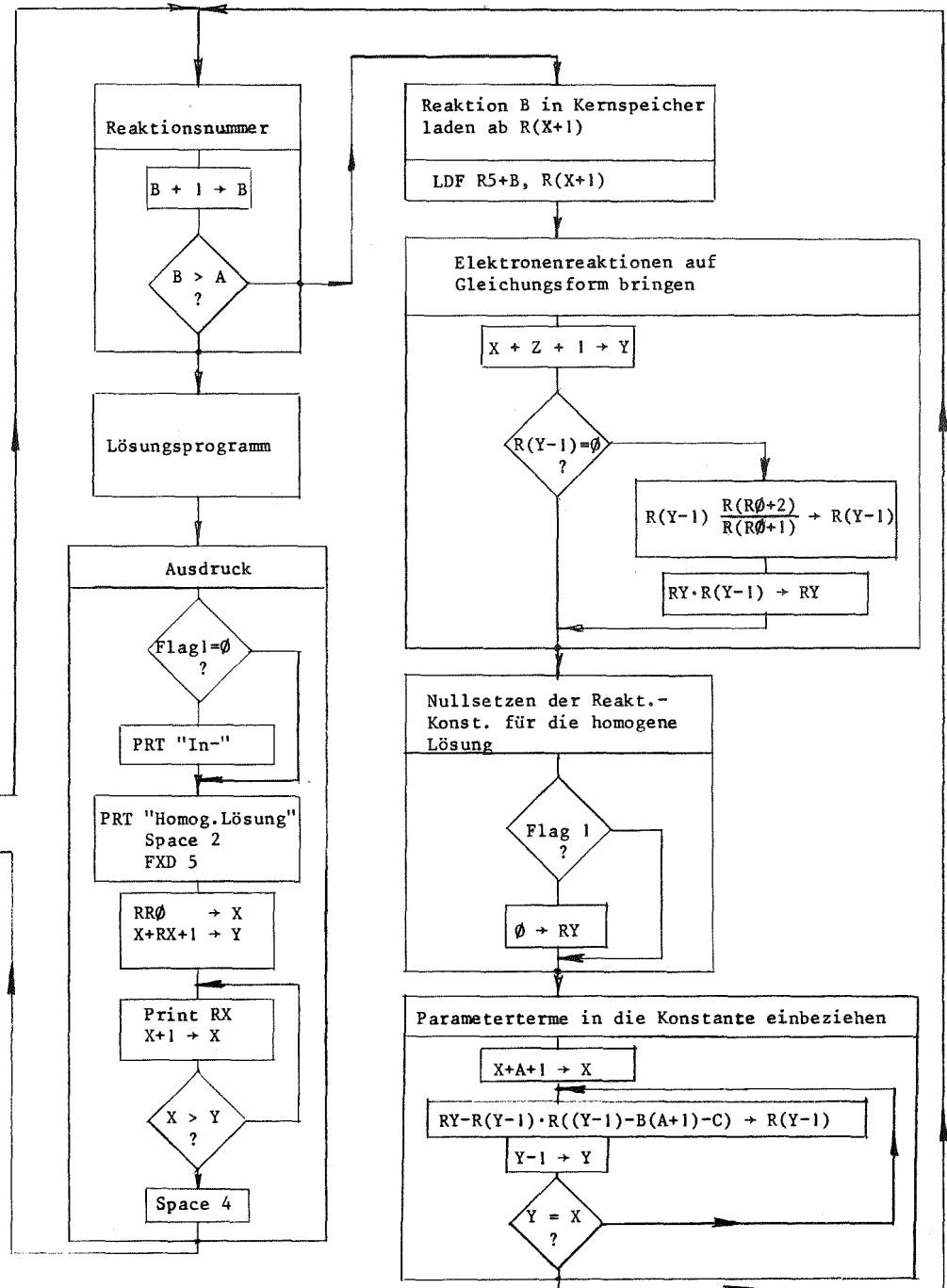
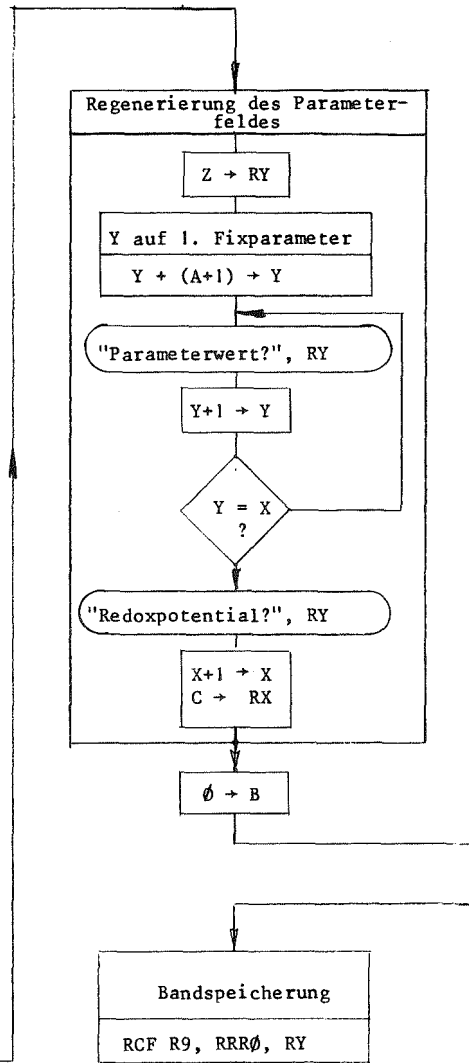
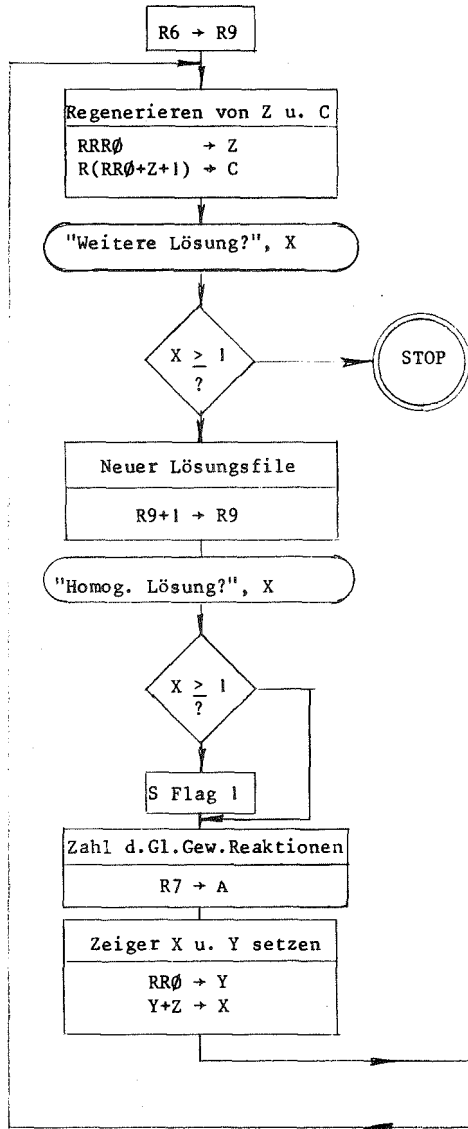


# INITIIERUNGSPROGRAMM

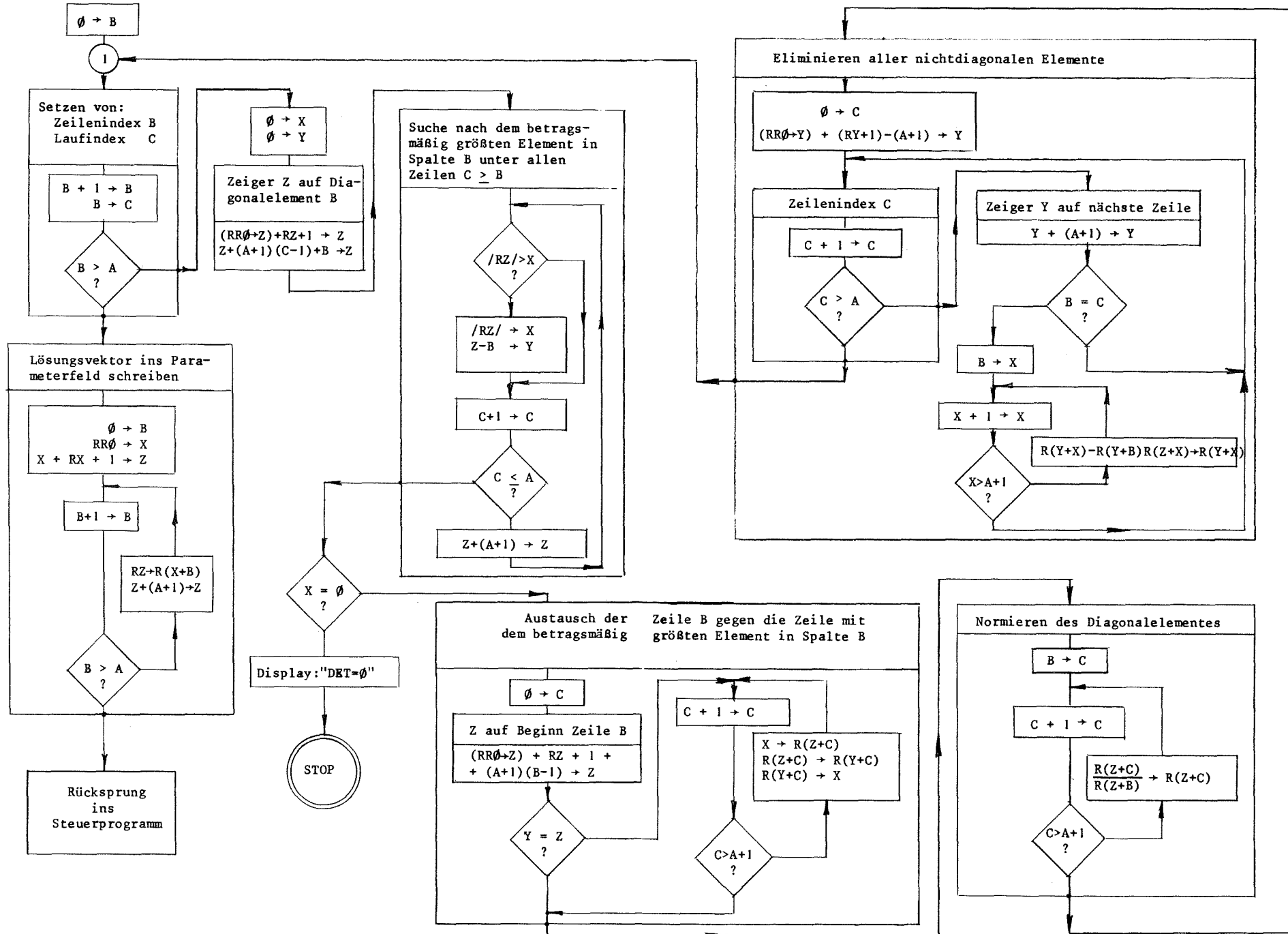


# FLUSSDIAGRAMM

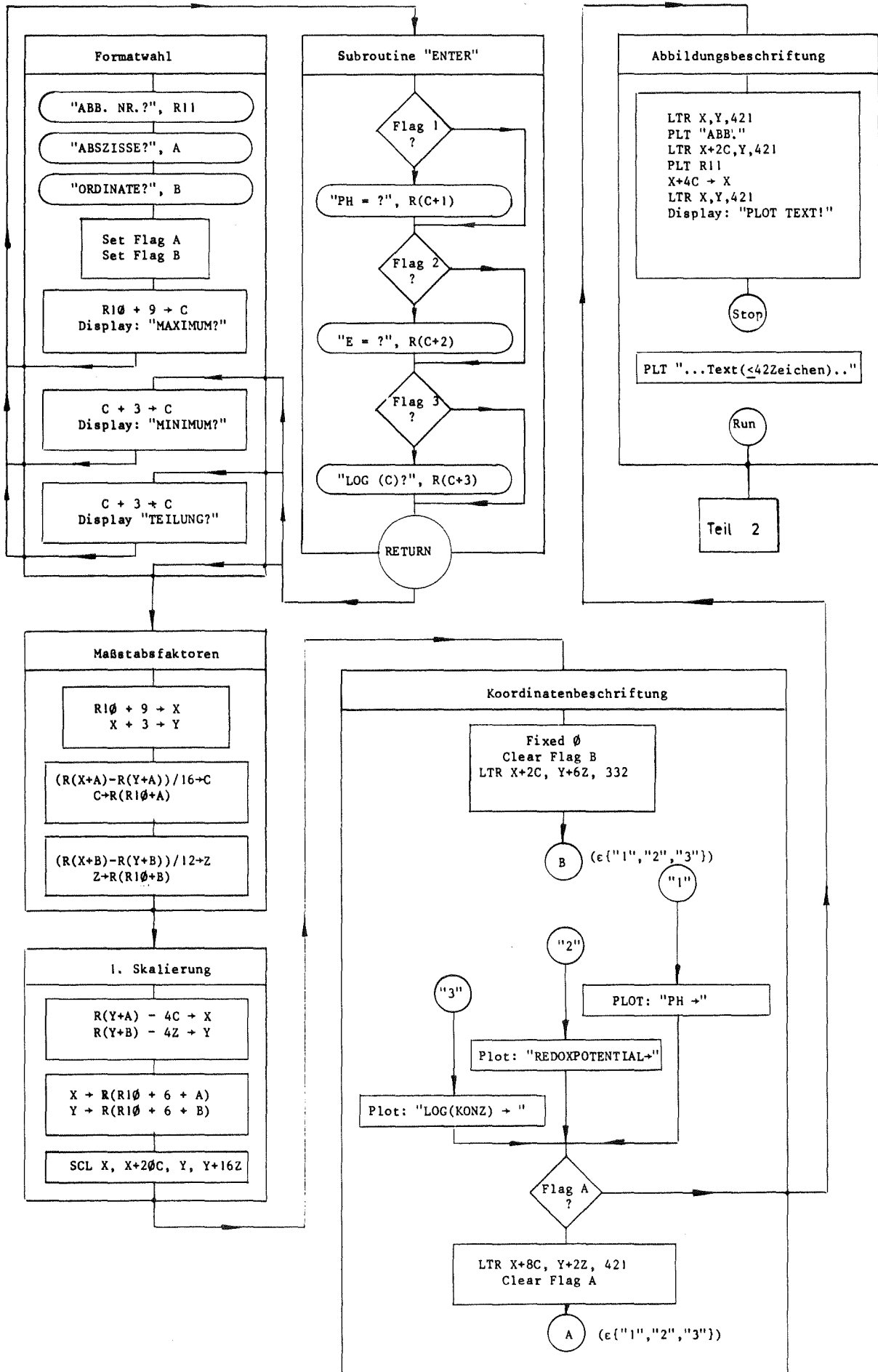
# PROGRAMMSTEUERUNG



# FLUSSDIAGRAMM: LÖSUNGSPROGRAMM

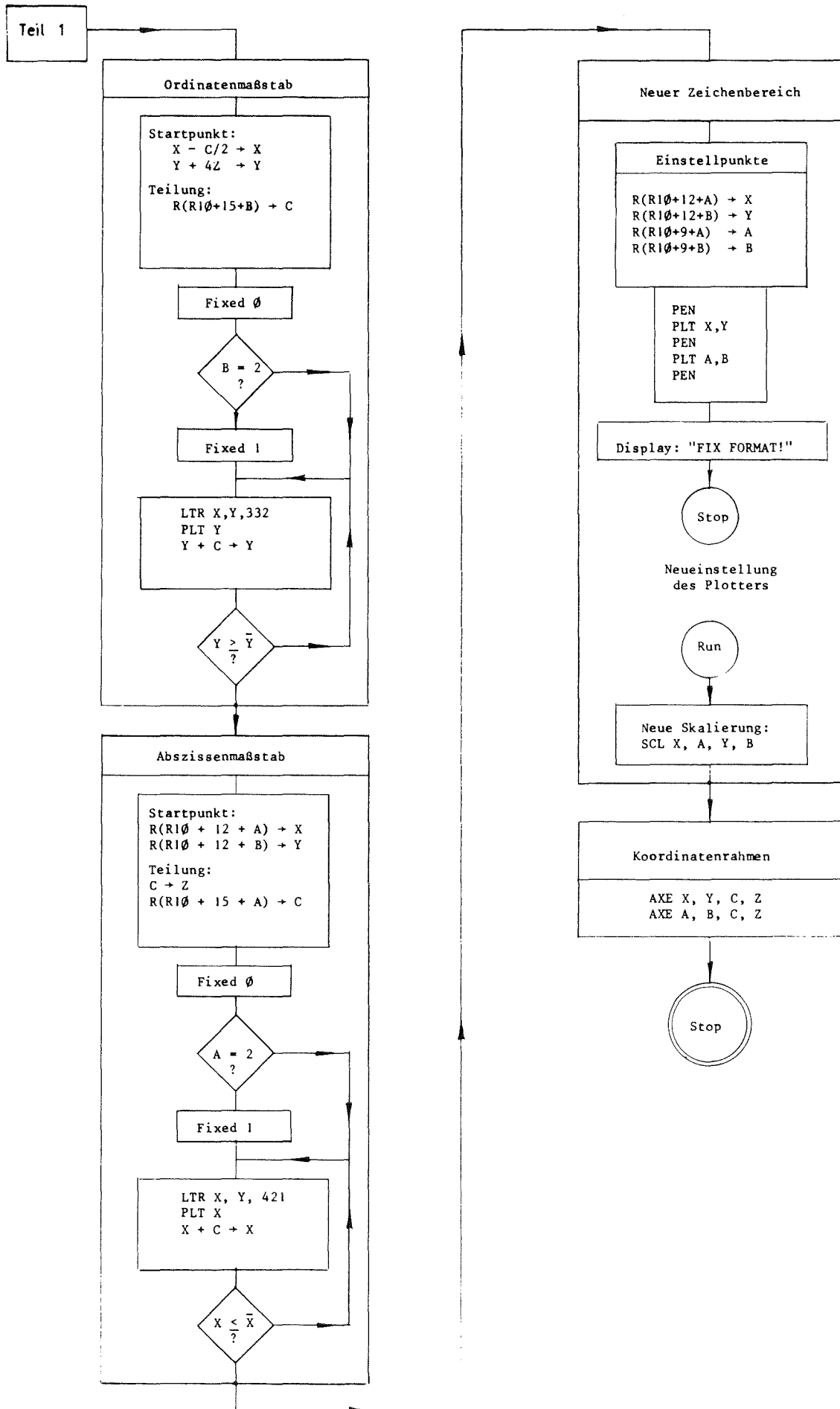


FLUSSDIAGRAMM: PLOTVORBEREITUNG (ebene Version, Teil 1)

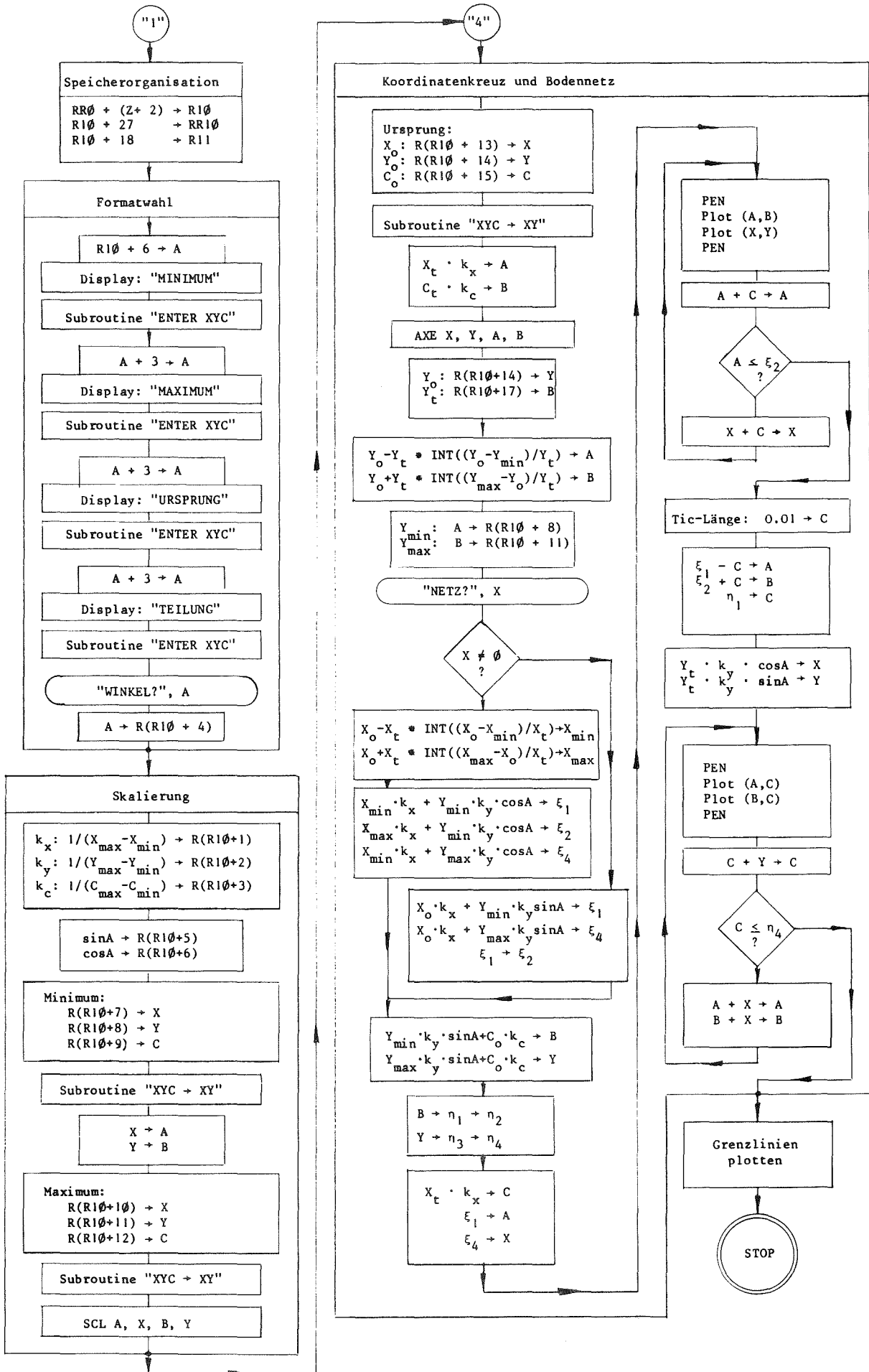




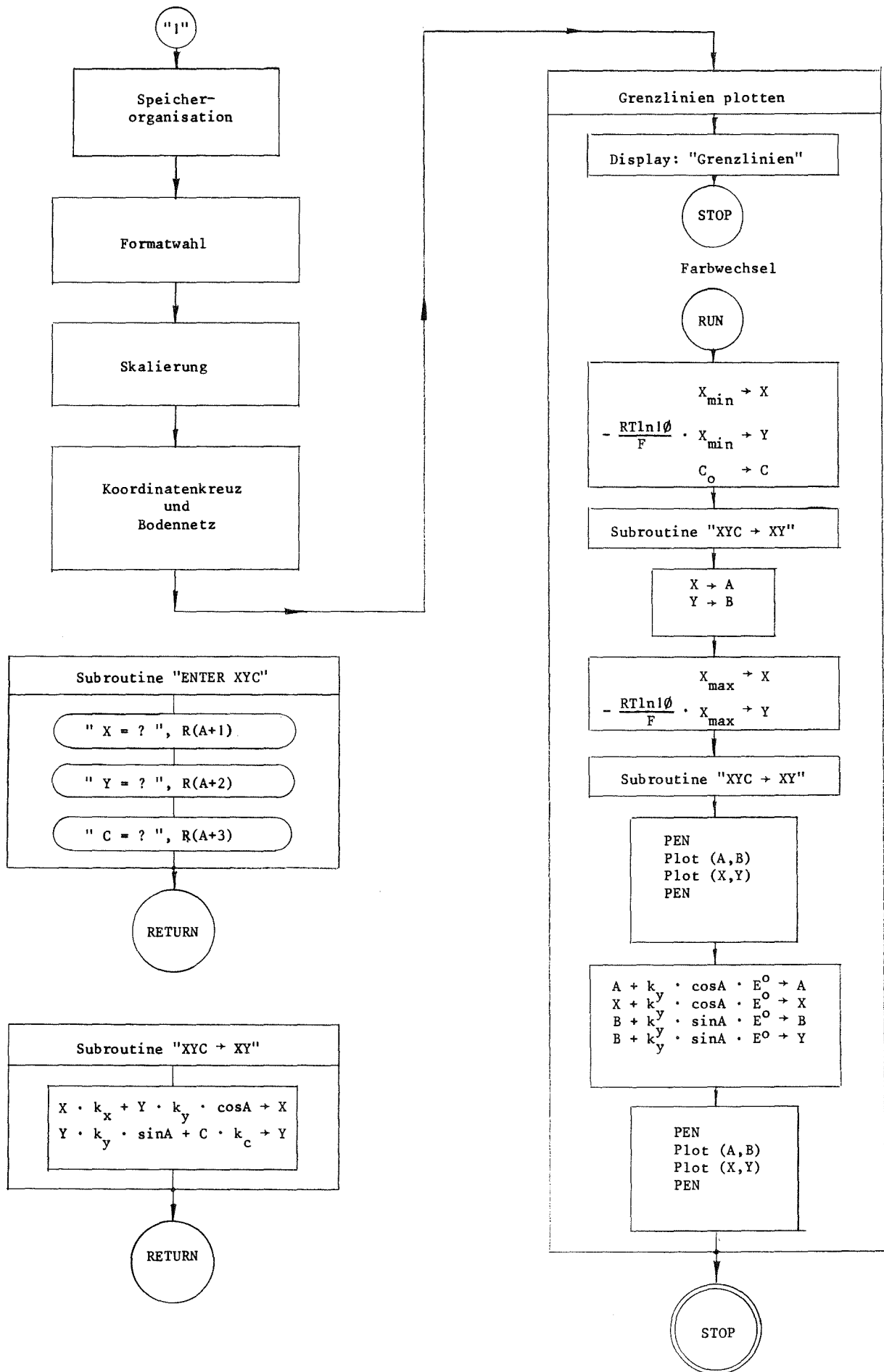
FLUSSDIAGRAMM: PLOTVORBEREITUNG ( ebene Version , Teil 2 )



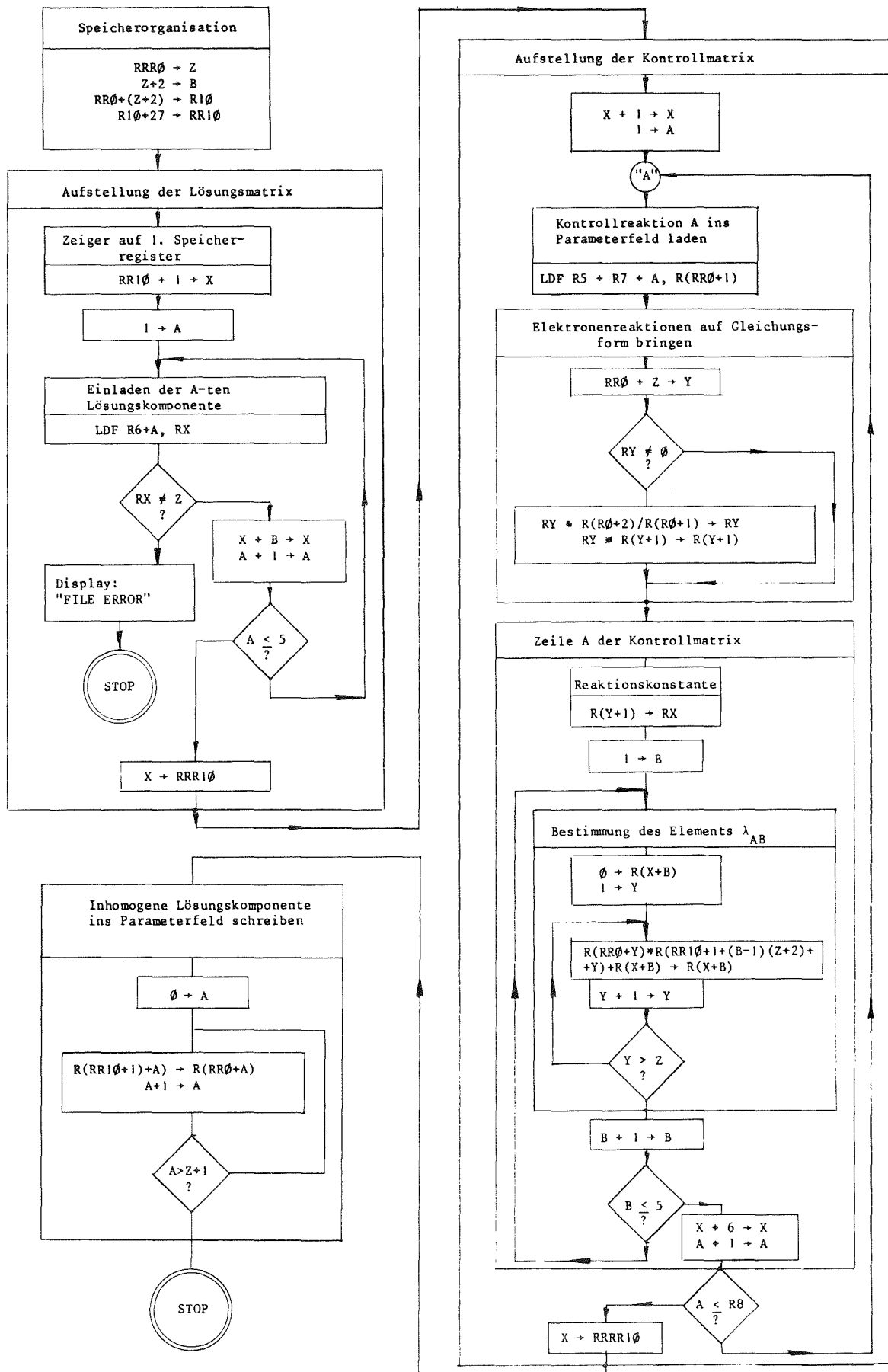
# FLUSSDIAGRAMM: PLOTVORBEREITUNG ( 3 dimensional , Teil 1 )



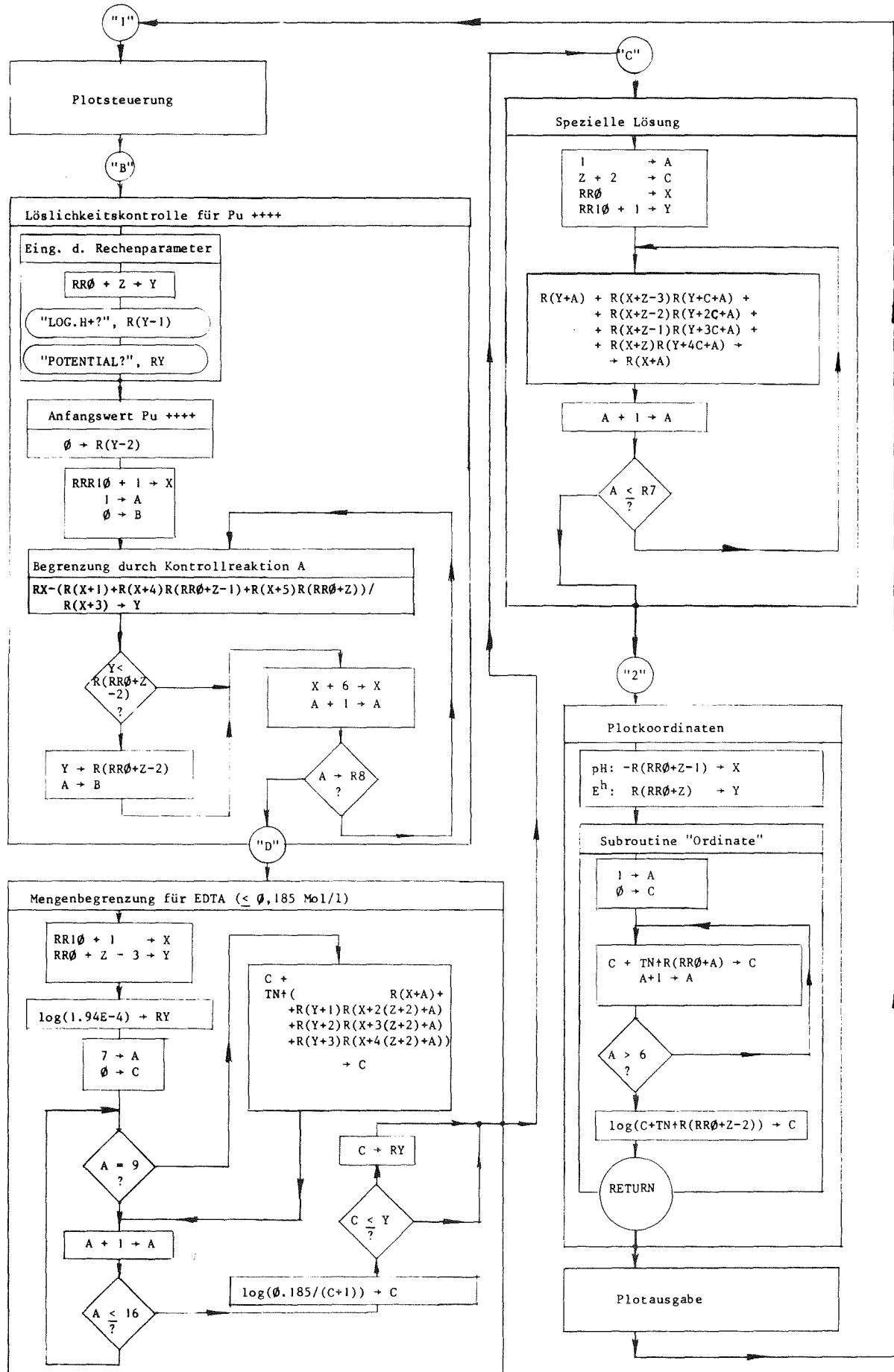
FLUSSDIAGRAMM: PLOTVORBEREITUNG ( 3-dimensional , Teil 2 )



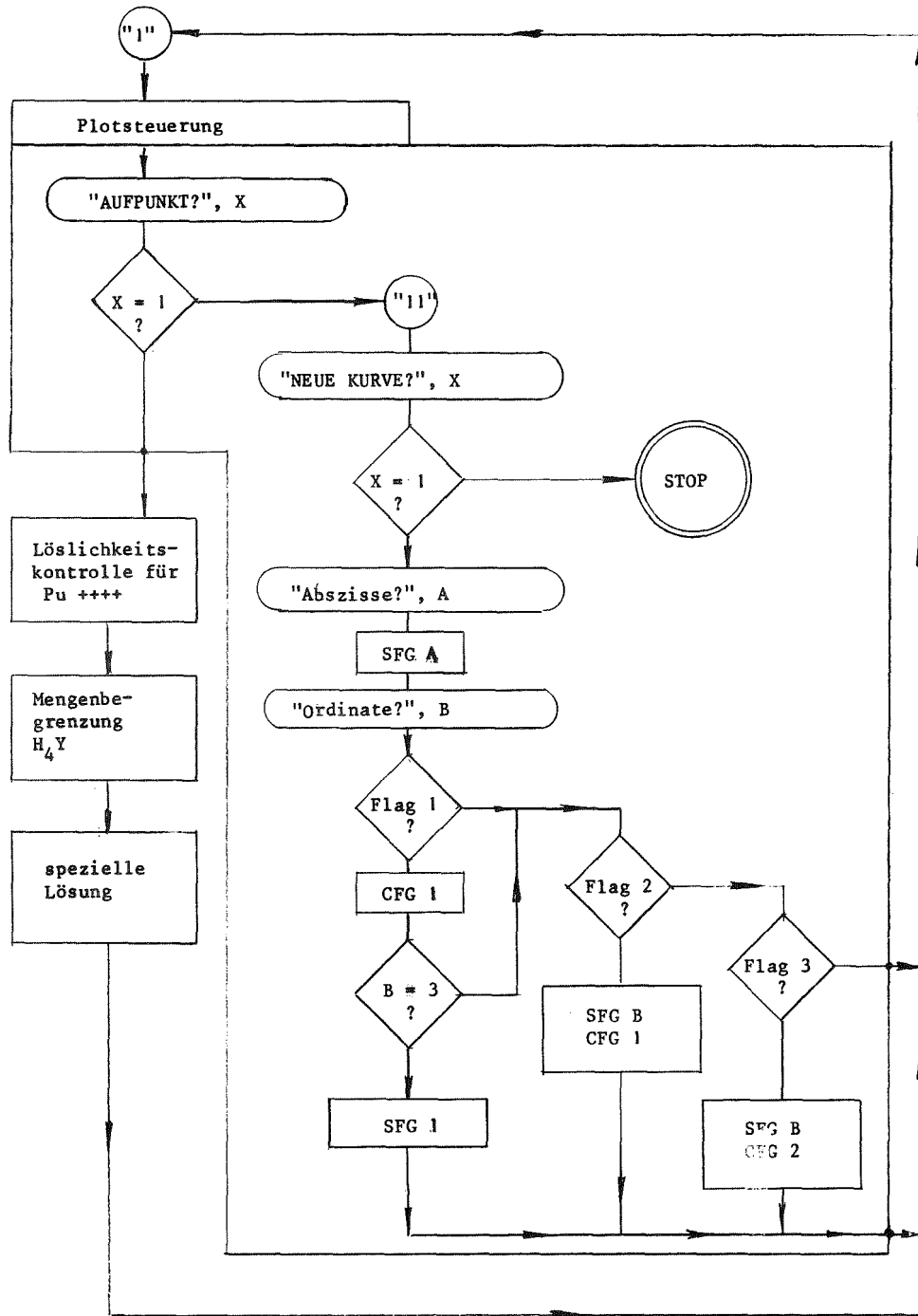
# FLUSSDIAGRAMM: LÖSUNGSVORBEREITUNG



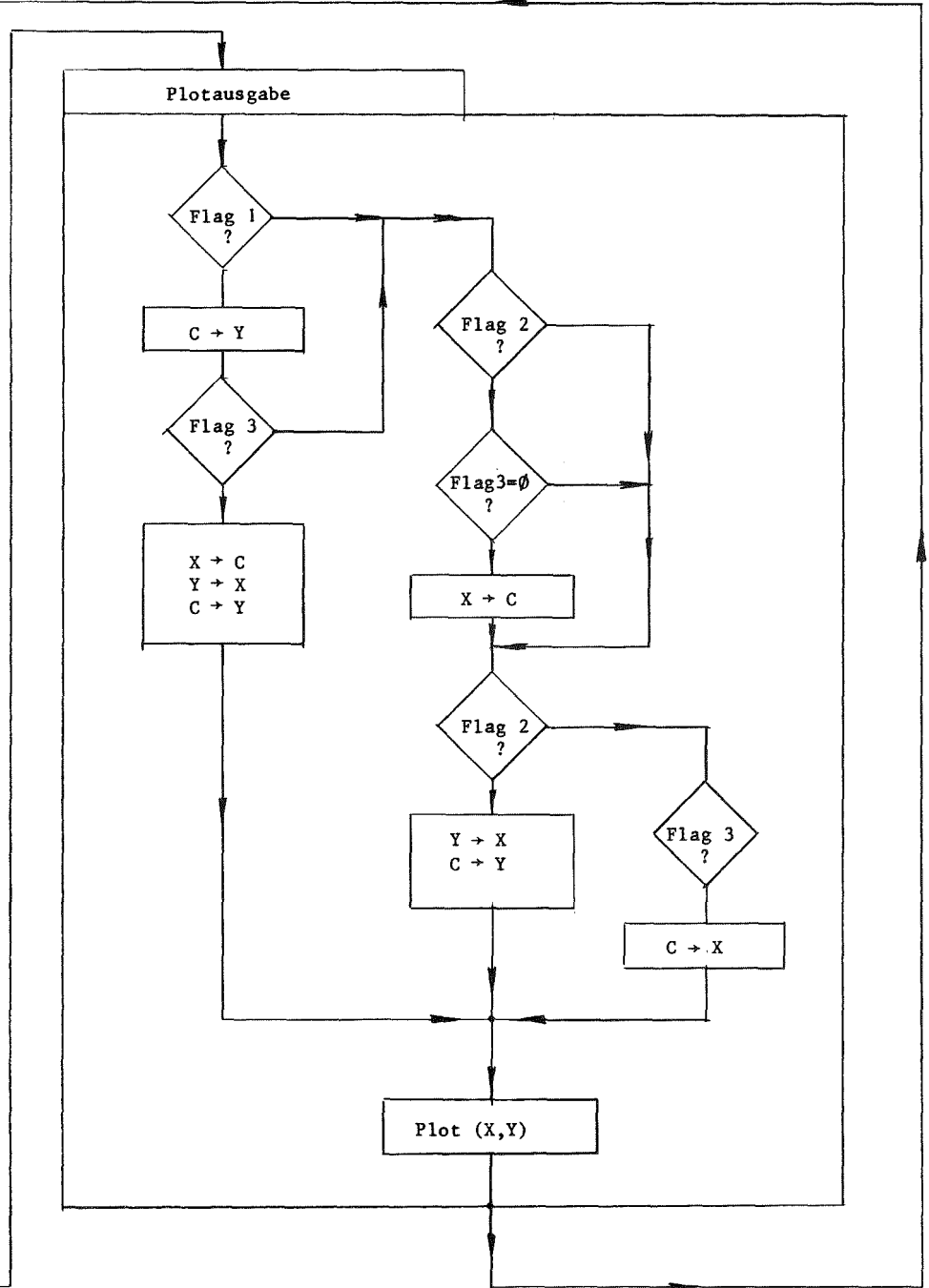
# FLUSSDIAGRAMM : LÖSUNG unter NEBENBEDINGUNGEN



# FLUSSDIAGRAMM



# PLOTAUSGABE (ebene Version)



FLUSSDIAGRAMM: PLOTAUSGABE (3 dimensional)

