

FZKA-6110

F
F
Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6110

Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden

V. Neck, Th. Fanghänel, J. I. Kim
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Juni 1998

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6110

**Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung
von trivalenten Actiniden**

V. Neck, Th. Fanghänel, J. I. Kim

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik



Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1998

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht enthält eine umfassende Beschreibung der aquatischen Chemie von trivalenten Actiniden, insbesondere Americium(III) und Curium(III), im System An(III)-NaOH-HCO₃-CO₃-Cl-SO₄-H₂O bei 25°C. Der Schwerpunkt liegt auf den Lösungsgleichgewichten der hydroxidischen und carbonathaltigen Festphasen von Am(III) sowie auf den Hydrolyse- und Komplexbildungsreaktionen mit Carbonat, Chlorid und Sulfat. Die thermodynamische Beschreibung dieser Gleichgewichte erfolgt auf der Basis des Ion-Ion Wechselwirkungsmodells von Pitzer. Am(III), Cm(III) sowie die trivalenten Lanthaniden Eu und Nd zeigen bezüglich der Chemie in Salzlösung ein analoges Verhalten. Ihre aquatischen Spezies können mit denselben Komplexbildungskonstanten und Aktivitätskoeffizienten (bzw. Wechselwirkungsparametern) beschrieben werden.

In carbonatfreien Lösungen oder in alkalischen Lösungen mit einem sehr niedrigen Carbonatgehalt bildet ein gealtertes, mehr oder weniger kristallines Hydroxid Am(OH)₃(cr) die stabile Löslichkeitsbestimmende Festphase. In carbonathaltigen NaCl-Lösungen sind, je nach pH, Carbonat- und Salzkonzentration, AmOHCO₃(cr) oder NaAm(CO₃)₂(s) als thermodynamisch stabile Festphasen zu erwarten. Am₂(CO₃)₃(s) ist im gesamten Bereich der relevanten Randbedingungen metastabil. Seine Bildung ist jedoch unter erhöhten CO₂-Partialdrücken von 0.01 - 1 atm kinetisch begünstigt.

Für die chemische Speziation in Lösung müssen, neben An³⁺(aq)-Ionen, im wesentlichen die monomeren Hydrolysespezies An(OH)_n³⁻ⁿ (n = 1 - 3) und Carbonatkomplexe An(CO₃)_n³⁻²ⁿ (n = 1 - 4) berücksichtigt werden. Der Bicarbonatkomplex An(HCO₃)_n²⁺ spielt nur unter extrem hohen CO₂-Partialdrücken (pCO₂ ≥ 1 atm) eine Rolle. Gemischte Hydroxocarbonat-Spezies sind nur bei hohen pH-Werten und gleichzeitig relativ niedrigen Carbonatgehalten (pCO₂ < 10⁻⁴ atm) zu erwarten. Chlorokomplexe sind selbst in konzentrierter NaCl-Lösung ohne Bedeutung. In carbonatfreien oder carbonatarmen Lösungen mit pH < 7 und Sulfatkonzentrationen oberhalb 10⁻² m erfolgt die Bildung von An(SO₄)⁺, bei Fluoridkonzentrationen von 10⁻³ - 10⁻² m die Bildung von AnF²⁺ und AnF₂⁺. Bei Phosphatkonzentrationen von 10⁻² m bildet sich in sauren Lösungen der Komplex An(H₂PO₄)²⁺, während im Bereich pH = 6 - 8 die Komplexe An(HPO₄)⁺ bzw. An(PO₄)^o dominieren.

Der Vergleich experimenteller und berechneter Am(III)-Löslichkeiten belegt, daß mit dem entwickelten chemisch-thermodynamischen Modell für verdünnte bis hin zu gesättigter NaCl-Lösung zuverlässige Vorhersagen getroffen werden können, sowohl bezüglich der stabilen Festphase und deren Löslichkeit als auch hinsichtlich der Speziation in Lösung. Die Abweichung zwischen berechneter und experimentell bestimmter Löslichkeit beträgt in der Regel weniger als 0.5 logarithmische Einheiten.

Aquatic Chemistry and Thermodynamic Modelling of Trivalent Actinides

Summary

A comprehensive discussion of the aquatic chemistry of americium(III) and curium(III) in the system An(III)-Na-OH-HCO₃-CO₃-Cl-SO₄-H₂O at 25°C is presented. Particular interest is dedicated to the dissolution equilibria of Am(III) hydroxide and carbonate solid phases, to hydrolysis and complexation reactions with carbonate, chloride and sulfate. The ion interaction approach of Pitzer is applied for the thermodynamic modelling of these equilibria. Am(III) and Cm(III) as well as the trivalent lanthanides Eu and Nd show an analogous chemical behaviour. Their aquatic species can be described with the same formation constants and interaction parameters for the calculation of activity coefficients.

Depending on pH, carbonate and NaCl concentration, either AmOHCO₃(cr) or NaAm(CO₃)₂(s) represent the thermodynamically stable equilibrium solid phase. Am₂(CO₃)₃(s) is considered to be metastable over the whole range of possible natural conditions, even at elevated CO₂ partial pressures up to 1 atm. However, at pCO₂ > 0.01 atm, the precipitation of Am₂(CO₃)₃(s) appears to be preferred for kinetical reasons. In carbonate-free or in alkaline solutions of low carbonate concentration, an aged, more or less crystalline hydroxide Am(OH)₃(cr) is the stable solubility limiting solid phase.

Besides the An³⁺(aq) ions, mainly the mononuclear hydrolysis species An(OH)_n³⁻ⁿ (n = 1 - 3) and carbonate complexes An(CO₃)_n³⁻²ⁿ (n = 1 - 4) have to be taken into account for the speciation in solution. The bicarbonate complex An(HCO₃)_n²⁺ has to be considered only under an extremely high partial pressure of carbon dioxide (pCO₂ ≥ 1 atm). The formation of mixed hydroxocarbonate species is expected in solutions of high pH and relatively low carbonate concentration (pCO₂ < 10⁻⁴ atm). Chloro complexes are negligible, even in saturated NaCl. In carbonate-free or carbonate-poor solutions of pH < 7 and sulfate concentrations of 0.01 - 0.5 m, the complex An(SO₄)⁺ becomes more and more predominant. At fluoride concentrations in the range 10⁻³ - 10⁻² m, the complexes AnF²⁺ and AnF₂⁺ are formed. In acidic solutions with phosphate concentrations above 10⁻² m, the complex An(H₂PO₄)²⁺ is formed, whereas An(HPO₄)⁺ and An(PO₄)^o are predominant in the range pH = 6 - 8.

The comparison between experimental and predicted solubilities of Am(III) demonstrates the applicability of the present model from diluted to saturated NaCl solutions. In general, the deviation is found to be less than 0.5 logarithmic units, i.e. the stability regions of the solid phases, their solubilities and the speciation in solution are well predicted.

Inhaltsverzeichnis

Vorbemerkung	1
1. Einleitung	2
1.1. Analogiebetrachtungen für trivalente Actiniden und Lanthaniden	3
1.2. Das Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell von Pitzer	4
1.3. Die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Konzentrationen von H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} und dem CO_2 -Partialdruck	7
2. Löslichkeitsbestimmende Festphasen	9
2.1. Americium(III)-Hydroxid $Am(OH)_3(s)$ und $Pu(OH)_3(s)$	11
2.2. Americium(III)-Hydroxocarbonat $AmOHCO_3(s)$	14
2.3. Americium(III)-Carbonat $Am_2(CO_3)_3(s)$	16
2.4. Natrium-Americium-Doppelcarbonat $NaAm(CO_3)_2(s)$	18
2.5. Stabilitätsbereiche der festen Hydroxide und Carbonate von Am(III)	19
2.6. Zusammenfassung der Erkenntnisse über die löslichkeitsbestimmenden Am(III)-Festphasen im System Na-OH- HCO_3^- - CO_3^{2-} -Cl- H_2O bei 25°C	25
3. Chemie der aquatischen Spezies trivalenter Actiniden und thermodynamische Modellierung der Gleichgewichtsreaktionen in Salzlösungen	26
3.1. Thermodynamische Parameter für die $An^{3+(aq)}$ -Ionen	28
3.2. Chloridkomplexierung	29
3.3. Hydrolysereaktionen	34
3.4. Carbonatkomplexierung	40
3.4.1. Thermodynamische Daten für die Carbonatkomplexe $An(CO_3)_n^{3-2n(aq)}$	41
3.4.2. Thermodynamische Daten für den Bicarbonatkomplexe $An(HCO_3)^{2+(aq)}$	48
3.4.3. Abschätzung der Bedeutung gemischter Hydroxocarbonatkomplexe $An(OH)_y(CO_3)_z^{3-y-2z(aq)}$	51
3.5. Komplexierung mit anderen anorganischen Ionen	54
3.5.1. Sulfatkomplexierung	54
3.5.2. Phosphatkomplexierung	60
3.5.3. Fluoridkomplexierung	62
3.5.4. Silicatkomplexierung	64
3.6. Zusammenfassung des chemisch-thermodynamischen Modells für aquatische Spezies trivalenter Actiniden in NaCl-Lösung	65

4.	Modellvorhersagen und experimentelle Löslichkeitsdaten	66
4.1.	$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ in carbonatfreien Lösungen	68
4.2.	Americium(III) in Carbonatlösungen	72
4.3.	Schlußfolgerungen	80
5.	Literaturverzeichnis	81
6.	Anhang	94
7.	Verzeichnis der Tabellen	103
8.	Verzeichnis der Abbildungen	105
9.	Symbole und Abkürzungen	108

Vorbemerkung

Die OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) veröffentlichte 1995 eine umfangreiche Arbeit der NEA-TDB (Nuclear Energy Agency - Thermodynamic Data Base) mit dem Titel „Chemical Thermodynamics Vol.2. Chemical Thermodynamics of Americium“⁽¹⁾. Darin wird die Literatur zur aquatische Chemie und den thermodynamischen Eigenschaften von Americium und seinen chemischen Verbindungen zusammengefaßt und kritisch diskutiert. Die Arbeit der NEA-TDB sowie die Kompilation der IAEA (International Atomic Energy Agency) zur Thermodynamik aquatischer Spezies von Actiniden ⁽²⁾ bilden auch die Basis für den vorliegenden Bericht. Dieser stellt jedoch keineswegs eine Übersetzung der entsprechenden Passagen oder eine simple Vervollständigung um die seither erschienen Publikationen dar. Vielmehr unterscheidet er sich grundlegend in folgenden Punkten:

1) Das Hauptaugenmerk der NEA-TDB liegt auf der Ermittlung von thermodynamischen Standarddaten, d.h. für aquatische Systeme bei unendlicher Verdünnung, Normaldruck und 25°C. Für diesen Zweck werden primär Daten bei niedriger Ionenstärke oder in nicht-komplexierender NaClO₄-Lösung herangezogen. Die Extrapolation gegen unendliche Verdünnung basiert auf den vereinfachenden Annahmen der Specific Ion Interaction Theory (SIT) ^(3,4). Die Anwendung der SIT bzw. eine Beschreibung oder Vorhersage von Gleichgewichten in konzentrierten NaCl-Lösungen oder gar in Multikomponent-Salzlösungen ist mit diesem Konzept nicht möglich. Genau dies ist jedoch notwendig für die thermodynamische Modellierung von Actiniden in hochsalinen aquatischen Systemen eines Endlagernahfeldes. Einer der Schwerpunkte im vorliegenden Bericht ist daher die thermodynamische Beschreibung anhand des Ion-Ion-Wechselwirkungsmodells von Pitzer ⁽⁵⁾. Da sich die Anwendbarkeit der Pitzer-Gleichungen (im Gegensatz zur SIT) von verdünnten Lösungen bis hin zu konzentrierten gemischten Salzlösungen erstreckt ^(5 - 7), können auch in konzentrierten NaCl-Lösungen bestimmte und daher von der NEA-TDB nicht berücksichtigte experimentelle Daten für Am(III) thermodynamisch interpretiert werden. Insbesondere für die Relevanz der Löslichkeitsbestimmenden Festphasen ergeben sich daraus neue Schlußfolgerungen.

2) Die Kompilation der NEA beschränkt sich auf thermodynamische Daten für Americium. Der vorliegende Bericht stützt sich hingegen auf Analogien in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der trivalenten Actiniden Am und Cm und der trivalenten Lanthaniden Nd und Eu. Die Erkenntnisse zur aquatischen Chemie und thermodynamischen Modellierung der aquatischen An(III)-Spezies basieren zum großen Teil auf neuen, teilweise noch zu publizierenden Arbeiten mit Cm(III), die im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe in den letzten Jahren durchgeführt wurden ^(10 - 18).

1. Einleitung

Im Rahmen der Quantifizierung des Quellterms radioaktiver Abfallgebinde in einem unterirdischen Salzstock stellt sich die Frage nach einer möglichen Barrierewirkung des Nahfeldes, d.h. nach dessen Rückhaltewirkung für Radionuklide aufgrund begrenzter Löslichkeiten der Actiniden und Spaltprodukte unter den dort gegebenen Verhältnissen. Besonderes Interesse richtet sich auf Americium, dessen Nuklide Am-241 ($t_{1/2} = 433$ a) und Am-243 ($t_{1/2} = 7370$ a) in relativ großen Mengen im Abfall abgebrannter Brennelemente anfallen (8, 9). Die dreiwertige Oxidationsstufe Am(III) ist über einen weiten Bereich natürlicher Bedingungen stabil. Das gleiche gilt für Curium(III). Im Falle von Thorium und Uran spielt die trivalente Oxidationsstufe keine Rolle, für Neptunium und Plutonium nur unter extrem reduzierenden Bedingungen (8,9).

Geochemische Modellrechnungen zur Langzeit-Sicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle erfordern zum einen thermodynamische Modelle zur Beschreibung der Gleichgewichtsreaktionen, zum andern zuverlässige experimentelle Daten zur Ermittlung der notwendigen Modellparameter. Rechencodes wie EQ 3/6 benutzen das von Pitzer (5) entwickelte Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell. Der Anwendungsbereich der Pitzer-Gleichungen erstreckt sich von verdünnten wässrigen Lösungen bis hin zu hochkonzentrierten Multikomponenten-Elektrolytlösungen, wie z.B. im hexären System der ozeanischen Salze (Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄) (6, 7). Derartige Salzlaugen sind auch im Falle eines Wasserzutritts in einen Salzstock zu erwarten. Anhand der thermodynamischen Datenbasis und der Modelle lassen sich unter den gegebenen Randbedingungen Löslichkeiten vorhersagen, die dann als obere Grenzen in konservative Sicherheitbetrachtungen einfließen können. (Andere Effekte wie Sorption, Mitfällungen, Mischkristallbildungen, u.s.w. können unter Umständen eine Erniedrigung der Konzentration radioaktiver Spurenelemente bewirken.)

Der vorliegende Bericht beschreibt umfassend den aktuellen Kenntnisstand zur aquatischen Chemie und zur thermodynamischen Modellierung trivalenter Aktiniden im System Na-OH-HCO₃-CO₃-Cl-SO₄-H₂O bei 25°C. Das Hauptaugenmerk liegt auf den löslichkeitsbestimmenden Festphasen von Americium(III) und auf den aquatischen Spezies von Americium(III) und Curium(III), insbesondere auf der Hydrolyse und der Komplexierung mit Carbonat, Chlorid und Sulfat. Die Komplexierungsgleichgewichte mit anderen möglichen Bestandteilen der Endlagermatrix (Phosphat, Fluorid, Silicat) werden ebenfalls diskutiert

1.1. Analogiebetrachtungen für trivalente Actiniden und Lanthaniden

Zur Aufklärung des chemischen und thermodynamischen Verhaltens von dreiwertigem Americium stützen sich zahlreiche Autoren auf Ergebnisse mit Curium(III) oder mit den Lanthaniden Neodym(III) und Europium(III), deren M^{3+} -Ionen ähnliche Ionenradien und Elektronenkonfigurationen besitzen (Tabelle 1.1). Grund dafür ist die leichtere Handhabung der inaktiven Lanthaniden und die Vermeidung von Radiolyse-Effekten. Im Falle von Cm(III) und Eu(III) bieten deren Fluoreszenzeigenschaften die Möglichkeit zur Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen im Nanomol-Konzentrationsbereich anhand der zeitaufgelösten Laser-Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) (10 - 23).

Tabelle 1.1. Ionenradien und Elektronenkonfigurationen einiger An^{3+} - und Ln^{3+} -Ionen

M^{3+}	eff. Ionenradius (pm) (25) CN = 8 *	Elektronenkonfiguration ⁽⁹⁾
Np^{3+}	114.1	$[Rn]5f^4$
Pu^{3+}	112.3	$[Rn]5f^5$
Am^{3+}	110.6	$[Rn]5f^6$
Cm^{3+}	109.4	$[Rn]5f^7$
Nd^{3+}	110.9	$[Xe]4f^3$
Eu^{3+}	106.6	$[Xe]4f^6$

* CN = Koordinationszahl; in wässriger Lösung: CN = 8 - 9 (22 - 24)

Im folgenden Abschnitt soll kurz diskutiert werden, inwieweit Analogiebetrachtungen zwischen diesen f-Elemente gerechtfertigt sind in Bezug auf folgende thermodynamischen Eigenschaften:

- (1) Aktivitätskoeffizienten der An^{3+} - bzw. Ln^{3+} - Ionen und ihrer aquatischen Komplexe
- (2) Komplexbildungskonstanten mit anorganischen Liganden
- (3) Löslichkeitsprodukte der isostrukturellen Festphasen

Aktivitätskoeffizienten hängen primär ab von den Wechselwirkungen mit H_2O -Molekülen und den Ionen in der Lösung und damit von der Ladung und den Wechselwirkungs-Abständen (d.h. von den Ionenradien). Im allgemeinen bewirken kleine Unterschiede in den Radien von Ionen gleicher Ladung und Symmetrie auch nur geringe Unterschiede für die Spurenaktivitätskoeffizienten dieser Ionen, üblicherweise im Prozentbereich. Die Spurenaktivitätskoeffizienten von Nd(III)- oder Cm(III)-Spezies lassen sich übertragen zur

quantitativen Beschreibung der analogen Pu(III)- oder Am(III)-Spezies (11, 14, 42, 43).

Auch im Falle von Komplexierungsreaktionen mit anorganischen Anionen hat sich gezeigt, daß quantitative Unterschiede in den Bildungskonstanten analoger Komplexe von Np(III), Pu(III), Am(III), Cm(III) und Eu(III), kleiner sind als experimentelle Unsicherheiten oder Diskrepanzen bei der Anwendung verschiedener Bestimmungsmethoden (2, 17). Systematische Untersuchungen zum Einfluß des Ionenradius der Ln³⁺-Ionen auf die Komplexbildungskonstanten in der Lanthanidenreihe führten bereits früher zu der Schlußfolgerung, daß z.B. für die Carbonatkomplexe von Am³⁺ und Cm³⁺ identische Bildungskonstanten zu erwarten sind (26, 27).

Die bekannten Hydroxid- und Carbonat-Festphasen von Am(III), Nd(III) und Eu(III) besitzen gleiche stöchiometrische Zusammensetzungen und Kristallstrukturen. Letzteres wurde durch den Vergleich der entsprechenden Röntgenbeugungsmuster belegt (34 - 41, 48 - 52). Im Gegensatz zu den thermodynamischen Daten aquatischer Spezies, lassen sich die Daten der Festphasen nicht quantitativ übertragen. Selbst kleine Unterschiede in den Ionenradien können bewirken, daß sich die Löslichkeitsprodukte um Größenordnungen unterscheiden.

Diese Analogiebetrachtungen sind nicht spezifisch für dreiwertige Actinid- oder Lanthanidionen, sondern wurden auch bei anderen Vergleichen festgestellt, z.B. zwischen ClO₄⁻ und TcO₄⁻ (28). Trotz kleiner Unterschiede in den effektiven Ionenradien dieser Oxoanionen ($r_{\text{eff}} = 236$ bzw. 241 pm) sind ihre Spurenaktivitätskoeffizienten in Chloridlösungen praktisch identisch, wohingegen sich die Löslichkeitsprodukte ihrer isostrukturellen Cäsiumsalze um mehr als eine Größenordnung unterscheiden.

1.2. Das Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell von Pitzer

Das Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell von Pitzer et al. (5) wird im vorliegenden Bericht benutzt zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gelöster Spezies. Diese semi-empirischen Gleichungen beschreiben die thermodynamischen Zusammenhänge in einer wässrigen Lösung mit einem Debye-Hückel Term und einer Virialgleichung für Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen und Neutralspezies. Die kurzreichenden Wechselwirkungen bzw. Solvatationseffekte in einer Elektrolytlösung werden durch die Virialkoeffizienten empirisch beschrieben, während die Form der Gleichung und der Debye-Hückel Term theoretisch durch die statistische Mechanik fundiert sind. Der grundlegende Ansatz des Pitzer-Modells beschreibt die Exzess Gibbs Energie einer Lösung durch folgende Gleichung:

$$G^{ex} / n_w RT = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j \mu_{ijk} + \dots \quad (1.1)$$

n_w steht für die Anzahl der kg Wasser, m_i, m_j, \dots bezeichnen die molalen Konzentrationen der gelösten Spezies, I die Ionenstärke, λ_{ij} und μ_{ijk} die zweiten bzw. dritten Virialkoeffizienten.

Für Mischungen mit den Kationen M, c und c' sowie den Anionen X, a und a' und Neutralspezies n erhält man durch entsprechende partielle Differenzation und Umformungen folgende Beziehungen für die Aktivitätskoeffizienten γ_M bzw. γ_X :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2 B_{Ma} + Z C_{Ma}) + \sum_c m_c (2 \Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca}) \\ & + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} \end{aligned} \quad (1.2)$$

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

wobei

$$\begin{aligned} F = & - A^\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b I^{1/2}) \right] \\ & + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (1.5)$$

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad z_i = \text{Ladungszahl} \quad (1.6)$$

$$B^{\phi}_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)}_{MX} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (1.7)$$

$$B_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX} f(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)}_{MX} f(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (1.8)$$

$$B'_{MX} = [\beta^{(1)}_{MX} f'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta^{(2)}_{MX} f'(\alpha_2 I^{1/2})] / I \quad (1.9)$$

mit

$$f(\chi) = 2 [1 - (1 + \chi) \exp(-\chi)] / \chi^2 \quad (1.10)$$

$$f'(\chi) = -2 [1 - (1 + \chi + \chi^2/2) \exp(-\chi)] / \chi^2 \quad (1.11)$$

und

$$C_{MX} = C^{\phi}_{MX} / 2 |z_M z_X|^{1/2} \quad (1.12)$$

A^ϕ ist die Debye - Hückel Konstante für osmotische Koeffizienten; α_1, α_2 und b sind allgemein gültige empirische Konstanten. Die binären Parameter $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}$ und C^ϕ sind aus experimentellen Daten (osmotische Koeffizienten ϕ , Aktivitätskoeffizienten γ in binären

Systemen) zugänglich, wobei $\beta^{(2)}$ nur für Salze von höherem Valenztyp (z.B. 2:2 - Elektrolyte) Bedeutung besitzt. Für 1:1 -, 2:1 - und 1:2 - Elektrolyte gilt $\beta^{(2)} = 0$. Die zweiten Virialkoeffizienten Φ_{ij} der gemischten Lösungen sind definiert durch

$$\Phi_{ij}^{\phi} = \theta_{ij} + E\theta_{ij}(I) + I E\theta'_{ij}(I) \quad (1.13)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + E\theta_{ij}(I) \quad (1.14)$$

$$\Phi'_{ij} = E\theta'_{ij}(I) \quad (1.15)$$

θ_{ij} ist ein adjustierbarer Parameter für jedes Anionen/Anionen - und Kationen/Kationen - Paar. Die dritten Virialkoeffizienten ψ_{ijk} werden als Ionenstärke-unabhängig angenommen. Die elektrostatischen Terme höherer Ordnung, $E\theta_{ij}(I)$ und $E\theta'_{ij}(I)$, ergeben sich für gleichnamig geladene Ionen M und N wie folgt:

$$E\theta_{MN}(I) = \frac{z_M z_N}{4 I} \left[J_0(x_{MN}) - \frac{1}{2} J_0(x_{MM}) - \frac{1}{2} J_0(x_{NN}) \right] \quad (1.16)$$

$$E\theta'_{MN}(I) = \frac{z_M z_N}{8 I^2} \left[J_1(x_{MN}) - \frac{1}{2} J_1(x_{MM}) - \frac{1}{2} J_1(x_{NN}) \right] - \frac{E\theta_{MN}}{I} \quad (1.17)$$

Für $z_M = z_N$ folgt $E\theta_{MN}(I) = E\theta'_{MN}(I) = 0$. Die Terme $J_0(x)$ und $J_1(x)$ können empirisch mit den von Pitzer^(x) angegebenen Beziehungen berechnet werden. Die Mischungsparameter θ_{ij} und ψ_{ijk} sind aus experimentellen Daten (osmotische Koeffizienten ϕ , Aktivitätskoeffizienten γ in ternären Mischungen) zugänglich.

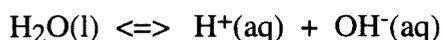
Der Aktivitätskoeffizient für eine elektrische neutrale Spezies N ist gegeben durch

$$\ln \gamma_N = 2 \left(\sum_c m_c \lambda_{Nc} + \sum_a m_a \lambda_{Na} + \sum_n m_n \lambda_{nX} \right) \quad (1.18)$$

Harvie and Weare⁽⁶⁾ demonstrierten, daß das Pitzer-Modell geeignet ist, die thermodynamischen Gleichgewichte in einem komplexen Mehrkomponenten-Systemen zu beschreiben. Mit einem kompletten Parametersatz für das hexäre System der ozeanischen Salze (Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O) gelang ihnen die Modellierung der thermodynamischen Stabilitätsbereiche und Löslichkeiten einer Vielzahl von Mineralsalzen. Dieses System ist in der Natur von außerordentlicher Bedeutung. Auch für die Endlagerung radioaktiver Abfallgebände in einem Salzstock stellt es die Matrix dar, in deren Rahmen sich die Chemie und der Transport von Radionuklid-Spurenkomponenten abspielt. Die Wechselwirkungsparameter zwischen den ionischen Hauptkomponenten des Seewasser-Systems sind in Appendix 1 (Anhang) aufgelistet.

1.3. Die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Konzentrationen von H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} und dem CO_2 -Partialdruck

Die aquatische Chemie der Actiniden wird stark vom pH-Wert und der Carbonatkonzentration in der jeweiligen Lösung beeinflusst. Die Modellierung der Hydrolysereaktionen, Carbonatkomplexierung sowie der Löslichkeit von Hydroxiden und -Carbonaten setzt daher die Kenntnis der thermodynamischen Daten zur Beschreibung der Dissoziationsgleichgewichte des Wassers und der Kohlensäure sowie der Henry-Konstanten für die Löslichkeit von CO_2 voraus. Das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers

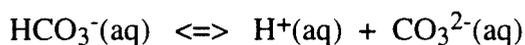
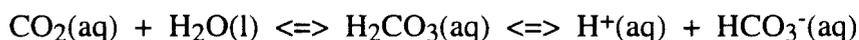
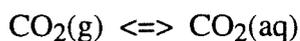


wird thermodynamisch beschrieben durch das Ionenprodukt des Wassers:

$$K'_w = [H^+] [OH^-] = K^{\circ}_w \cdot \frac{a_w}{\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-}} \quad (1.19)$$

wobei K'_w das Ionenprodukt in einem gegebenen Medium, K°_w die thermodynamische Konstante im Standardzustand unendlicher Verdünnung, a_w die Aktivität des Wassers und γ_i die Aktivitätskoeffizienten der involvierten Ionen sind.

Die Löslichkeit von CO_2 und die Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure



werden durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$K'_H = \frac{[CO_2(aq)]}{pCO_2} = K^{\circ}_H / \gamma_{CO_2(aq)} \quad (1.20)$$

$$K'_1 = \frac{[H^+] [HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]} = K^{\circ}_1 \frac{a_w \gamma_{CO_2(aq)}}{\gamma_{H^+} \gamma_{HCO_3^-}} \quad (1.21)$$

$$K'_2 = \frac{[H^+] [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K^{\circ}_2 \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{H^+} \gamma_{CO_3^{2-}}} \quad (1.22)$$

Aus den von Harvie et al. ⁽⁷⁾ angegebenen molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien ergeben sich folgende Werte für die thermodynamischen Konstanten bei $I = 0$:

$$\begin{aligned} \log K^{\circ}_w &= -13.997 & \log K^{\circ}_H &= -1.482 \\ \log K^{\circ}_1 &= -6.337 & \log K^{\circ}_2 &= -10.339 \end{aligned}$$

Die Spurenaktivitätskoeffizienten der Ionen H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} und der Neutralspezies $CO_2(aq)$ sowie die Aktivität des Wassers lassen sich für Lösungen des hexären Systems der ozeanischen Salze mit den Gleichungen von Pitzer ⁽⁵⁾ und dem in Appendix 2 zusammengefaßten Parametersatz von Harvie et al. ⁽⁷⁾ berechnen. Mit diesen Parametern konnten Harvie et al. ⁽⁷⁾ die Löslichkeiten der wichtigsten hydroxidischen und carbonathaltigen Mineralien im System der ozeanischen Salze beschreiben.

Zur Berechnung der Spurenaktivitätskoeffizienten von H^+ , OH^- , und CO_3^{2-} in $NaClO_4$ -Lösung werden die in Appendix 3 aufgelisteten Parameter von Peiper und Pitzer ⁽³¹⁾ und Fanghänel et al. ⁽³²⁾ benutzt. Die von Peiper und Pitzer ⁽³¹⁾ berechneten binären Parameter für Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ weichen leicht ab vom Parametersatz von Harvie et al. ⁽⁷⁾. Die daraus resultierenden Unterschiede für die berechneten Spurenaktivitätskoeffizienten und H_2CO_3 -Dissoziationskonstanten sind jedoch wesentlich kleiner als die experimentellen Unsicherheiten.

Anmerkung zur Konzentrationsskala

Gleichgewichtskonstanten sind in der Literatur teilweise auf der molaren Konzentrationsskala ($c_i = \text{mol } i / \text{Liter Lösung}$), teilweise auf der molalen Konzentrationsskala ($m_i = \text{mol } i / \text{kg } H_2O$) angegeben. Die SIT- und Pitzer-Gleichungen basieren auf der molalen Skala, d.h. molare Daten müssen in molale Werte konvertiert werden. Die NEA-TDB ⁽¹⁾ und Baes und Mesmer ⁽³³⁾ geben Umrechnungstabellen an für die gebräuchlichsten Elektrolyten. Für Gleichgewichtsreaktionen von Spurenkomponenten in einer gegebenen Elektrolytlösung gilt:

$$\log K'_{(m)} (\text{mol}^n \text{L}^{-n}) = \log K'_{(m)} (\text{mol}^n \text{L}^{-n}) + n \log (m/c) \quad (1.23)$$

mit

$$m = c / \{d - (cM/1000)\}$$

$$d = \text{Dichte der Lösung (g cm}^{-3}\text{)}$$

$$M = \text{Molmasse (g mol}^{-1}\text{) des Hauptelektrolyten (NaCl, NaClO}_4, \dots)$$

2. Löslichkeitsbestimmende Festphasen

Unter den Randbedingungen natürlicher aquatischer Systeme sind im allgemeinen Oxide, Hydroxide und Carbonate die thermodynamisch stabilen Actinid-Festphasen. Für Am(III) sind, analog zu den trivalenten Lanthaniden (33 - 38, 48 - 51, 56 - 72), folgende Hydroxide und Carbonate bekannt (34 - 57):

- $\text{Am}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- $\text{AmOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- $\text{Na}_3\text{Am}(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

$\text{Am}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{AmOHCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ wurden von zahlreichen Autoren (34 - 57) untersucht und charakterisiert anhand von Kristallstrukturbestimmungen, thermischen und spektroskopischen Untersuchungen, Löslichkeitsmessungen oder der Bestimmung thermochemischer Daten. Dem thermodynamischen Verhalten des Natrium-Americium-Doppelcarbonats $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ wurde weitaus weniger Aufmerksamkeit gewidmet (48, 51, 52, 54). Für $\text{Na}_3\text{Am}(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ sind keine thermodynamischen Daten bekannt.

Die Untersuchung der verschiedenen, in Abhängigkeit von den Randbedingung (pH, Carbonat-Salzkonzentration, CO_2 -Partialdruck) löslichkeitsbestimmenden Am(III)-Festphasen wird dadurch erschwert, daß sich kristalline, mikrokristalline und amorphe Bodenkörper mit unterschiedlicher Anzahl von Hydratwasser-Molekülen bilden können (Tab. 2.1). Zudem kann der Kristallinitätsgrad durch die α -Radiolyse des Americiums beeinträchtigt werden (47, 57). Die Ergebnisse von Fest-flüssig-Gleichgewichtsexperimenten mit den oben genannten Hydroxiden und Carbonaten im Bereich pH 6 - 13, unter CO_2 -freien Bedingungen, unter definiertem CO_2 -Partialdruck oder in Batch-Experimenten mit gegebener CO_3^{2-} -Konzentrationen, werden in den folgenden Kapiteln diskutiert. Die experimentell bestimmten Löslichkeitsprodukte werden jeweils tabellarisch zusammengefaßt.

Thermodynamische Daten für andere Am(III)-Salze, die unter bestimmten Randbedingungen (z.B. in stark phosphathaltigen Systemen) ebenfalls eine gewisse Bedeutung erlangen können, sind der NEA-Kompilation ⁽¹⁾ entnommen und im Anhang (Appendix 5) aufgelistet.

Tabelle 2.1. Anzahl der Hydratwassermoleküle in Hydroxiden und Carbonaten von Am(III)- und analogen Ln(III)-Salzen

Salz	M	x	Ref.
M(OH) ₃ ·(cr)	Am	0	Silva '82 (36)
	div. Ln, An	0	Morss, Williams '94 (56)
	Nd	0	Merli, Fuger '94 (58)
M(OH) ₃ ·xH ₂ O(am)	Nd	1	Merli, Fuger '94 (58)
MOHCO ₃ ·xH ₂ O(cr)	Am	(0.5)*	Merli, Fuger '96 (57)
	div. Ln, Nd	0.50	Merli, Fuger '96 (57)
	Nd	0.43	Dexpert, Caro '74 (59)
	Nd, Eu	0	Runde, Meinrath, Kim '92 (50)
MOHCO ₃ ·xH ₂ O(am)	Am	(0.5)*	Merli, Fuger '96 (57)
	Dy, Yb	0.5	Merli, Fuger '96 (57)
M ₂ (CO ₃) ₃ ·xH ₂ O(s)	Am	(2)*	Weigel, ter Meer '67 (34)
	Am	4	Keller, Fang '69 (35)
	div. Ln	2 - 8	Salutski, Quill '50 (62), Charles '65 (63) Nagashima et al. '73 (64), Wakita '78 (65)
	Nd	2 - 3	Caroll '93 (69), Rao et. al. '96 (71)
	Nd	4.5 - 8	Meinrath et al. (48 - 50, 70)
	Eu	2 - 3	Runde, Meinrath, Kim '92 (50)
MAm(CO ₃) ₂ ·xH ₂ O(s)	Am	4	Keller, Fang '69 (35)
	div. Ln,	6	Faucherre et al. '66 (60)
	Nd		Mochizuki et al. '74 (61)
	Eu, Nd	5	Meinrath '91 (48), Runde '93 (51)
M ₃ Am(CO ₃) ₃ ·xH ₂ O(s)	Am	3	Keller, Fang '69 (35)

* angenommen aufgrund Analogie zu Lanthaniden

2.1. Americium(III)-Hydroxid $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$

Die Löslichkeit von Americium(III)-Hydroxid, bestimmt durch das Gleichgewicht



wurde von einer Reihe von Autoren untersucht (36, 37, 39, 41, 44 - 47, 51). Es erwies sich jedoch als schwierig, die Ergebnisse einer wohldefinierten festen Phase zuzuordnen, da die Umwandlung eines frisch gefällten amorphen in ein gealtertes, kristallines Hydroxid und der Grad der Kristallinität von zahlreichen Faktoren beeinflusst wird: Temperatur, Behandlung des Bodenkörpers, Alterungszeit, Partikelgröße, Zusammensetzung der Lösung und spezifische α -Aktivität (1). Diese Problematik wird deutlich anhand der Streuung der publizierten Werte für das Löslichkeitsprodukt K'_{sp} von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$, das in einem gegebenem Medium definiert ist durch:

$$K'_{\text{sp}} = [\text{Am}^{3+}] [\text{OH}^{-}]^3 \quad (2.1)$$

Die Literaturdaten für $\log K'_{\text{sp}}$ sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Zum besseren Vergleich sind sie jeweils umgerechnet in das thermodynamische Löslichkeitsprodukt K°_{sp} bei unendlicher Verdünnung:

$$K^{\circ}_{\text{sp}} = K'_{\text{sp}} \gamma_{\text{Am}^{3+}} (\gamma_{\text{OH}^{-}})^3 \quad (2.2)$$

Die Aktivitätskoeffizienten γ_i der involvierten Ionen wurden berechnet mit den in Kapitel 1.2 beschriebenen Gleichungen und den Pitzer-Parametern in Appendices 1 - 4. Abbildung 2.1 zeigt $\log K'_{\text{sp}}$ in Abhängigkeit von der NaCl-Molalität.

Edelstein et al. (37) und Rai et al. (41) berichten Löslichkeitsprodukte für frisch gefälltes amorphes $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$, die um ca. 2 Größenordnung größer sind als die Werte der anderen Autoren, die mit Ausnahme des Wertes von Bernkopf (45) im Rahmen einer gewissen Streuung miteinander übereinstimmen ($\log K^{\circ}_{\text{sp}}$ schwankt zwischen - 26.2 und - 27.5). Diese Werte werden von der NEA mehr oder minder kristallinen, gealterten Bodenkörpern zugeordnet. Kristallines $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ besitzt ebenso wie die Hydroxide der trivalenten Lanthaniden kein Hydratwasser (56 - 58). Das amorphe Nd(III)-Hydroxid wird von Merli und Fuger (58) hingegen als Monohydrat $\text{Nd}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{am})$ beschrieben. Aus den Differenzen der Lösungswärmen schätzten sie für die amorphen Hydroxide eine Erhöhung des Löslichkeitsproduktes um 1.5 - 2 Größenordnungen gegenüber den jeweiligen Werten für das kristalline $\text{M}(\text{OH})_3(\text{cr})$. Diese Abschätzung rechtfertigt den Unterschied zwischen den von

Tabelle 2.2. Experimentell bestimmte Löslichkeitsprodukte von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ bei 20 - 25°C (molare Skala) und die für $I = 0$ daraus berechneten Werte ^{a)}

I (mol/L) Medium	$\log K'_{\text{sp}}$	$\log K^{\circ}_{\text{sp}}$ ^{a)}	Ref.
0 H ₂ O, 22°C	- 24.5 ± 0.3 (am)	- 24.5 ± 0.3	Rai et al. '83 (41)
0.1 NaClO ₄ , 25°C	- 23.8 ± 0.3 (am)	- 25.1 ± 0.3	Edelstein et al. '83 (37)
0 H ₂ O, RT	- 27.3	- 27.3	Pershin et al.'90 (44)
0.1 NaClO ₄ , 25°C	- 24.9 ± 0.2 (cr)	- 26.2 ± 0.2	Silva '82 (36)
0.1 NaClO ₄ , 25°C	- 27.49 ± 0.11	- 28.8 ± 0.1	Bernkopf '84 (45)
0.1 NaClO ₄ , 25°C, 0.1 Ci/L	- 25.7 ± 0.3	- 27.0 ± 0.3	Stadler, Kim '88 (46,47)
0.1 NaClO ₄ , 25°C, 1-5 Ci/L	- 25.0 ± 0.3	- 26.3 ± 0.3	
0.1 NaCl, 25°C, 2-5 Ci/L	- 25.1 ± 0.5	- 26.5 ± 0.5	
0.6 NaCl, 25°C, 2-5 Ci/L	- 25.0 ± 0.1	- 27.1 ± 0.1	
5.0 NaCl, 22°C	- 25.8 ± 0.4	- 27.5 ± 0.5	Runde '93 (51)

a) berechnet aus molalen K'_{sp} -Werten, mit Aktivitätskoeffizienten, die auf den Pitzer-Parametern in Appendices 1 - 4 basieren

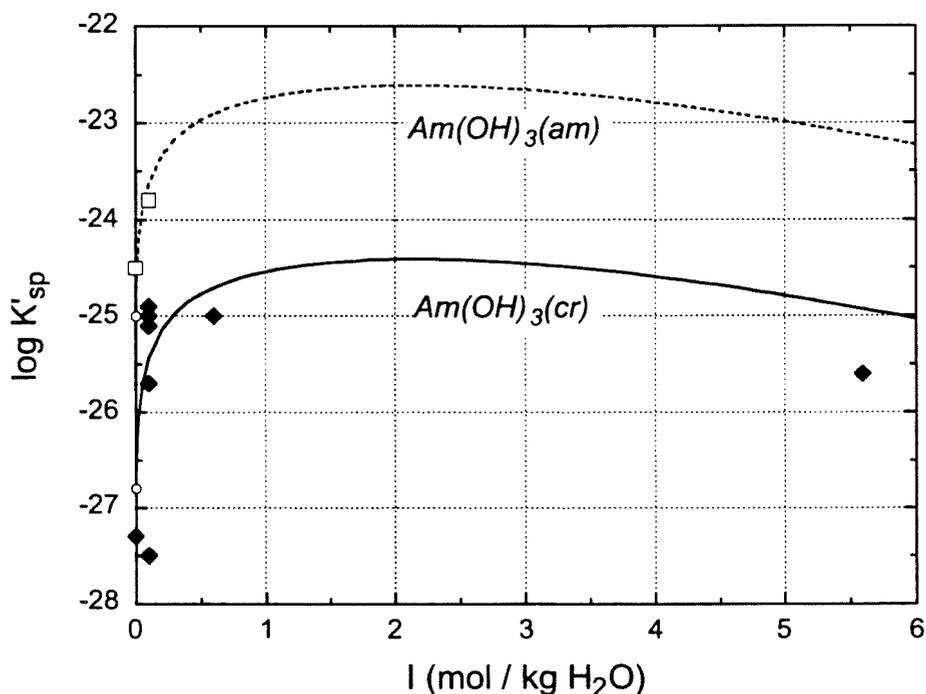
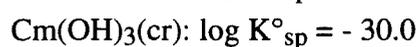
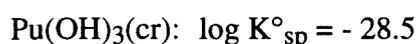


Abb. 2.1. Löslichkeitsprodukte von Am(III)-Hydroxid bei 20 - 25°C; experimentell bestimmte Werte in H₂O, 0.1, 0.6 und 5.6 m NaCl und in 0.1 m NaClO₄ (s. Tab. 2.2) und als Funktion der NaCl-Molalität berechnete Kurve (mit $\log K^{\circ}_{\text{sp}}$ -Werten der NEA-TDB und Pitzer-Parametern aus Appendices 1 - 4).

der NEA-TDB ⁽¹⁾ empfohlenen thermodynamischen Löslichkeitsprodukten bei $I = 0$ für amorphes und gealtertes Americium(III)hydroxid:



Morss und Williams ⁽⁵⁶⁾ beschreiben für die Reihen der trivalenten Lanthaniden und Actiniden eine Korrelation zwischen dem Ionenradius der M^{3+} -Ionen und dem Löslichkeitsprodukt von ideal kristallinem $M(\text{OH})_3(\text{cr})$. Für die Actiniden Pu, Am und Cm werden folgende Werte aus thermochemischen Daten berechnet bzw. aus der erwähnten Korrelation abgeschätzt ⁽⁵⁶⁾:



Für An(III)-Hydroxide mit einer Kristallinität wie sie in Kontakt mit einer wässrigen Lösung zu erwarten ist, empfehlen Morss und Williams ⁽⁵⁶⁾ um zwei Größenordnungen höhere $\log K_{\text{sp}}^{\circ}$ -Werte:



Diese Empfehlungen stimmen überein mit den experimentellen Daten für $\text{Am(OH)}_3(\text{s})$ in Tabelle 2.2 sowie dem einzigen experimentellen Wert für $\text{Pu(OH)}_3(\text{s})$. Dieser wurde bestimmt von Felmy et al. ⁽⁴²⁾ in verdünnter wässriger Lösung (ohne Hintergrund-Elektrolyt bei $\text{pH} = 6 - 9$ und 23°C):



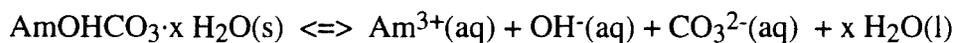
Die Fehlerintervalle dieser Angaben zeigen auch die relativ große Unsicherheit bezüglich der Löslichkeitsprodukte hydroxidischer Bodenkörper trivalenter Actiniden und Lanthaniden.

2.2. Americium(III)-Hydroxocarbonat $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$

Für die Hydroxocarbonate von Americium(III) und trivalenten Lanthaniden sind zwei verschiedene kristalline Modifikationen bekannt. Sowohl orthorhombische Kristallstrukturen von $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ und $\text{NdOHCO}_3(\text{s})$ (38, 43, 50, 57, 59, 69) als auch hexagonale (40, 68) wurden anhand von Röntgenbeugungs-Aufnahmen indiziert. In Experimenten zur Bestimmung thermodynamischer Daten, die zusätzlich von einer röntgenographischen Bodenkörper-Charkterisierung begleitet waren, wurde jedoch stets die orthorhombische Modifikation der Am(III)-, Nd(III)- oder Eu(III)-Hydroxocarbonate gefunden (38, 43, 50, 57, 69).

Bei der Darstellung von Ln(III)-Hydroxocarbonaten zur Bestimmung der Lösungswärmen erhielten Merli und Fuger (57) zumeist kristalline Substanzen, in einigen Fällen jedoch auch amorphe. Im Falle von Am(III) wurde sowohl das kristalline Salz beschrieben als auch ein gealtertes amorphes, wobei die Amorphisierung mit dem Einfluß der α -Radiolyse erklärt wurde. Die Lösungswärmen von kristallinen Hydroxocarbonaten unterschieden sich deutlich von denen der amorphen Substanzen. Meinrath et al. (50, 70) beobachteten in ihren Löslichkeitsuntersuchungen die Alterung bzw. die Umwandlung von frisch gefällten Nd(III)- und Eu(III)-Bodenkörpern in die thermodynamisch stabilen kristallinen Gleichgewichtsphasen über einen Zeitraum von 3 - 5 Wochen.

Das Gleichgewicht für die Auflösung von Am(III)-Hydroxocarbonat



wird beschrieben durch das Löslichkeitsprodukt K'_{sp} in gegebenem Medium, das mit K°_{sp} bei unendlicher Verdünnung wie folgt in Beziehung steht::

$$K'_{\text{sp}} = [\text{Am}^{3+}] [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.3)$$

$$K^{\circ}_{\text{sp}} = K'_{\text{sp}} \gamma_{\text{Am}^{3+}} \gamma_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} (a_w)^x \quad (2.4)$$

Die Literaturdaten sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Die zum besseren Vergleich jeweils mitaufgeführten Werte bei $I = 0$ basieren auf Aktivitätskoeffizienten, die anhand des Pitzer-Modells berechnet wurden. Da der experimentell bestimmte Hydratwassergehalt der Hydroxocarbonate sehr niedrig ist ($x = 0 - 0.5$, Tab. 2.1), kann der Einfluß der Wasseraktivität in der Berechnung vernachlässigt werden.

Tabelle 2.3. Experimentell bestimmte Löslichkeitsprodukte von $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ bei 20 - 25°C (molare Skala) und die für $I = 0$ daraus berechneten Werte ^{a)}

I (mol/L) Medium	$\log K'_{\text{sp}}$	$\log K^{\circ}_{\text{sp}}$ ^{a)}	Ref.
0 H ₂ O, 25°C	- 23.1 ± 1.0 (cr) ^{b)}	- 23.1 ± 1.0	Merli, Fuger '96 (57)
0 H ₂ O, RT	- 22.5 ^{c)}	- 22.5	Felmy et al. '90 (43)
0.1 NaClO ₄ , 25°C	- 20.97 ± 0.17 (cr)	- 22.5 ± 0.2	Silva, Nitsche '84 (38)
0.1 NaClO ₄ , 25°C	- 21.03 ± 0.11	- 22.6 ± 0.1	Bernkopf '84 (45)
0.1 NaClO ₄ , 25°C	- 18.70 ± 0.12	- 20.2 ± 0.2	Runde, Meinrath, Kim '92 (50)
0.1 NaCl, 21°C	- 21.0 ± 0.3	- 22.6 ± 0.3	Giffaut '94 (55)

a) berechnet aus molalen K'_{sp} -Werten, mit Aktivitätskoeffizienten, die auf den Pitzer-Parametern in Appendices 1 - 4 basieren

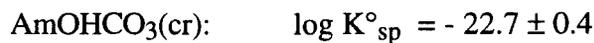
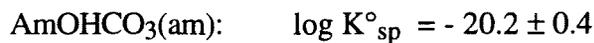
b) berechnet aus thermochemischen Daten

c) berechnet aus exp. Daten von Silva und Nitsche '84 (38)

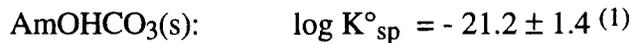
Das aus thermochemischen Daten berechnete Löslichkeitsprodukt von Merli und Fuger (57) sowie die aus Löslichkeitsexperimenten bestimmten Werte von Silva und Nitsche (38), Felmy et al. (43), Bernkopf (45) und Giffaut (55) zeigen eine gute Übereinstimmung, obwohl die beiden letzteren Autoren keine Festphasen-Untersuchungen durchführten, sondern nur aufgrund ihrer experimentellen Randbedingungen $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ als löslichkeitsbestimmender Bodenkörper annahmen. Das von Meinrath et al. (50) angegebene Löslichkeitsprodukt ist jedoch um mehr als zwei Größenordnungen höher, obwohl diese Autoren den Bodenkörper röntgenographisch identifizieren konnten. Diese Diskrepanz läßt sich nur mit einem niedrigeren Kristallinitätsgrad oder mit dem Vorhandensein von amorphen Anteilen erklären, was anhand der durchgeführten Pulver-Röntgenbeugungsaufnahmen nicht festgestellt werden kann.

Aus der Differenz der Lösungswärmen von amorphen und kristallinen Am(III)- und Ln(III)-Hydroxocarbonaten schätzten Merli und Fuger (57), daß für amorphes $\text{MOHCO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}(\text{am})$ eine um mindestens zwei Größenordnungen höhere Löslichkeit zu erwarten ist als für das entsprechende kristalline $\text{MOHCO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Diese Differenz stimmt überein mit dem Unterschied des von Meinrath et al. (50) untersuchten Bodenkörpers, der vermutlich amorphe, löslichkeitserhöhende Anteile enthält, gegenüber den Ergebnissen der anderer Autoren (Tab. 2.3). Anhand dieser Überlegungen lassen sich aus den Daten von Meinrath et al. (50) bzw. einem Mittelwert aus den anderen in Tabelle 2.3 gegen $I = 0$ extrapolierten Literaturdaten folgende $\log K^{\circ}_{\text{sp}}$ -Werte für amorphes und kristallines Americium(III)-Hydroxocarbonat

angeben:



Der von NEA-TDB empfohlene mittlere Wert:

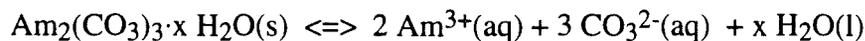


beschreibt weder die Löslichkeitsdaten von Meinrath et al. (50) noch diejenigen der anderen Autoren (38, 43, 45, 55).

2.3. Americium(III)-Carbonat $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$

Die Darstellung der Carbonat-Hydrate $\text{M}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ von dreiwertigen Lanthaniden und Americium(III) sowie ihre Charakterisierung anhand von röntgenographischen, spektroskopischen und thermischen Analysenmethoden wurde in der Literatur ausführlich beschrieben (34, 35, 48 - 50, 52, 57, 62 - 67). Die Anzahl der Hydratwasser-Moleküle der Ln(III)-Carbonate wurde anhand chemischer oder thermischer Analysen bestimmt. Die Angaben verschiedener Autoren variieren zwischen $x = 2$ und $x = 8$ (s. Tab. 2.1). Für das Am(III)-Carbonat ermittelten Keller und Fang (35) anhand thermischer Analysen den Hydratwassergehalt zu $x = 4$, während Weigel und ter Meer (34) aufgrund analoger Röntgenbeugungsmuster von $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ einen Hydratwassergehalt von $x = 2$ postulierten. Auch die Löslichkeit der Carbonate von Nd(III), Eu(III) (50, 66, 67, 70), und Am(III) (48 - 50, 52) wurde von zahlreichen Autoren untersucht.

Die experimentell bestimmten Löslichkeitsprodukte K'_{sp} für das Lösungsgleichgewicht von Americium(III)-Carbonat



sowie die daraus berechneten thermodynamischen Werte $\log K^\circ_{\text{sp}}$ bei unendlicher Verdünnung sind in Tabelle 2.4 zusammengefaßt.

$$K'_{\text{sp}} = [\text{Am}^{3+}]^2 [\text{CO}_3^{2-}]^3 \quad (2.5)$$

$$K^\circ_{\text{sp}} = K'_{\text{sp}} (\gamma_{\text{Am}^{3+}})^2 (\gamma_{\text{CO}_3^{2-}})^3 (a_w)^x \quad (2.6)$$

Tabelle 2.4. Experimentell bestimmte Löslichkeitsprodukte von $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ bei 20 - 25°C (molare Skala) und die für $I = 0$ daraus berechneten Werte ^{a)}

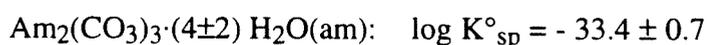
I (mol/L) Medium	$\log K'_{\text{sp}}$	$\log K^{\circ}_{\text{sp}}$ ^{a)}	Ref.
0.1 NaClO ₄ , 25°C	- 29.80 ± 0.10	- 33.1 ± 0.1	Meinrath, Kim '91 (49)
0.1 NaClO ₄ , 25°C	- 29.45 ± 0.18	- 32.7 ± 0.2	Runde, Meinrath, Kim '92 (50)
3.0 NaClO ₄ , 20°C	- 30.16 ± 0.3	- 33.9 ± 0.4 (- 35.1) ^{b)}	Robouch '89 (52)
0.1 NaCl, 21°C	(- 34.2 ± 0.3) ^{c)}		Giffaut, Vitorge '93 (54)
4.0 NaCl, 21°C	(- 30.4 ± 0.4) ^{c)}		Giffaut, Vitorge '93 (54)

a) berechnet aus molalen K'_{sp} -Werten, mit Aktivitätskoeffizienten, die auf den Pitzer-Parametern in Appendices 1 - 4 basieren

b) berechnet mit SIT-Parametern der NEA-TDB (1)

c) Der Bodenkörper wurde nicht identifiziert und die Ergebnisse wurden später von Giffaut (55) uminterpretiert mit $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ als wahrscheinlicherem Bodenkörper.

Meinrath et al. (48 - 50) erhielten amorphe Bodenkörper, die keine charakteristischen Röntgenbeugungslinien zeigten. Sie konnten das Vorliegen von $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ anhand der Abhängigkeit der Löslichkeit von pH, Carbonatkonzentration und CO_2 -Partialdruck nachweisen. Im Gegensatz dazu berichtete Robouch (52) Röntgenbeugungsmuster, die denen der analogen Ln(III)-Carbonaten entsprachen. Es ist jedoch unklar, ob die von Robouch beschriebenen Löslichkeiten von amorphen Anteilen oder z.T. von anderen Festphasen bestimmt wurden (1, 55). Das von der NEA empfohlene thermodynamische Löslichkeitsprodukt $\log K^{\circ}_{\text{sp}} = - 33.4 \pm 2.2$ (1) entspricht einem mittleren Wert zwischen den in Tabelle 2.4 gegen $I = 0$ extrapolierten Daten von Meinrath et al. (48 - 50) und Robouch (52).

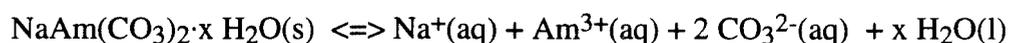


Die NEA-TDB berechnete aus Robouch's Daten in 3 M NaClO₄ einen deutlich niedrigeren Wert für $I = 0$ ($\log K^{\circ}_{\text{sp}} = - 35.1$). Die benutzten SIT-Parameter führen - speziell im Fall höher konzentrierter NaClO₄-Lösungen - zu Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$, die deutlich abweichen von denen, die sich bei Verwendung der Pitzer-Parameter in Appendix 3 ergeben. Auf diese Diskrepanzen wurde bereits an anderer Stelle hingewiesen (32). Auf der anderen Seite sind die von uns benutzten Pitzer-Parametern in Appendix 4 nur bei niedrigen NaClO₄-Konzentrationen geeignet zur Berechnung von $\gamma_{\text{Am}^{3+}}$, da sie keinen vollständigen Parametersatz für das ternäre System $\text{Am}(\text{ClO}_4)_3$ -NaClO₄ enthalten.

2.4. Natrium-Americium-Doppelcarbonat $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$

Die Darstellung und Charakterisierung der Doppelcarbonate $\text{NaM}(\text{CO}_3)_2(\text{s}) \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ wurde sowohl für trivalente Lanthaniden (48, 51, 60, 61) als auch für Americium(III) (35, 48, 51, 52) beschrieben. Sie besitzen analoge Kristallstrukturen, was anhand vergleichbarer Röntgenbeugungsmuster nachgewiesen wurde. Die Anzahl der Hydratwasser-Moleküle der Ln(III)-Doppelcarbonate wurde anhand chemischer oder thermischer Analysen bestimmt und mit $x = 6$ (60, 61) bzw. $x = 5$ (48, 51) angegeben. Keller und Fang (35) ermittelten für das Natrium-Americium-Doppelcarbonat einen Hydratwassergehalt von $x = 4$.

Das Gleichgewicht für die Auflösung des Natrium-Americium-Doppelcarbonats



wird beschrieben durch das Löslichkeitsprodukt K'_{sp} in gegebenem Medium, bzw. durch den thermodynamischen Wert K°_{sp} bei $I = 0$:

$$K'_{\text{sp}} = [\text{Na}^+] [\text{Am}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^2 \quad (2.7)$$

$$K^\circ_{\text{sp}} = K'_{\text{sp}} \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Am}^{3+}} (\gamma_{\text{CO}_3^{2-}})^2 (a_w)^x \quad (2.8)$$

Für das Löslichkeitsprodukt von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ wird in der NEA-Datenkompilation (1) lediglich ein unveröffentlichter Wert von Kim zitiert, der aus ebenfalls unveröffentlichten experimentellen Daten von Vitorge bei $I = 0.1 \text{ M}$ berechnet wurde, und daher keine Berücksichtigung fand. Meinrath (48) und Runde (51) synthetisierten gezielt das Natrium-Americium-Doppelcarbonat, identifizierten es anhand von Röntgenbeugungsaufnahmen und thermischer Analysen und führten unter einer Atmosphäre von 1 % CO_2 in Argon Löslichkeitsexperimente in 5 M NaCl durch. Im Bereich niedriger Carbonatkonzentrationen stimmen die Ergebnisse der beiden Autoren gut miteinander überein. Über den Grad der Kristallinität des Bodenkörpers ist jedoch keine definitive Aussage möglich. Aus den Arbeiten geht nicht hervor, ob es sich um eine amorphe, eine kristalline oder eine kristalline Festphase mit amorphen Anteilen handelt. Runde (51) berechnete für das Löslichkeitsprodukt in 5 M NaCl einen Wert von $\log K'_{\text{sp}} = -16.5 \pm 0.3$. Für $I = 0$ ergibt sich daraus folgender Wert:

$$\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot (5 \pm 1) \text{H}_2\text{O}(\text{s}): \quad \log K^\circ_{\text{sp}} = -21.0 \pm 0.4$$

Für $\text{Na}_3\text{Am}(\text{CO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ sind keine Löslichkeiten und keine thermodynamische Daten bekannt. Seine Darstellung erfolgte in konzentrierter 1.5 M Na_2CO_3 -Lösung und der Hydratwassergehalt wurde zu $x = 3$ bestimmt (35).

Tabelle 2.5. Experimentell bestimmte Löslichkeitsprodukte von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ bei 20 - 25°C (molare Skala) und die für $I = 0$ daraus berechneten Werte ^{a)}

I (mol/L)	Medium	$\log K'_{\text{sp}}$	$\log K^{\circ}_{\text{sp}}$ ^{a)}	Ref.
0.1	?	(- 18.32) ^{b)}	(- 20.3)	Vitorge '84, Kim '85 (zitiert in Ref.(1))
5.0	NaCl, 22°C	- 16.5 ± 0.3	- 21.0 ± 0.4	Runde '93 ⁽⁵¹⁾

a) berechnet aus molalen K'_{sp} -Werten, mit Aktivitätskoeffizienten, die auf den Pitzer-Parametern in Appendices 1 - 4 basieren

b) weder die exp. Daten noch der daraus berechnete K'_{sp} -Werte sind öffentlich zugänglich

2.5. Stabilitätsbereiche der festen Hydroxide und Carbonate von Am(III)

Die Berechnung der Stabilitätsbereiche der bekannten Americium(III)-Festphasen im System Na-OH-HCO₃-CO₃-Cl-H₂O dient der Vorhersage des unter gegebenen Randbedingungen zu erwartenden Bodenkörpers. Eine solche Vorhersage ist jedoch mit einer gewissen Unsicherheit verbunden, da die Ausfällung einer thermodynamisch stabilen Phase unter Umständen verzögert oder verhindert werden kann. In der Literatur sind zahlreiche Beispiele bekannt, in denen eine metastabile feste Phase als löslichkeitsbestimmender Bodenkörper vorliegt.

Die thermodynamischen Löslichkeitsprodukte der in Kap. 2.1 - 2.4 diskutierten hydroxidischen und carbonathaltigen Americium(III)-Festphasen sind in Tabelle 2.6 zusammengefaßt und den von der NEA-TDB ⁽¹⁾ empfohlenen Werten gegenübergestellt. In diesem Zusammenhang muß auf zwei signifikante Unterschiede hingewiesen werden:

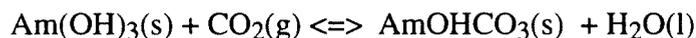
1. Im Falle von Americium(III)-Hydroxocarbonat und Americium(III)-Carbonat differenziert die NEA-TDB ⁽¹⁾ nicht zwischen amorphen und kristallinen Phasen, sondern empfiehlt Mittelwerte, die konsequenterweise mit großen Fehlerintervallen angegeben werden. Aus den Arbeiten von Meinrath und Runde ^(48 - 50) geht jedoch hervor, daß die ermittelten Löslichkeitsprodukte amorphen Festphasen $\text{AmOHCO}_3(\text{am})$ und $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$ zugeordnet werden müssen, während Silva und Nitsche ⁽³⁸⁾, Felmy et al. ⁽⁴³⁾ und Merli und Fuger ⁽⁵⁷⁾ Untersuchungen mit kristallinem $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ durchführten.
2. Für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ werden in der Kompilation der NEA ⁽¹⁾ keine thermodynamischen Daten angegeben. Im vorliegenden Bericht wird diese Festphase hingegen in die Betrachtungen miteinbezogen.

Tabelle 2.6. Thermodynamische Löslichkeitsprodukte der Am(III)-Hydroxide und - Carbonate bei 25°C

NEA-TDB (1)		diese Arbeit	
Salz	log K° _{sp}	Salz	log K° _{sp}
Am(OH) ₃ (am)	- 25.0 ± 0.6	Am(OH) ₃ ·H ₂ O(am)	- 25.0 ± 0.6 a)
Am(OH) ₃ (cr)	- 26.8 ± 0.6	Am(OH) ₃ (cr)	- 26.8 ± 0.6 a)
AmOHCO ₃ (s)	- 21.2 ± 1.4	AmOHCO ₃ ·0.5 H ₂ O(am)	- 20.2 ± 0.4
		AmOHCO ₃ ·0.5 H ₂ O(cr)	- 22.7 ± 0.4
Am ₂ (CO ₃) ₃ (s)	- 33.4 ± 2.2	Am ₂ (CO ₃) ₃ ·x H ₂ O(am) (x = 4 ± 2)	- 33.4 ± 0.7
NaAm(CO ₃) ₂ (s)	-	NaAm(CO ₃) ₂ ·x H ₂ O(s) (x = 5 ± 1)	- 21.0 ± 0.4

a) übernommen von der NEA-TDB

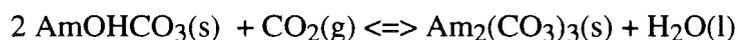
Die Umwandlung von Am(III)-Hydroxid (AH) in Am(III)-Hydroxocarbonat (AHC) läßt sich, unter Vernachlässigung der Kristallwassergehalte, wie folgt formulieren:



mit

$$\begin{aligned} \log K^\circ &= -\log p\text{CO}_2 + \log a_w & (2.9) \\ &= \{ \Delta_f G^\circ(\text{AHC}(\text{s})) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f G^\circ(\text{AH}(\text{s})) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) \} / (-RT \ln 10) \end{aligned}$$

Die molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^\circ$ sind im Anhang (Appendix 5) zusammengefaßt. Analog gilt für die Umwandlung von Am(III)-Hydroxocarbonat (AHC) in Am(III)-Carbonat (AC):



mit

$$\begin{aligned} \log K^\circ &= -\log p\text{CO}_2 + \log a_w & (2.10) \\ &= \{ \Delta_f G^\circ(\text{AC}(\text{s})) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \Delta_f G^\circ(\text{AHC}(\text{s})) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) \} / (-RT \ln 10) \end{aligned}$$

Das Stabilitätskriterium für diese Festphasen hängt demzufolge nur vom CO₂-Gleichgewichtspartialdruck und der Wasseraktivität ab. Die anhand Gl. 2.9 bzw. 2.10 berechneten Kriterien

für die Umwandlung zwischen den festen Hydroxiden, Hydroxocarbonaten und Carbonaten von Americium(III) sind in Tabelle 2.7 zusammengefaßt. (Diese für $I = 0$ berechneten $\log p\text{CO}_2$ -Werte ändern sich relativ wenig für Lösungen bei $I \leq 1$ m, wenn die Wasseraktivität und die Hydratwassergehalte der Festphasen berücksichtigt werden.)

Tabelle 2.7. CO_2 -Gleichgewichtspartialdrucke für die Umwandlung zwischen den festen Hydroxiden, Hydroxocarbonaten und Carbonaten von Am(III), Nd(III) und Eu(III) bei 25°C (berechnet nach Gl. 2.9 bzw. 2.10)

$\text{M}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{MOHCO}_3(\text{s})$	$\log p\text{CO}_2$	Ref.
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr}) / \text{AmOHCO}_3(\text{cr})$	$- 5.7 \pm 0.7$	diese Arbeit
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr}) / \text{AmOHCO}_3(\text{am})$	$- 3.2 \pm 0.7$	diese Arbeit
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr}) / \text{AmOHCO}_3(\text{s})$	$- 4.2 \pm 1.5$	NEA (1)
$\text{M}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{MOHCO}_3(\text{s})$	$\log p\text{CO}_2$	Ref.
$\text{AmOHCO}_3(\text{am}) / \text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$	$- 2.8 \pm 1.0$	diese Arbeit
$\text{AmOHCO}_3(\text{cr}) / \text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$	$+ 2.2 \pm 1.0$	diese Arbeit
$\text{AmOHCO}_3(\text{s}) / \text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$	$- 0.8 \pm 3.6$	NEA (1)
$\text{AmOHCO}_3(\text{am}) / \text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$	$- 2.3 \pm 0.4$	Runde, Meinrath, Kim (50)
$\text{NdOHCO}_3(\text{cr}) / \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$	$- 1.5 \pm 0.6$	Runde, Meinrath, Kim (50)
$\text{EuOHCO}_3(\text{cr}) / \text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$	$- 1.5 \pm 0.3$	Runde, Meinrath, Kim (50)

Die von der NEA (1) angegebenen Stabilitätskriterien, insbesondere für das Gleichgewicht zwischen $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ und $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ ($\log p\text{CO}_2 = - 0.8 \pm 3.6$) ermöglichen wegen der großen Fehlerintervalle praktisch keine Vorhersagen. Die Ursache dafür liegt weniger in der Zuverlässigkeit der verfügbaren Daten, sondern vielmehr in der bereits erwähnten Mittelwertbildung für die thermodynamischen Löslichkeitsprodukte amorpher und kristalliner Phasen. Die mit den $\log K^\circ_{\text{sp}}$ -Werten aus Tab. 2.6 berechneten Stabilitätskriterien weisen eine wesentlich geringere Unsicherheit auf. Aus den von Meinrath, Runde und Kim (50) bestimmten Löslichkeitsprodukten für kristalline Hydroxocarbonate und Carbonate von Nd(III) und Eu(III) erhält man ähnliche Stabilitätskriterien wie für die Umwandlung zwischen $\text{AmOHCO}_3(\text{am})$ und $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$. Zum Vergleich sind sie ebenfalls in Tabelle 2.7 aufgeführt. Dementsprechend fanden diese Autoren $\text{M}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ als Bodenkörper im Bereich $p\text{CO}_2 > 0.01$ atm. Im Gegensatz dazu beobachtete jedoch Carroll (69) auch unter CO_2 -Partialdrucken von 0.1 und 1 atm die Umwandlung von $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ in $\text{NdOHCO}_3(\text{cr})$. Quantitative Analogieschlüsse

auf die Verhältnisse bei Am(III) sollten ohnehin vermieden werden, da sich die Löslichkeitsprodukte der analogen Nd(III)- und Eu(III)-Festphasen nicht ohne weiteres mit denen der entsprechenden Am(III)-Salze vergleichen lassen (s. Appendix 6). Zum einen können, wie bereits in Kap. 1.1 erwähnt, kleine Unterschiede in den Ionenradien große Auswirkungen auf das Löslichkeitsprodukt isostruktureller Salze bewirken, zum anderen können Radiolyseeffekten den Kristallinitätsgrad der Am(III)-Festphasen merklich erniedrigen.

Abbildung 2.2 zeigt die mit den Löslichkeitsprodukten aus Tab. 2.6 berechneten Stabilitätsbereiche von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$, $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$, $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ und $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ in 0.1 m NaCl bzw. 0.1 m NaClO_4 . Die Gleichgewichtsbeziehung zwischen den Konzentrationen von H^+ bzw. OH^- und CO_3^{2-} sind für verschiedene CO_2 -Partialdrucke als gestrichelte Linien dargestellt.

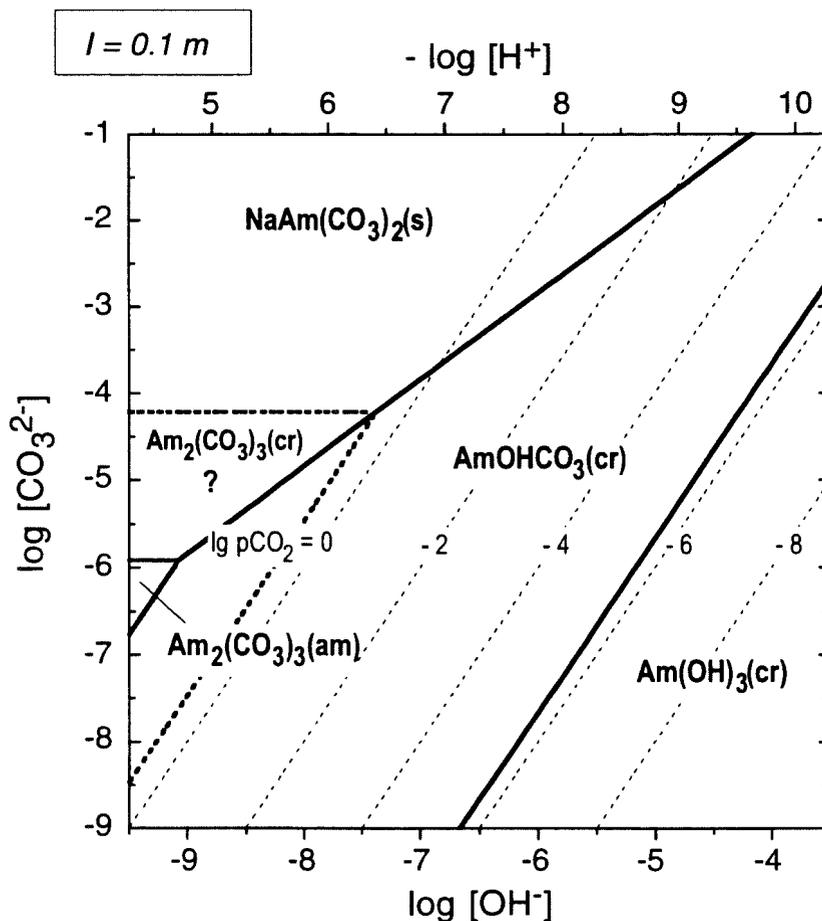
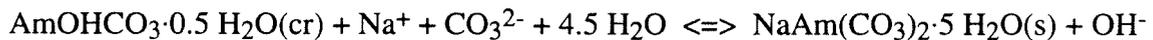


Abb. 2.2. Stabilitätsbereiche der Am(III)-Festphasen bei $I = 0.1 \text{ m}$ und 25°C , berechnet mit den thermodynamischen Modellparametern der vorliegenden Arbeit (Löslichkeitsprodukte aus Tab. 2.6 und Pitzer-Parameter aus Appendices 1 - 4). Der gestrichelt eingezeichnete Stabilitätsbereich für $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$ basiert auf dem Wert $\log K_{\text{sp}}^\circ(\text{AC}) = -35.1$, abgeleitet aus Robouch's experimentellen Daten in 3.5 m NaClO_4 ⁽⁵²⁾ mit SIT-Parameter der NEA-TDB ⁽¹⁾.

Man erkennt, daß $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$ praktisch über den gesamten Bereich nur als metastabiler Bodenkörper vorliegen kann, auch wenn man das mit den SIT-Parametern der NEA-TDB (1) aus den experimentellen Daten von Robouch (52) in 3.5 m NaClO_4 abgeleitete Löslichkeitsprodukt $\log K^\circ_{\text{sp}}(\text{AC}) = -35.1$ zugrunde legt. (Dieser Wert würde einem stabileren, kristallineren $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ entsprechen, was in Einklang damit steht, daß Robouch seinen Bodenkörper röntgenographisch identifizieren konnte.) Die Stabilitätsgrenze zwischen dieser, in Abb. 2.2 als $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$ bezeichneten Phase und $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ liegt jedoch immer noch bei $\log p\text{CO}_2 = +0.5 \pm 1$. Aus Abb. 2.2 geht ferner hervor, daß $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ selbst bei der niedrigen Na^+ -Konzentration von 0.1 m und relativ niedrigen CO_3^{2-} -Konzentrationen thermodynamisch begünstigt ist gegenüber $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$. Rao et al. (71) berichteten vergleichbare Ergebnisse für das System $\text{Nd}(\text{III})\text{-Na-HCO}_3\text{-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Lediglich $\text{NdOHCO}_3(\text{cr})$ und $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ wurden als löslichkeitsbestimmende Festphasen beobachtet.

Abbildung 2.3 zeigt den Einfluß der Ionenstärke anhand eines Vergleiches der Stabilitätsbereiche in 0.1 und 5.6 m NaCl . Die Stabilitätsbereiche der $\text{Am}(\text{III})$ -Festphasen erfahren nur eine relativ geringe Verschiebung. Für die Umwandlung von kristallinem $\text{Am}(\text{III})$ -Hydroxocarbonat (AHC) in Natrium-Americium-Doppelcarbonat (NAC)



erscheint diese Beobachtung etwas überraschend, da die Na^+ -Ionen direkt im Gleichgewicht involviert sind. Für die Stabilitätslinie gilt folgende Bedingung:

$$\begin{aligned} [\text{Am}^{3+}] &= K^\circ_{\text{sp}}(\text{AHC}) / [\text{OH}^-] [\text{CO}_3^{2-}] \gamma_{\text{Am}^{3+}} \gamma_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} (a_w)^{0.5} \\ &= K^\circ_{\text{sp}}(\text{NAC}) / [\text{Na}^+] [\text{CO}_3^{2-}]^2 \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Am}^{3+}} (\gamma_{\text{CO}_3^{2-}})^2 (a_w)^5 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Mit $\log K^\circ_{\text{sp}}(\text{AHC}) = -22.7 \pm 0.4$ und $\log K^\circ_{\text{sp}}(\text{NAC}) = -21.0 \pm 0.4$ erhält man

$$\begin{aligned} \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]} &= (1.7 \pm 0.6) + \log \frac{\gamma_{\text{OH}^-}}{[\text{Na}^+] \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} (a_w)^{4.5}} \quad (2.12) \\ &= \begin{array}{ll} 3.9 \pm 0.6 \text{ in } 0.01 \text{ m NaCl} & 2.8 \pm 0.6 \text{ in } 1.0 \text{ m NaCl,} \\ 3.2 \pm 0.6 \text{ in } 0.1 \text{ m NaCl} & 2.7 \pm 0.6 \text{ in } 2.0 \text{ m NaCl,} \\ 2.8 \pm 0.6 \text{ in } 0.5 \text{ m NaCl} & 2.8 \pm 0.6 \text{ in } 5.6 \text{ m NaCl} \end{array} \end{aligned}$$

Mit steigender NaCl -Konzentration nehmen sowohl die Wasseraktivität als auch der Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ stark ab (Appendix 7). Diese gegenläufige Effekte bewirken, daß der Quotient in Gl. (2.12) und damit die Stabilitätslinie zwischen $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ und $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ bei NaCl -Konzentrationen > 0.1 mol/kg nahezu konstant bleibt.

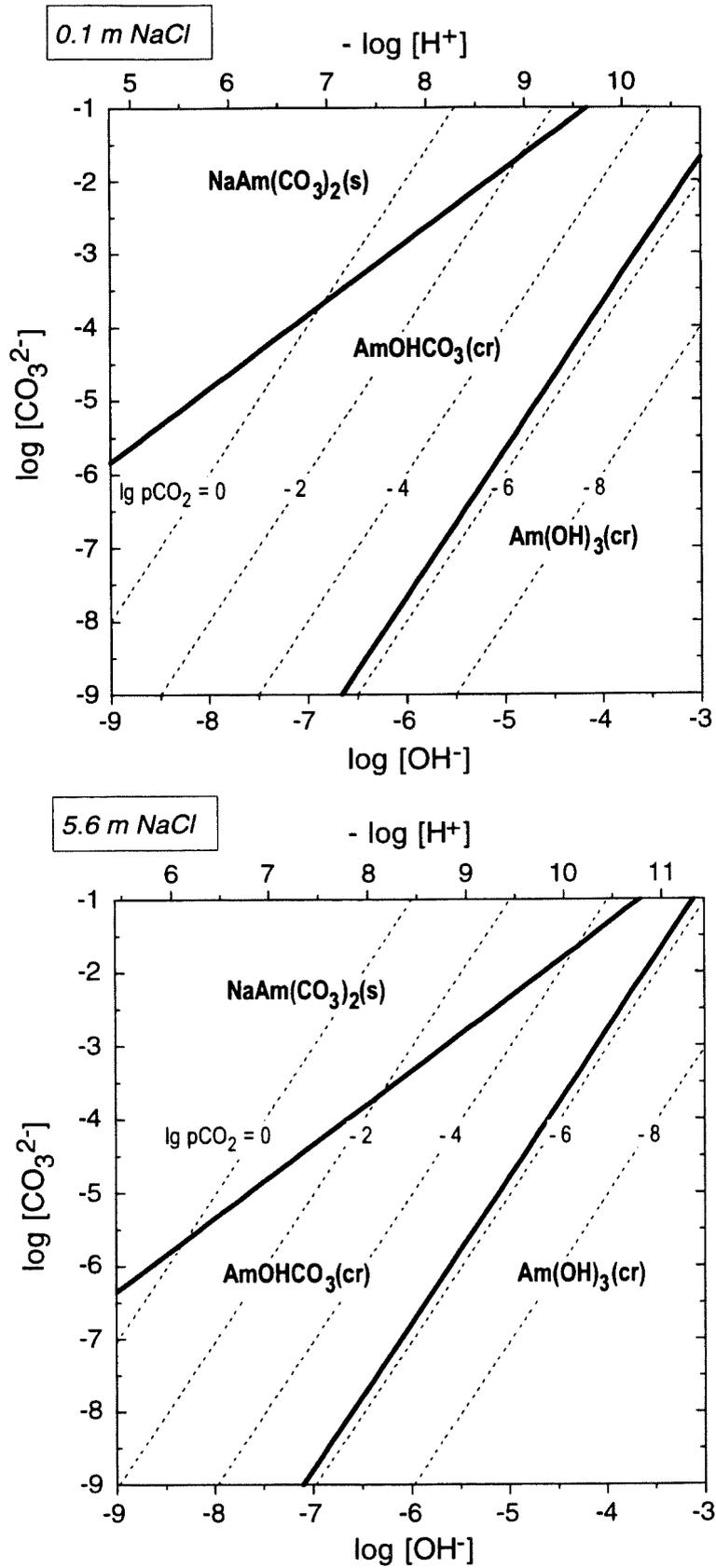


Abb. 2.3. Stabilitätsbereiche der Am(III)-Festphasen in 0.1 und 5.6 m NaCl bei 25°C, berechnet mit den thermodynamischen Modellparametern der vorliegenden Arbeit (Löslichkeitsprodukte aus Tab. 2.6 und Pitzer-Parameter aus Appendices 1 - 4).

2.6. Zusammenfassung der Erkenntnisse über die Löslichkeitsbestimmenden Am(III)-Festphasen im System Na-OH-HCO₃-CO₃-Cl-H₂O bei 25°C

In carbonathaltigen NaCl-Lösungen sind AmOHCO₃(cr) oder NaAm(CO₃)₂(s) als thermodynamisch stabile Festphasen zu erwarten. Die Ausfällung von Am₂(CO₃)₃(s), die unter höheren CO₂-Partialdrücken (0.01 - 1 atm) von einigen Autoren (48 - 50, 52) beobachtet wurde, scheint kinetisch begünstigt zu sein. Am₂(CO₃)₃(s) stellt jedoch über den gesamten Bereich der relevanten Randbedingungen eine metastabile Phase dar, die sich in AmOHCO₃(cr) oder NaAm(CO₃)₂(s) umwandeln sollte.

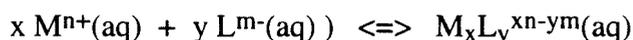
In Lösungen mit niedrigem Salzgehalt ($I \leq 0.1$ mol/L) oder bei höheren Ionenstärken und CO₂-Partialdrücken im Bereich 10^{-5} - 10^{-3} atm ist AmOHCO₃(cr) die thermodynamisch stabile Am(III)-Festphase. Sein Löslichkeitsprodukt wurde von verschiedenen Autoren (38, 43, 45, 55, 57) in guter Übereinstimmung beschrieben (s. Tab. 2.3). Bei NaCl-Konzentrationen oberhalb 0.5 mol/L und $p\text{CO}_2 > 10^{-2}$ atm wird mit zunehmender Carbonatkonzentration die Bildung von NaAm(CO₃)₂(s) begünstigt.

In carbonatfreien Lösungen oder in alkalischen Lösungen mit einem Carbonatgehalt entsprechend einem CO₂-Gleichgewichtspartialdruck $< 10^{-6}$ atm, z.B. in Zementlaugen oder stark Mg-haltigen Salzlösungen, ist mit einem gealterten, mehr oder wenig gut kristallisiertem Hydroxid Am(OH)₃(cr) als Löslichkeitsbestimmende Festphase zu rechnen.

3. Chemie der aquatischen Spezies trivalenter Actiniden und thermodynamische Modellierung der Gleichgewichtsreaktionen in Salzlösungen

Die Komplexierungsreaktionen des An^{3+} -Ions mit anionischen Bestandteilen von Salzlösungen bewirken zum einen eine Erhöhung der Löslichkeit, zum anderen bestimmen sie die Ladung der gelösten $An(III)$ -Spezies und somit die Migrations- und Sorptionseigenschaften an Mineralphasen. In gesättigten salinen Lösungen der ozeanischen Salze ($Na-K-Mg-Ca-Cl-SO_4$), d.h. in aquatischen Systemen im Nahfeld eines Endlagers in unterirdischen Salzstöcken, sind hohe Chloridkonzentrationen zu erwarten. Daher ist zunächst die Kenntnis der Wechselwirkung bzw. Komplexierung mit Chlorid von Bedeutung. Darüber hinaus wird die Speziation in natürlichen aquatischen Systemen, d.h. die chemische Form des gelösten $An(III)$, stets durch die Gleichgewichtsreaktionen mit H_2O bzw. OH^- (Hydrolysereaktionen) und Carbonationen geprägt. Auch Sulfat, Phosphat, Fluorid und Silicat müssen als potentielle Komplexbildner in Betracht gezogen werden. In weniger salinen Systemen, z.B. Grundwässern im Endlager-Fernbereich, können zusätzlich Komplexierungsreaktionen mit organischen Bestandteilen wie Humin- oder Fulvinsäuren auftreten. Letztere werden jedoch im vorliegenden Bericht nicht diskutiert.

Ganz allgemein lassen sich Komplexierungsreaktionen zwischen einem Metallion M^{n+} und einem Liganden L^{m-}



beschreiben durch die Komplexbildungskonstanten β' in gegebenem Medium bzw. β° bei unendlicher Verdünnung und die Aktivitätskoeffizienten γ_i der gelösten Spezies:

$$\beta'_{xy} = \frac{[M_x L_y^{xn-ym}]}{[M^{n+}]^x [L^{m-}]^y} \quad (3.1)$$

$$\beta^\circ_{xy} = \beta'_{xyz} \frac{\gamma_{M_x L_y}}{(\gamma_M)^x (\gamma_L)^y} \quad (3.2)$$

Die Bildungskonstanten der theoretisch denkbaren monomeren und oligomeren Hydrolyse- und Carbonatspezies $An_x(OH)_y(CO_3)_z^{3x-y-2z} = (xyz)$ sind folgendermaßen definiert:

$$\beta'_{xyz} = \frac{[An_x(OH)_y(CO_3)_z^{3x-y-2z}]}{[An^{3+}]^x [OH^-]^y [CO_3^{2-}]^z} = \beta^\circ_{xyz} \frac{(\gamma_{An^{3+}})^x (\gamma_{OH^-})^y (\gamma_{CO_3^{2-}})^z}{\gamma_{(xyz)}} \quad (3.3)$$

Ein umfassendes Modell zur Beschreibung der aquatischen Chemie trivalenter Actiniden erfordert folgende Bestandteile:

1.) Ein chemische Speziationsmodell zur Beantwortung der Frage, in welcher chemischen Form das Radionuklid unter gegebenen Randbedingungen vorliegt.

2.) Ein thermodynamischen Modell zur Quantifizierung der Gleichgewichte. Dies beinhaltet zum einen thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten bei unendlicher Verdünnung, bzw. die molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^\circ$ der gelösten Spezies, zum andern Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten der involvierten Spezies in realen aquatischen Systemen anhand des Pitzer-Modells. Bei der Bestimmung von Pitzer-Parametern für komplexe An(III)-Spezies (kationische, anionische und neutrale Komplexe $An_x L_y^{3x-my}$) aus experimentellen $\log \beta'$ -Daten können bzw. müssen eine Reihe von Vereinfachungen getroffen werden:

a) Wechselwirkungen zwischen verschiedenen An(III)-Spezies können vernachlässigt werden, da sie jeweils in Spurenkonzentrationen vorliegen. Das gleiche gilt für Wechselwirkungen der An(III)-Spezies mit den Ionen H^+ , OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} in konzentrierten Salzlösungen, solange die Konzentration dieser Ionen 0.1 mol/kg nicht übersteigt.

b) Für die Ermittlung binärer Wechselwirkungsparameter für komplexe An(III)-Spezies stehen in der Regel nur experimentellen Daten in ternären Mischungen An(III)-Na-Cl zur Verfügung. Einige Wechselwirkungen können daher nicht separiert werden, so daß nur die Summe der unbekanntem Wechselwirkungsparameter bestimmt wird. Daher wird jeweils einer der folgenden Parameter fixiert, z.B. gleich 0 gesetzt:

$$\beta^{(0)}_{AnL_y^{n+}/Cl^-} \text{ oder } \theta_{AnL_y^{n+}/Na^+} \text{ bzw. } \beta^{(0)}_{AnL_y^{n-}/Na^+} \text{ oder } \theta_{AnL_y^{n-}/Cl^-}$$

$$C^\phi_{AnL_y^{n+}/Cl^-} \text{ oder } \psi_{AnL_y^{n+}/Na^+/Cl^-} \text{ bzw. } C^\phi_{AnL_y^{n-}/Na^+} \text{ oder } \psi_{AnL_y^{n-}/Na^+/Cl^-}$$

$$\lambda_{AnL_y^0/Na^+} \text{ oder } \lambda_{AnL_y^0/Cl^-}$$

c) Die Gleichgewichtskonstante $\log \beta^\circ$ bei $I = 0$ muß in der Regel simultan mitgefittet werden, sie beeinflußt jedoch stark den simultan zu bestimmenden Wechselwirkungsparameter $\beta^{(1)}$. Der Mangel an experimentellen Daten bei niedriger Ionenstärke und ihre relativ große Unsicherheit erfordert in einigen Fällen die Abschätzung und Fixierung von $\log \beta^\circ$ oder $\beta^{(1)}$.

3.1. Thermodynamische Parameter für die $An^{3+}(aq)$ -Ionen

Die molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien der An^{3+} -Aquoionen wurden von Fuger und Oetting⁽⁸⁰⁾ aus thermochemischen Daten berechnet zu $\Delta_f G^\circ(An^{3+}(aq)) = - 517.1 \pm 3.3$, $- 578.6 \pm 3.3$, $- 599.1 \pm 3.8$ und $- 595.8 \pm 6.3$ kJ/mol für Np^{3+} , Pu^{3+} , Am^{3+} bzw. Cm^{3+} . Die NEA-TDB⁽¹⁾ empfiehlt einen Wert von $\Delta_f G^\circ(An^{3+}(aq)) = - 598.698 \pm 4.8$ kJ/mol.

Wie bereits erwähnt, sind die Spurenaktivitätskoeffizienten für Ionen gleicher Ladung und Symmetrie sowie vergleichbarer Ionenradien praktisch identisch. Die Pitzer-Parameter für das Nd^{3+} -Aquoion, die nur wenig differieren von den entsprechenden Parametern anderer Ln^{3+} -Ionen⁽⁵⁾, lassen sich daher übertragen zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten für die An^{3+} -Ionen von Neptunium, Plutonium, Americium und Curium^(11, 14, 42, 43). Die bekannten Pitzer-Parameter für Nd^{3+} sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Die binären, auf isopiesticen Messungen von Spedding, Rard et al.^(29, 30) basierenden Wechselwirkungsparameter für $NdCl_3$ und $Nd(ClO_4)_3$ stammen von Pitzer⁽⁵⁾, die Mischungsparameter in den Systemen $NdCl_3$ -NaCl und $NdCl_3$ -CaCl₂ wurden von Könnecke et al.⁽¹⁴⁾ bestimmt aus bekannten Löslichkeiten in diesen ternären Systemen. Mit Hilfe dieser Parameter können die Spurenaktivitätskoeffizienten von An^{3+} -Ionen als Funktion der NaCl-Konzentration berechnet werden. Im Falle von $NaClO_4$ -Lösungen, für die zahlreiche experimentelle Daten (Komplexbildungskonstanten, Löslichkeitsprodukte) vorliegen, ist die Anwendung der Pitzer-Gleichungen auf niedrige Ionenstärken beschränkt, bei denen der Mischungsparameter $\Psi_{An^{3+}/Na^+/ClO_4^-}$ keine Rolle spielt.

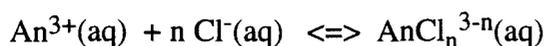
Tabelle 3.1. Pitzer-Parameter für Nd^{3+} bei 25°C

Binäre Parameter					
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ	Ref.
Nd^{3+}	Cl^-	0.5856	5.60	- 0.0190	Pitzer ⁽⁵⁾
Nd^{3+}	ClO_4^-	0.754	6.533	0.0075	Pitzer ⁽⁵⁾
Mischungsparameter a)					
c	c'	a	$\theta_{cc'}$	$\Psi_{cc'a}$	
Nd^{3+}	Na^+	Cl^-	0.10 a)	0 a)	Könnecke et al. ⁽¹⁴⁾
Nd^{3+}	Ca^{2+}	Cl^-	0.20 a)	0 a)	Könnecke et al. ⁽¹⁴⁾

a) berechnet unter Berücksichtigung der Bildung von Chlorokomplexen bei hohen Chloridkonzentrationen (s. Kap. 3.2)

3.2. Chloridkomplexierung

Für die aquatische Chemie von trivalenten Actiniden in konzentrierter NaCl-Lösung stellt sich zunächst die Frage nach der Wechselwirkung der An^{3+} -Ionen mit Chlorid, da dieser potentielle Komplexbildner im Endlager-Nahfeld in sehr hoher Konzentration vorliegt. Die Kompilationen der NEA (1) und der IAEA (2) beinhalten zahlreiche Literaturdaten zu den Komplexbildungsgleichgewichten



mit

$$\beta'_n = [AnCl_n^{3-n}] / [An^{3+}] [Cl^{-}]^n \quad (3.4)$$

und

$$\beta^\circ_n = \beta'_n \gamma_{AnCl_n^{3-n}} / \gamma_{An^{3+}} (\gamma_{Cl^{-}})^n \quad (3.5)$$

Die meisten experimentellen Daten beruhen auf indirekten Untersuchungsmethoden wie Ionenaustausch oder Flüssig-flüssig-Extraktion (thermodynamische Phasengleichgewichte) und stimmen bei der jeweiligen Ionenstärke, unabhängig vom Medium, weitgehend miteinander überein. Tabelle 3.2 zeigt auf diesen Daten basierende, von der IAEA (2) empfohlene Bildungskonstanten von $AnCl^{2+}$ und $AnCl_2^+$ bei einigen ausgewählten Ionenstärken sowie die gegen $I = 0$ extrapolierten thermodynamischen Konstanten.

Spektroskopische Untersuchungen von Barbanel und Mikhailova (73) mit Am(III), von Shiloh und Marcus (74, 75) mit Am(III), Np(III) und Pu(III) in konzentrierten HCl- und LiCl-Lösungen sowie von Fanghänel et al. (12) mit Cm(III) in konzentrierten $CaCl_2$ -Lösungen führten jedoch zu um Größemordnungen niedrigeren Bildungskonstanten (Tab. 3.2). Eine Reihe von in den Kompilationen der NEA (1) und IAEA (2) zitierten Phasengleichgewichts-Experimenten wurden in guter Übereinstimmung mit einem Wert von $\beta'_1 \approx 1$ (bei $I = 1$) interpretiert. Demzufolge sollten in einer 1 molaren Chloridlösung etwa 50% des gelösten An(III) als Monochlorokomplex vorliegen. In den TRLFS-Untersuchungen von Fanghänel et al. (12) konnte jedoch selbst bei Chloridkonzentration von 4 mol/L kein meßbarer Anteil des Komplexes $CmCl^{2+}$ festgestellt werden. Giffaut (55) beobachtete in 3 M NaCl und $NaClO_4$ -Lösungen identische Absorptionsspektren von Americium(III).

Die Ursache für diese Diskrepanzen liegt darin, daß Absorptionsspektren oder Fluoreszenz-Emissionsspektren lediglich eine Veränderung der inneren Koordinationssphäre anzeigen, d.h. die Ersetzung von H_2O -Liganden durch Cl^- -Ionen (inner sphere Komplexe). Die thermodynamischen Eigenschaften und damit die Ergebnisse von Ionenaustausch- oder Extraktionsgleichgewichten werden hingegen auch durch Änderungen in der äußeren Hydratationssphäre (outer sphere Komplexe, Ionenpaarbildung) beeinflusst (12, 74, 75).

Tabelle 3.2. Experimentell bestimmte Bildungskonstanten für die Chlorokomplexe von dreiwertigen Actiniden bei 20 - 30°C

a) Von der IAEA (2) bzw der NEA-TDB (1) empfohlene Konstanten, basierend auf Phasengleichgewichts-Experimenten zahlreicher Autoren in unterschiedlichen Medien (HCl, NaClO₄/NaCl, HClO₄/HCl, LiClO₄/LiCl, NH₄ClO₄/NH₄Cl)

M	Medium	log β ₁	log β ₂	Methode *	Ref.
Am	I = 4 M	- 0.15 ± 0.10	- 0.7 ± 0.2	Extr./ Ion.ex	IAEA '92 (2)
	I = 1 M	- 0.1 ± 0.1	- 0.5 ± 0.8		
	I = 0.5 M	0.1 ± 0.1			
	I = 0.1 M	0.5 ± 0.5			
Pu	I = 1 M	- 0.1 ± 0.05			
	I = 0.5 M	0.1 ± 0.05			
	I = 0.1 M	0.5 ± 0.05			
Am	I = 0	1.3 ± 0.2	1.4 ± 0.3	log γ	IAEA '92 (2)
Pu		1.3 ± 0.1			
Cm		1.3 ± 0.2			
Am	I = 0	1.05 ± 0.06		SIT	NEA-TDB '95 (1)

b) spektroskopische Untersuchungen

M	Medium	log β ₁	log β ₂	Methode *	Ref.
Am	0 - 12.6 M HCl, 0 - 10.8 M LiCl	- 2.0 ± 0.1		Spec	Barbanel, Mikhailova'69 (73)
Am	0 - 13.7 M LiCl	- 2.2 ± 0.1	- 4.70 ± 0.06	Spec	Marcus, Shiloh'69 (75)
Np	3 - 13 M LiCl	- 2.4 ± 0.1	- 4.96 ± 0.04	Spec	Shiloh, Marcus '66 (74)
Pu		- 2.4 ± 0.1	- 5.00 ± 0.06		
Cm	6.0 m CaCl ₂	- 1.2 ± 0.1	- 1.8 ± 0.1	TRLFS	Fanghänel et al. '95 (12)
	4.0 m CaCl ₂	- 1.5 ± 0.1	- 2.4 ± 0.1		
	2.5 m CaCl ₂	- 1.7 ± 0.1	- 3.0 ± 0.1		
	I = 0	0.24 ± 0.03	- 0.74 ± 0.05		

* Extr = Flüssig-flüssig-Extraktion

Spec = UV-Vis Absorptionsspektroskopie

Ion.ex = Ionenaustausch

TRLFS = Laser-Fluoreszenzspektroskopie

SIT = Extrapolation exp. Daten gegen I = 0 mit Hilfe der SIT

log γ = Rückrechnung exp. Daten gegen I = 0 anhand anderer Näherungen für Aktivitätskoeff.

Die Wechselwirkungen von An^{3+} mit Cl^- -Ionen in der äußeren Hydratationssphäre sollten jedoch nicht als Komplexbildung, sondern als starke Ion-Ion-Wechselwirkung interpretiert und in den Aktivitätskoeffizienten miteinbezogen werden. Aufgrund der schwachen Komplexbildungseigenschaften des Chloridions muß in den Phasengleichgewichts-Experimenten darüber hinaus auch die Ionenstärke oder zumindest die Zusammensetzung des Mediums (stufenweise Ersetzung von Perchlorat durch Chlorid) stark variiert werden, was sich direkt auf die Aktivitätskoeffizienten der involvierten Spezies in Gl. (3.5) auswirkt. Diese verschiedenen Effekte können in den indirekten Phasengleichgewichts-Experimenten nicht separiert werden. Daher sind ausschließlich direkte spektroskopische Methoden, die gleichzeitig eine Identifizierung der verschiedenen Spezies erlauben, geeignet zur Quantifizierung einer schwachen Komplexbildung.

Die spektroskopisch bestimmte Speziesverteilung von Cm(III) in 0 - 6 m CaCl_2 ist in Abb. 3.1 graphisch dargestellt. Erst bei Chloridkonzentrationen oberhalb 4 mol/kg H_2O konnte die Bildung des Monochlorokomplexes überhaupt beobachtet werden. Bei Chloridkonzentrationen oberhalb 6 mol/kg H_2O gewinnt dann der Dichlorokomplex an Bedeutung.

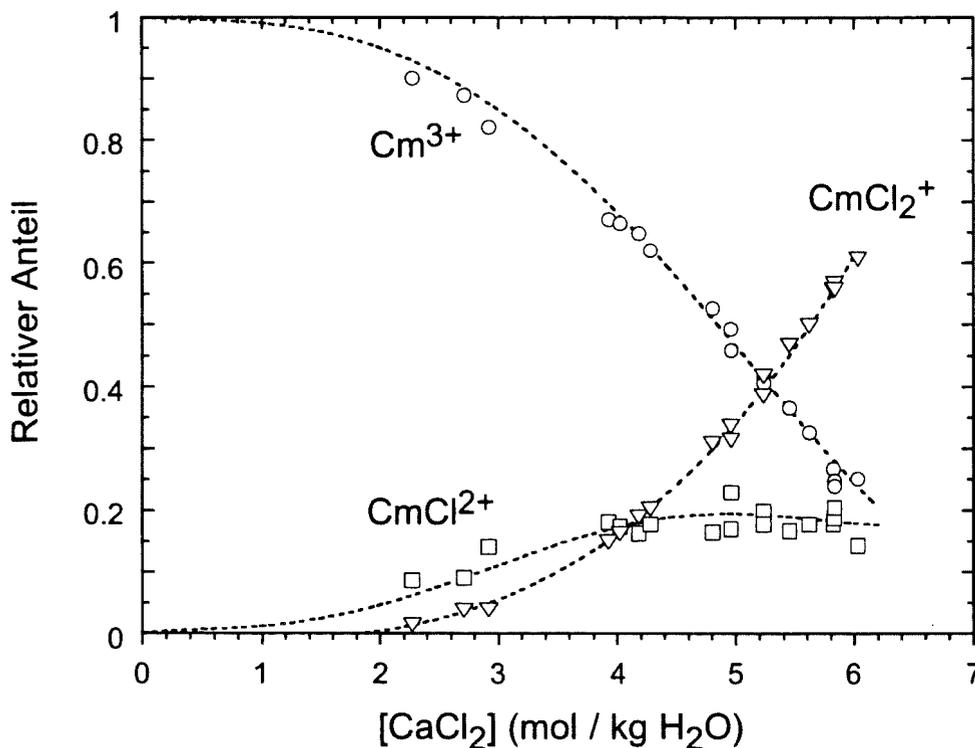


Abb. 3.1. Experimentell bestimmte Cm(III) -Speziesverteilung in 0 - 6 m CaCl_2 bei 25°C (Fanghänel et al. (12))

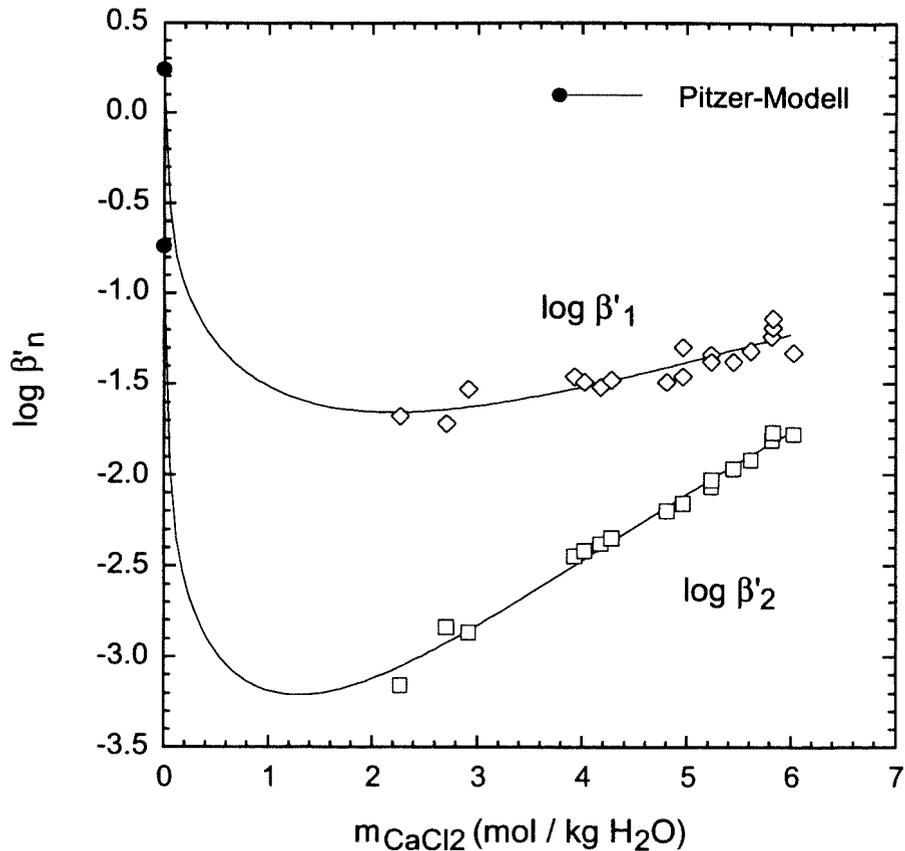


Abb. 3.2. Bildungskonstanten der Cm(III)-Chlorokomplexe als Funktion der CaCl_2 -Molalität bei 25°C (Fanghänel et al. (12, 14))

Abbildung 3.2 zeigt die von Fanghänel et al. (12) spektroskopisch ermittelten Bildungskonstanten der Cm(III)-Chlorokomplexe. Die Daten in 2.3 - 6.0 m CaCl_2 wurden von Könnecke et al. (14) unter Verwendung des Pitzer-Modells gegen $I = 0$ extrapoliert:

$$\log \beta^{\circ}_1 = 0.24 \pm 0.03$$

$$\log \beta^{\circ}_2 = -0.74 \pm 0.05$$

Die simultan gefitteten Wechselwirkungsparameter für die Chlorokomplexe sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Für das Cm^{3+} -Ion wurden analoge Parameter des Nd^{3+} -Ions eingesetzt.

In NaCl-Lösung spielt die An(III)-Chloridkomplexierung praktisch keine Rolle. Der Komplex CmCl_2^{2+} konnte selbst in konzentrierter NaCl-Lösung spektroskopisch nicht detektiert werden. Der mit den Modellparametern in Tabelle 3.3 berechnete Anteil ($< 5\%$ in 6 m NaCl) ist vernachlässigbar gering. (12, 14).

Tabelle 3.3. Pitzer-Parameter für Cm^{3+} und Cm(III) -Chlorokomplexe bei 25°C
Könnecke et al. (14)

Binäre Parameter				
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ
Cm^{3+}	Cl^-	0.5856	5.60	- 0.016 a)
CmCl^{2+}	Cl^-	0.593	3.15	- 0.006
CmCl_2^+	Cl^-	0.516	1.75	0.010
Mischungsparameter				
c	c'	a	$\theta_{cc'}$	$\psi_{cc'a}$
Cm^{3+}	Na^+	Cl^-	0.10 a)	0 a)
Cm^{3+}	Ca^{2+}	Cl^-	0.20 a)	0 a)
CmCl^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	- 0.014	0
CmCl_2^+	Ca^{2+}	Cl^-	- 0.196	0

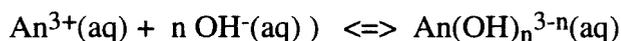
a) berechnet aus isopiesticen Daten für NdCl_3 -Lösungen bzw. Löslichkeiten in den Systemen NdCl_3 - NaCl und NdCl_3 - CaCl_2 -unter Einbeziehung von Chlorokomplexen

3.3. Hydrolysereaktionen

Die Hydrolyse trivalenter Actiniden wird mit der Bildung dreier monomerer Spezies beschrieben:



bzw.



mit

$$\beta'_{1n0} = [\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}] / [\text{An}^{3+}] [\text{OH}^-]^n \quad (3.6)$$

Polynukleare Spezies, denkbar als Vorstufe zur Ausfällung von $\text{An}(\text{OH})_3(\text{s})$, sind erst bei hohen $\text{An}(\text{III})$ -Konzentrationen zu erwarten ⁽¹⁾. Für die Bildung anionischer Spezies $\text{An}(\text{OH})_4^-$ (aq) gibt es keinen Beleg ⁽¹⁾. Die experimentell ermittelten Bildungskonstanten für die Hydrolysespezies von $\text{Am}(\text{III})$ und $\text{Cm}(\text{III})$ sind in Tabelle 3.4 aufgelistet, wobei das jeweilige Medium und die Bestimmungsmethode mitangegeben ist. Daten, die mehrere Größenordnungen abweichen und in der kritischen Diskussion der NEA ⁽¹⁾ als offensichtlich falsch eingestuft werden, sind in Tabelle 3.4 nicht aufgeführt. Diese enthält jedoch Daten für die analogen Spezies von $\text{Cm}(\text{III})$, die in der Kompilation der NEA nicht berücksichtigt wurden. Zum Vergleich sind auch entsprechende Werte für $\text{Nd}(\text{III})$ und $\text{Eu}(\text{III})$ mit aufgelistet. Die Übertragbarkeit von Komplexbildungskonstanten dreiwertiger Actiniden und Lanthaniden mit vergleichbarem Ionenradius wurde bereits in der Einleitung dieses Berichtes diskutiert. Die experimentellen Daten in Tabelle 3.4 belegen diese Betrachtung: bei Anwendung gleicher Methoden zeigen sich keine signifikanten Unterschiede für die $\log \beta'$ -Werte von $\text{Am}(\text{III})$, $\text{Cm}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$ oder $\text{Eu}(\text{III})$, innerhalb der Fehlergrenzen stimmen sie miteinander überein.

Neben den in verschiedenen Medien (bei konstanter Ionenstärke) ermittelten experimentellen Daten sind in Tabelle 3.4 auch Konstanten bei $I = 0$ aufgeführt, zum einen von der NEA-TDB ⁽¹⁾ bzw. von Fuger ⁽⁷⁶⁾ empfohlene Werte für $\text{Am}(\text{III})$, zum anderen von Fanghänel et al. ^(11, 14) aus spektroskopischen Daten in 0 - 6 m NaCl ermittelten Werte für $\text{Cm}(\text{III})$ sowie die von Baes und Mesmer ⁽³³⁾ angegebenen Werte für $\text{Nd}(\text{III})$ und $\text{Eu}(\text{III})$. Sowohl die NEA ⁽¹⁾ als auch Fuger ⁽⁷⁶⁾ stützen sich auf experimentelle Daten aus Löslichkeitsmessungen oder Extraktionsmethoden bei niedriger Ionenstärke. Im Gegensatz zu Fuger führte die NEA mit den Originaldaten der jeweiligen Autoren Neuberechnungen und Uminterpretationen durch, die eine gewisse Willkür in sich bergen. Die Neuberechneten Konstanten weichen z.T. erheblich von den Originalangaben ab. Aus diesem Grund sind die anhand der SIT gegen $I = 0$ extrapolierten Konstanten $\log \beta'_{110}$ und $\log \beta'_{120}$ der NEA-TDB deutlich größer als diejenigen von Fuger, abgeleitet aus den $\log \beta'$ -Originalangaben derselben Arbeiten.

Tabelle 3.4. Experimentell bestimmte und gegen $I = 0$ extrapolierte Bildungskonstanten der An(III)-Hydrolysespezies bei 20 - 25°C; molale Skala

M	Medium	$\log \beta'_{110}$	$\log \beta'_{120}$	$\log \beta'_{130}$	Methode *	Ref.
Am	0.1 m NaClO ₄	(6.1)	11.0 ± 0.5	16.4 ± 0.2	Sol	Silva '82 (36)
Am	0.1 m NaClO ₄	5.85 ± 0.4	12.8 ± 0.3	16.6 ± 0.1	Sol	Bernkopf '84 (45)
Eu		5.84 ± 0.5	11.9 ± 0.2	17.1 ± 0.1		
Am	0.1 m NaClO ₄	6.3 ± 0.3	12.2 ± 0.4	14.4 ± 0.5	Sol	Stadler, Kim '88 (46, 47)
Am	0.1 m NaCl	6.0 ± 0.4	12.2 ± 0.5	14.8 ± 0.5	Sol	Stadler, Kim '88 (46, 47)
Nd	0.1 m KCl	6.1 ± 0.3			Pot	Edelstein et al.'83 (37)
Cm		6.1 ± 0.3				
Cm	0.1 m NaClO ₄	6.7 ± 0.2	12.1 ± 0.3		TRLFS	Wimmer '92 (21)
Cm	0.1 m NaCl	5.8 ± 0.1	11.1 ± 0.1		TRLFS	Fanghänel et al.'94 (11)
Am	0.6 m NaCl	5.6 ± 0.3	11.6 ± 0.4	14.1 ± 0.5	Sol	Stadler, Kim '88 (46, 47)
Am	0.7 m NaCl	6.2 ± 0.2			Extr	Caceci, Choppin '83 (77)
Eu		6.4 ± 0.2				
Cm	1.0 m NaCl	5.6 ± 0.1	11.2 ± 0.1		TRLFS	Fanghänel et al.'94 (11)
Am	1.05 m NaClO ₄	6.3 ± 0.3			Extr	Lundqvist '82 (78)
Eu		5.7 ± 0.4				
Am	1.05 m NaClO ₄	6.8 ± 0.1			Extr	Nair et al. '82 (79)
Am	5.6 m NaCl	6.85 ± 0.6	12.7 ± 0.7	16.35 ± 0.5	Sol	Runde '93 (51)
Cm	5.6 m NaCl	6.7 ± 0.1	13.8 ± 0.2		TRLFS	Fanghänel et al.'94 (11)
Am	$I = 0$	7.6 ± 0.7	13.9 ± 0.6	16.3 ± 0.5	SIT	NEA-TDB '95 (1)
Am	$I = 0$	6.9 ± 0.5	13.2 ± 0.5		$\log \gamma$	Fuger '92 (76)
Cm	$I = 0$	6.4 ± 0.1	12.3 ± 0.2		TRLFS, SIT, Pitzer	Fanghänel et al. '94 (11), Könnecke et al. '97 (14)
Nd	$I = 0$	6.0 ± 0.2			$\log \gamma$	Baes, Mesmer '76 (33)
Eu		6.2 ± 0.2				

* Sol = Löslichkeit

Extr = Flüssig-flüssig-Extraktion

Pot = potentiometrische Titration

TRLFS = Laser-Fluoreszenzspektroskopie

SIT = Extrapolation exp. Daten gegen $I = 0$ mit Hilfe der SIT $\log \gamma$ = Rückrechnung exp. Daten gegen $I = 0$ mit Hilfe anderer Näherungen für $\log \gamma$

Die von der NEA-TDB ⁽¹⁾ empfohlenen Konstanten $\log \beta^{\circ}_{110}$ und $\log \beta^{\circ}_{120}$ für Am(III) liegen mehr als eine Größenordnung über den Werten, die Fanghänel et al. ⁽¹¹⁾ anhand TRLFS-Untersuchungen für Cm(III) ermittelten. Andererseits liegen die Konstanten von Fanghänel et al. ⁽¹¹⁾ in 0.1 und 1 m NaCl jeweils im unteren Bereich der Ergebnisse anderer Autoren bei diesen Ionenstärken. In 5.6 m NaCl wurde hingegen ein deutlich höherer $\log \beta'_{120}$ -Wert ermittelt als im Löslichkeitsexperiment von Runde ⁽⁵¹⁾. Unklar bleibt auch die relativ große Diskrepanz gegenüber den von Wimmer ⁽²¹⁾ ebenfalls anhand der TRLFS bestimmten Cm(III)-Hydrolysekonstanten in 0.1 M NaClO₄.

Die spektroskopischen Arbeiten von Fanghänel et al. ⁽¹¹⁾ beinhalten jedoch die einzige systematische Untersuchung zur Abhängigkeit der Hydrolysegleichgewichte trivalenter Actiniden von der Ionenstärke (Abb. 3.3). Ausschließlich auf der Basis dieser als Funktion der NaCl-Konzentration ermittelten Konstanten $\log \beta'_{110}$ und $\log \beta'_{120}$ für Cm(III)

$$\log \beta'_{1n0} = \log \beta^{\circ}_{1n0} + \log \frac{\gamma_{\text{Cm}^{3+}} (\gamma_{\text{OH}^-})^n}{\gamma_{\text{Cm}(\text{OH})_n^{3-n}}} \quad (3.7)$$

berechneten Könnecke et al. ⁽¹⁴⁾ einen Satz von Pitzer-Parametern für die Cm(III)-Hydrolysespezies. Aufgrund der beschriebenen Ungereimtheiten und Abweichungen gegenüber den Ergebnissen anderer Autoren, insbesondere bezüglich der zweiten Hydrolysespezies, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Neuberechnung der Pitzer-Parameter durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Ergebnisse von Fanghänel et al. ⁽¹¹⁾ als auch die in Tabelle 3.4 aufgeführten Literaturdaten für Am(III) und Cm(III) in 0.1 - 5.6 m NaCl, in 0.1 m KCl und in 0.1 m NaClO₄ berücksichtigt. Der ermittelte Parametersatz ist in Tabelle 3.5 aufgelistet. Einige der Parameter wurden gleich 0 gesetzt, da sie sich als nicht signifikant erwiesen. Die simultan gefitteten thermodynamischen Bildungskonstanten bei $I = 0$ betragen $\log \beta^{\circ}_{110} = 6.70 \pm 0.12$ und $\log \beta^{\circ}_{120} = 12.76 \pm 0.16$, wobei jedoch speziell die Konstante für $\text{An}(\text{OH})_2^+$ mit einer insgesamt wesentlich größeren Unsicherheit behaftet ist:

$$\log \beta^{\circ}_{110} = 6.7 \pm 0.3$$

$$\log \beta^{\circ}_{120} = 12.8 \pm 0.8$$

Für die Spezies $\text{An}(\text{OH})_3^{\circ}(\text{aq})$ wird die von der NEA-TDB ⁽¹⁾ empfohlene thermodynamische Bildungskonstante übernommen:

$$\log \beta^{\circ}_{130} = 16.3 \pm 0.5$$

Dieser Wert basiert in erster Linie auf den Löslichkeitsexperimenten von Stadler und Kim ⁽⁴⁷⁾

in 0.1 M NaClO₄ und 0.1 M NaCl. Die Ergebnisse dieser Autoren wurden von der NEA als zuverlässiger eingeschätzt als vergleichbare Löslichkeitsexperimente anderer Autoren, da es eine Reihe von experimentellen Fehlermöglichkeiten gibt, die leicht zu einer Überbewertung der neutralen Hydrolysespezies Am(OH)₃[°](aq) führen können⁽¹⁾. Mit $\log \beta^{\circ}_{130} = 16.3$ und $\log \beta'_{130} = 16.35$ in 5.6 m NaCl (aus Löslichkeitsuntersuchungen von Runde ⁽⁵¹⁾), dem einzigen experimentellen Wert für An(OH)₃[°](aq) bei hoher NaCl-Konzentration, berechneten Könnecke et al ⁽¹⁴⁾ die Wechselwirkungsparameter $\lambda_{\text{An(OH)}_3/\text{Na}^+}$ und $\lambda_{\text{An(OH)}_3/\text{Cl}^-}$ (Tab. 3.5). Diese können jedoch nicht separiert werden und wurden daher einander gleich gesetzt.

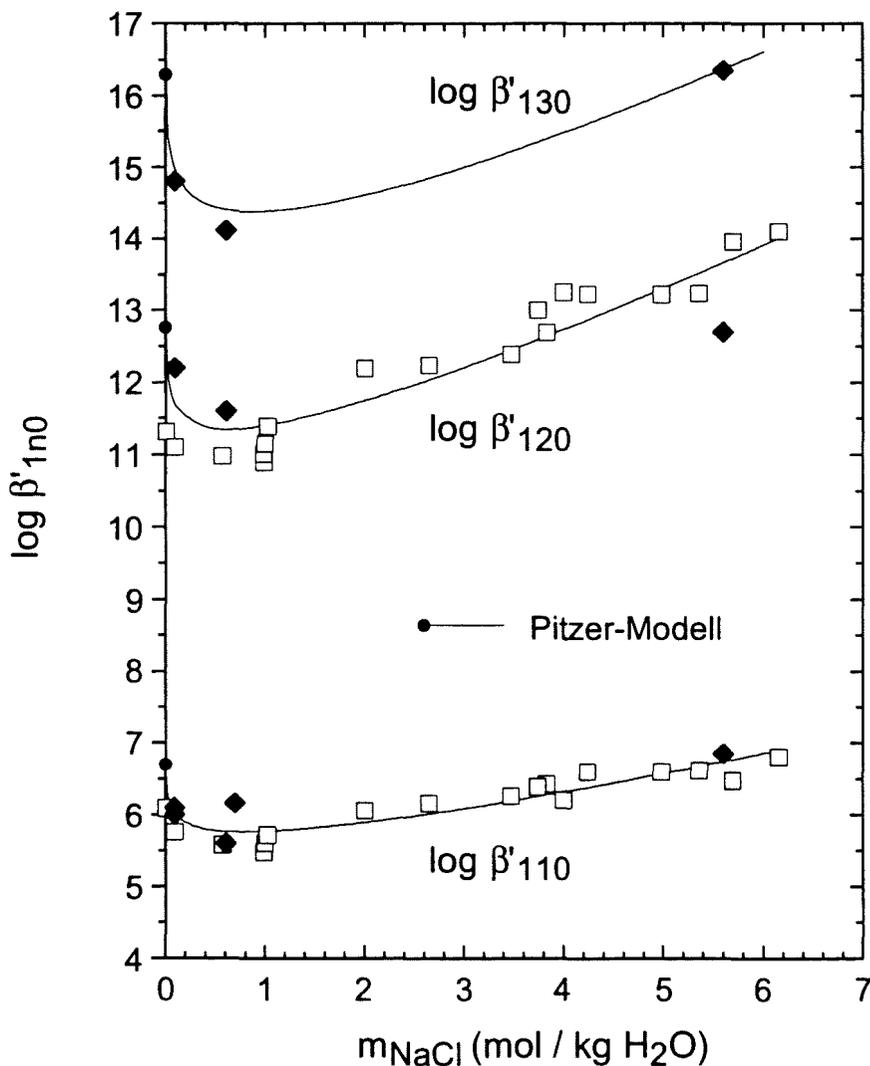


Abb. 3.3. Bildungskonstanten der Hydrolysespezies von Am(III) und Cm(III) als Funktion der NaCl-Molalität bei 25°C; exp. Daten (\square Fanghänel et al. ⁽¹¹⁾, \blacklozenge Literaturdaten aus Tab. 3.4) und mit den Modellparametern der vorliegenden Arbeit berechnete Abhängigkeit von m_{NaCl} .

Tabelle 3.5. Pitzer-Parameter für An^{3+} und An(III) -Hydrolysespezies im System $\text{An(III)-Na-OH-Cl-H}_2\text{O}$ bei 25°C

Binäre Parameter					
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ	Ref.
An^{3+}	Cl^-	0.5856	5.60	- 0.019 a)	Fanghänel et al. (11)
An(OH)^{2+}	Cl^-	0.055	1.81	0 b)	diese Arbeit
		(- 0.055	1.60	0.050) d)	Könnecke et al. (14)
An(OH)_2^+	Cl^-	- 0.414	0 b)	0 b)	diese Arbeit
		(- 0.616	- 0.45	0.050) d)	Könnecke et al. (14)
Mischungsparameter					
c	c'	a	$\theta_{cc'}$	$\psi_{cc'a}$	
An^{3+}	Na^+	Cl^-	0.10 a)	0 a)	Könnecke et al. (14)
An(OH)^{2+}	Na^+	Cl^-	0 b)	0 b)	Könnecke et al. (14)
An(OH)_2^+	Na^+	Cl^-	0 b)	0 b)	Könnecke et al. (14)
Wechselwirkungsparameter für die Neutralspezies $\text{An(OH)}_3(\text{aq})$					
n	i	λ_{ni}			
An(OH)_3°	Na^+	- 0.20 c)			Könnecke et al. (14)
An(OH)_3°	Cl^-	- 0.20 c)			Könnecke et al. (14)

a) berechnet aus isopiesticen Daten für NdCl_3 -Lösungen bzw. Löslichkeiten in den Systemen $\text{NdCl}_3\text{-NaCl}$ und $\text{NdCl}_3\text{-CaCl}_2$

b) Die binären Parameter $\beta^{(1)}_{\text{An(OH)}_2^+/\text{Cl}^-}$ bzw. $C^\phi_{\text{An(OH)}_2^+/\text{Cl}^-}$ und $C^\phi_{\text{An(OH)}_2^+/\text{Cl}^-}$ erwiesen sich als nicht signifikant und wurden gleich 0 gesetzt.
Die Mischungsparameter $\theta_{cc'}$ und $\psi_{cc'a}$ können nicht von den Parametern $\beta^{(0)}_{ca}$ bzw. C^ϕ_{ca} separiert werden und sind daher gleich 0 gesetzt, d.h. ihre Effekte auf die jeweiligen Spurenaktivitätskoeffizienten sind in den binären Parametern mitenthalten.

c) Die Parameter $\lambda_{\text{An(OH)}_3/\text{Na}^+}$ und $\lambda_{\text{An(OH)}_3/\text{Cl}^-}$, berechnet aus Löslichkeitsdaten von Runde (51) für $\text{Am(OH)}_3(\text{s})$ in 5.6 m NaCl , können nicht separiert werden und wurden einander gleich gesetzt.

d) Die von Könnecke et al. (14) ermittelten binären Parameter für die Hydrolysespezies An(OH)^{2+} und An(OH)_2^+ basieren ausschließlich auf den TRLFS-Untersuchungen von Fanghänel et al. (11).

Abbildung 3.4 zeigt die Speziesverteilung in verdünnter (0.1 m) und konzentrierter (6.0 m) NaCl als Funktion der H^+ -Konzentration, berechnet mit den oben beschriebenen Hydrolysekonstanten und Pitzer-Parametern. Die starke Zunahme von $\log \beta'_{120}$ bei ansteigender NaCl-Konzentration bewirkt einen weiten Predominanzbereich dieser Spezies bei hoher NaCl-Konzentration. Der berechnete Anteil des Chlorokomplexes $AnCl^{2+}$ ist vernachlässigbar klein.

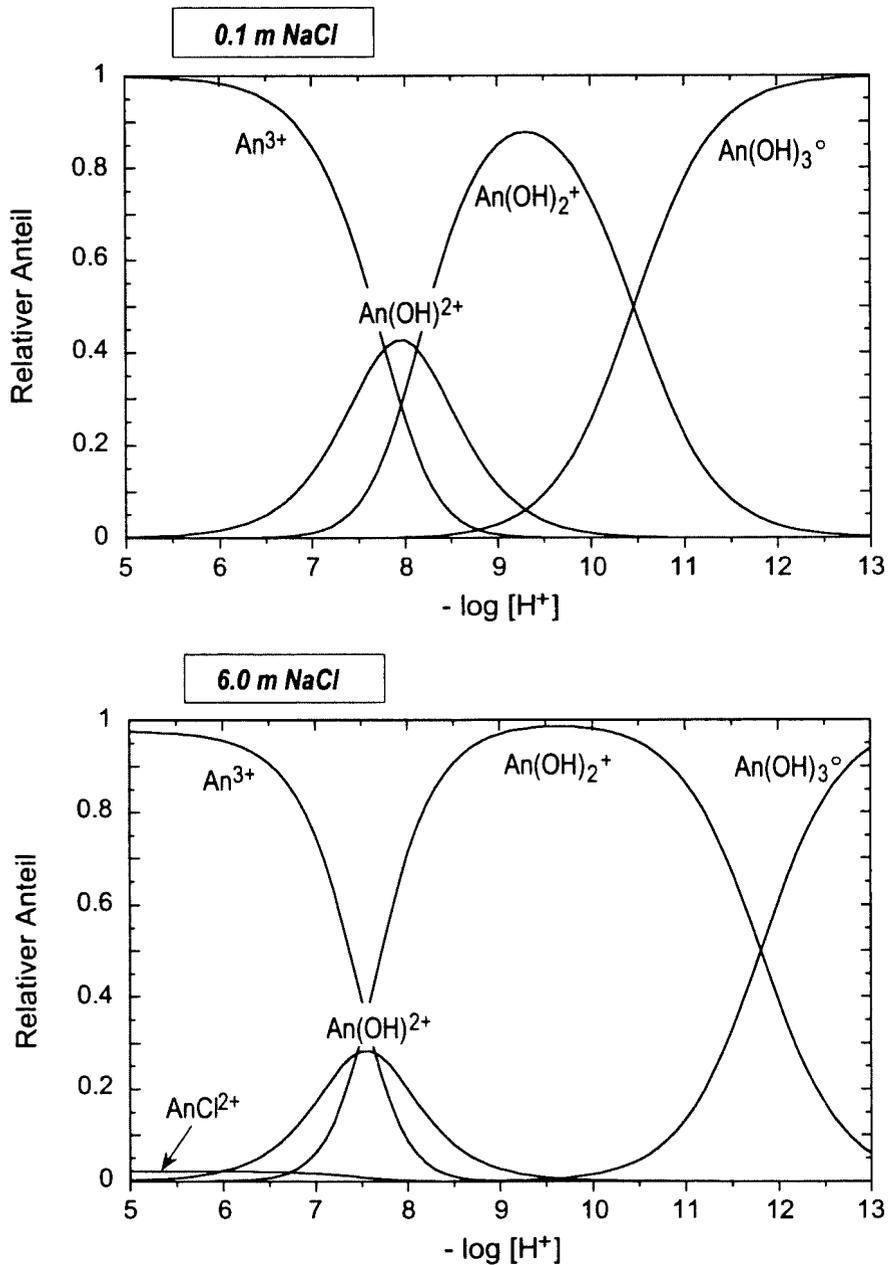


Abb. 3.4 Als Funktion der H^+ -Konzentration berechnete An(III)-Speziesverteilung in 0.1 m und 6 m NaCl bei 25°C

3.4. Carbonatkomplexierung

Die Komplexierung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden in Carbonatlösung wurde anhand spektroskopischer Methoden (10, 15 - 21, 48, 49, 82 - 84), Löslichkeitsmessungen (43, 45, 48 - 55, 81) und Flüssig-flüssig-Extraktionsmethoden (85 - 92) unter verschiedensten Randbedingungen untersucht. Die Interpretation der beobachteten Ergebnisse ist jedoch dadurch erschwert, daß in Carbonatlösung die Ionen H^+ bzw. OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} über die Dissoziationsgleichgewichte des Wassers und der Kohlensäure (Kap. 1.3) miteinander im Gleichgewicht stehen. Demzufolge liegen im Carbonatsystem stets mehrere potentielle Komplexbildner nebeneinander vor: OH^- -, HCO_3^- - und CO_3^{2-} -Ionen. Das Konzentrationsverhältnis $[CO_3^{2-}] : [HCO_3^-] : [OH^-]$ läßt sich zwar in Batch-Experimenten oder über den CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck der Gasphase in gewissen Bereichen variieren, in Phasengleichgewichts-Experimenten weisen jedoch verschiedene Spezies mitunter dieselbe Abhängigkeit von pH und/oder Carbonatkonzentration auf. Oftmals läßt auch die Streuung der experimentellen Daten keine eindeutige Abhängigkeit erkennen. In Löslichkeitsexperimenten kann darüber hinaus eine Variation von pH, Carbonatkonzentration oder CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck die Umwandlung des löslichkeitsbestimmenden Bodenkörpers bewirken, was die Interpretation der Ergebnisse zusätzlich erschwert.

Aus diesen Gründen ist es nicht verwunderlich, daß in der Literatur verschiedene Speziationsmodelle für Am(III) vorgeschlagen wurden. Neben der Bildung reiner Carbonatkomplexe $Am(CO_3)_n^{3-2n}$ wurde, vornehmlich in der älteren Literatur, auch die Bildung von Bicarbonatkomplexen $Am(HCO_3)_n^{3-n}$ (88, 91) und gemischten Hydroxocarbonat-Komplexen $Am(OH)_y(CO_3)_z^{3-y-2z}$ (45, 88) zur Interpretation von Löslichkeitsdaten oder Verteilungskoeffizienten in Extraktionsexperimenten herangezogen. In der kritischen Diskussion der NEA (1) zur Am(III)-Carbonatkomplexierung wurde jedoch gezeigt, daß man die experimentellen Daten dieser Autoren auch mit einem einfacheren chemischen Modell quantitativ beschreiben kann, das ausschließlich die Bildung der reinen Carbonatkomplexe $Am(CO_3)_n^{3-2n}$ mit $n = 1 - 3$ berücksichtigt,.

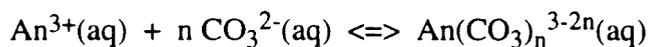
Dieses Speziationsmodell wurde für Cm(III) spektroskopisch bestätigt anhand der TRIFS-Untersuchungen von Fanghänel et al. (15 - 17). Die reinen Carbonatkomplexe $Cm(CO_3)_n^{3-2n}$ und ihre Bildungskonstanten konnten spektroskopisch identifiziert, charakterisiert und quantifiziert werden. Die Fluoreszenz-Emissionsspektren in Gleichgewichtslösungen unter $pCO_2 = 0.1 - 1$ atm ($pH = 5 - 7.5$, $[CO_3^{2-}] \leq 10^{-4}$ m) und in Batch-Lösungen mit $Na_2CO_3/NaHCO_3$ -Puffern ($pH = 8 - 9.5$, $[CO_3^{2-}] \geq 10^{-4}$ m) korrelieren mit der Bildung von $Cm(CO_3)_n^{3-2n}$ mit $n = 1 - 4$ bei steigender Carbonatkonzentration (15). Sie zeigen keine Abhängigkeit von der OH^- -Konzentration bei konstanter Carbonatkonzentration. Unter den

genannten Bedingungen besitzt die Bildung gemischter Hydroxocarbonat-Komplexe demzufolge keine Bedeutung. Bei extremen Konzentrationsverhältnissen von $[\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] \geq 10^4$ ($\text{pH} < 6.5$ und $\text{pCO}_2 > 0.5 \text{ atm}$) konnte auch der Bicarbonatkomplex $\text{Cm}(\text{HCO}_3)^{2+}$ spektroskopisch identifiziert werden (16). Sein relativer Anteil an der Cm(III)-Gesamtkonzentration beträgt jedoch selbst unter reiner CO_2 -Atmosphäre ($\text{pCO}_2 = 1 \text{ atm}$) maximal 30%. Bei niedrigeren CO_2 -Partialdrücken ist der Bicarbonatkomplex bedeutungslos.

Während die Untersuchungen zur Carbonatkomplexierung von Am(III) generell mit dem Triscarbonatkomplex $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ als dominierende Spezies im Bereich hoher Carbonatkonzentrationen von $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.1 - 1 \text{ mol/L}$ interpretiert wurden, konnten analoge Untersuchungen mit trivalenten Lanthaniden, z.B. Löslichkeitsbestimmungen mit $\text{NaCe}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ (81), spektroskopische Untersuchungen mit Nd(III) (83) oder Verteilungsgleichgewichte von Eu(III) und anderen Lanthaniden (86, 87, 92) nur mit der Bildung von $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ als Grenzkomplex bei hoher Carbonatkonzentration erklärt werden. Anhand der Abklingzeiten der Fluoreszenzintensitäten konnten Fanghänel et al. (15) für Cm(III) die Bildung des Tetracarbonatkomplexes nachweisen. Die drastische Änderung der Lebensdauer der angeregten Cm(III)-Spezies, die mit der Anzahl der H_2O -Liganden korreliert (22, 23), zeigt eindeutig, daß im Bereich $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.1 - 1 \text{ m}$ weitere H_2O -Liganden durch Carbonat ersetzt werden.

3.4.1. Thermodynamische Daten für die Carbonatkomplexe $\text{An}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}(\text{aq})$

Die in der Literatur beschriebenen Gleichgewichtskonstanten für die Bildung reiner Carbonatkomplexe



mit

$$\beta'_{10n} = [\text{An}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}] / [\text{An}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^n \quad (3.8)$$

sind in Tabelle 3.6 zusammengefaßt. Die meisten Daten wurden in 0.1 - 1 M NaClO_4 -Lösung ermittelt. Für NaCl -Lösungen sind nur wenige Daten bekannt. Neben spektroskopischen Arbeiten zur Carbonatkomplexierung von Cm(III) (Fanghänel et al. (15 - 17)) wurden Löslichkeitsexperimente mit Am(III) in 0.1 und 4 M NaCl (Giffaut, Vitorge (54, 55)) sowie in 5 M NaCl (Meinrath (48), Runde (51)) publiziert. In den Experimenten von Giffaut herrscht jedoch keine Klarheit über die löslichkeitsbestimmende feste Phase, so daß die Ergebnisse unter der Annahme unterschiedlicher Bodenkörper interpretiert wurden (54, 55).

Tabelle 3.6. Experimentell bestimmte Bildungskonstanten der An(III)-Carbonatkomplexe bei 20 - 25°C; molale Skala

M	Medium	I(mol/kg)	log β'_{101}	log β'_{102}	log β'_{103}	log β'_{104}	Methode a)	Ref.
Am	NaHCO ₃	I ≈ 0	7.6 b)	12.3 b)	15.2 b)		Sol	Felmy et al.'90 (43)
Am	NaClO ₄	0.1	(5.08	9.26	12.11) ^{c)}		Sol	Bernkopf '84 (45)
Am	NaClO ₄	0.1	5.97	9.57			Sol	Meinrath, Kim '91 (49)
Am	NaCl	0.1	7.7	11.2	12.8		Sol	Giffaut, Vitorge '93 (54)
		0.1	7.7	12.0	13.8			Giffaut '94 (55)
Am	NaClO ₄	3.5	5.38	8.79	11.24		Sol	Robouch '89 (52)
Am	NaCl	4.36	5.3	9.1	11.3		Sol	Giffaut, Vitorge '93 (54)
		4.36	7.6	11.8	14.0			Giffaut '94 (55)
Am	NaCl	5.6	5.65	9.60	12.75		Sol	Runde '93 (51)
Am	NaClO ₄	0.1	6.69				Spec	Nitsche et al. '89 (84)
Am	NaClO ₄	0.1	6.48	9.93			Spec	Meinrath, Kim '91 (49)
Cm	NaClO ₄	0.1	6.65				TRLFS	Kim et al.'94 (10)
Eu			6.57					
Eu	NaClO ₄	0.1	6.92	10.41			Extr	Rao, Chatt '88 (85)
Am	NaClO ₄	0.2		(11.44) ^{c)}			Extr	Bidoglio '82(88)
Eu	NaClO ₄	0.68	5.86	10.1			Extr	Cantrell, Byrne '87 (89)
Eu	NaClO ₄	0.72	5.80	10.11			Extr	Lee, Byrne'93 (90)
Am	NaClO ₄	1.05	5.79	9.68			Extr	Lundqvist '82 (78)
Eu			5.91	10.68				
Eu	NaClO ₄	1.05	6.02	10.12	12.3	14.24	Extr	Chatt, Rao '89 (86)
Eu	NaClO ₄	1.05	5.86	9.99	12.34	14.22	Extr	Rao,Chatt '91 (87)
Cm	NaCl	1.0	5.9	10.27	13.18	14.18	TRLFS	Fanghänel et al. '97 (15)

a) Extr = Flüssig-flüssig-Extraktion

Sol = Löslichkeit

Spec = Absorptionsspektroskopie

TRLFS = Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie

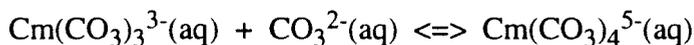
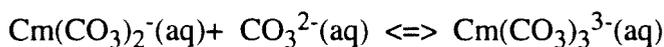
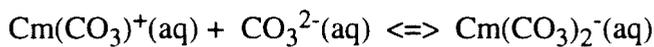
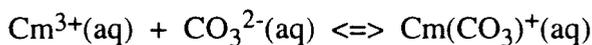
b) von den Autoren für I = 0 berechnet

c) Interpretation der exp. Daten basiert primär auf der Bildung von Bicarbonatkomplexen oder gemischten Hydroxocarbonat-Spezies

Die Interpretation von Löslichkeitsexperimenten ist generell mit der Problematik verbunden, daß der Bodenkörper im Verlauf des Experimentes altern, d.h. in eine stabilere Modifikation, übergehen kann. Die Variation der OH⁻- und CO₃²⁻-Konzentration kann auch eine Umwandlung in einen Bodenkörper mit anderer stöchiometrischer Zusammensetzung führen. Eine solche Umwandlung läßt sich nicht immer anhand von Röntgenbeugungsaufnahmen nachweisen, da sie sich unter Umständen auf die Oberfläche beschränkt. Die Interpretation von Löslichkeitsexperimenten kann daher zu irrtümlichen Ergebnissen führen. Dies erklärt auch die großen Diskrepanzen zwischen den aus Löslichkeitsmessungen abgeleiteten Komplexbildungskonstanten. Im Gegensatz dazu stimmen die spektroskopisch ermittelten oder auf Extraktionsmethoden basierenden Werte der verschiedenen Autoren recht gut miteinander überein. Die Unterschiede zwischen den Gleichgewichtskonstanten für Cm(III), Am(III) und Eu(III) sind kleiner als die experimentellen Unsicherheiten der verschiedenen Bestimmungsmethoden.

Aktivitätskoeffizienten und Pitzer-Parameter für An(III)-Carbonatkomplexe

Die Literaturdaten in Tabelle 3.6 erlauben keine thermodynamische Modellierung der Carbonatkomplexierungs-Gleichgewichte bei hohen NaCl-Konzentrationen, sondern bestenfalls in 0 - 1 m NaClO₄. Die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten und Modellparametern für An(III)-Carbonatkomplexe in NaCl-Lösung erfolgt daher auf der Basis der TRLFS-Untersuchungen mit Cm(III) von Fanghänel et al. (15, 17) in 0.01 - 6 m NaCl. Die spektroskopisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten für die stufenweise Bildung der Cm(III)-Carbonatkomplexe



mit

$$K'_n = \frac{[\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}]}{[\text{Cm}(\text{CO}_3)_{n-1}^{3-2(n-1)}][\text{CO}_3^{2-}]} = K_n^\circ \frac{\gamma_{\text{Cm}(\text{CO}_3)_{n-1}^{3-2(n-1)}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}}} \quad (3.9)$$

sind in Abbildung 3.5 graphisch dargestellt. Die große Anzahl der experimentellen Daten über den gesamten Ionenstärke-Bereich ermöglicht die simultane Berechnung der in Tabelle 3.7 aufgelisteten Gleichgewichtskonstanten bei I = 0 und Pitzer-Modellparameter für die Komplexe Cm(CO₃)_n³⁻²ⁿ.

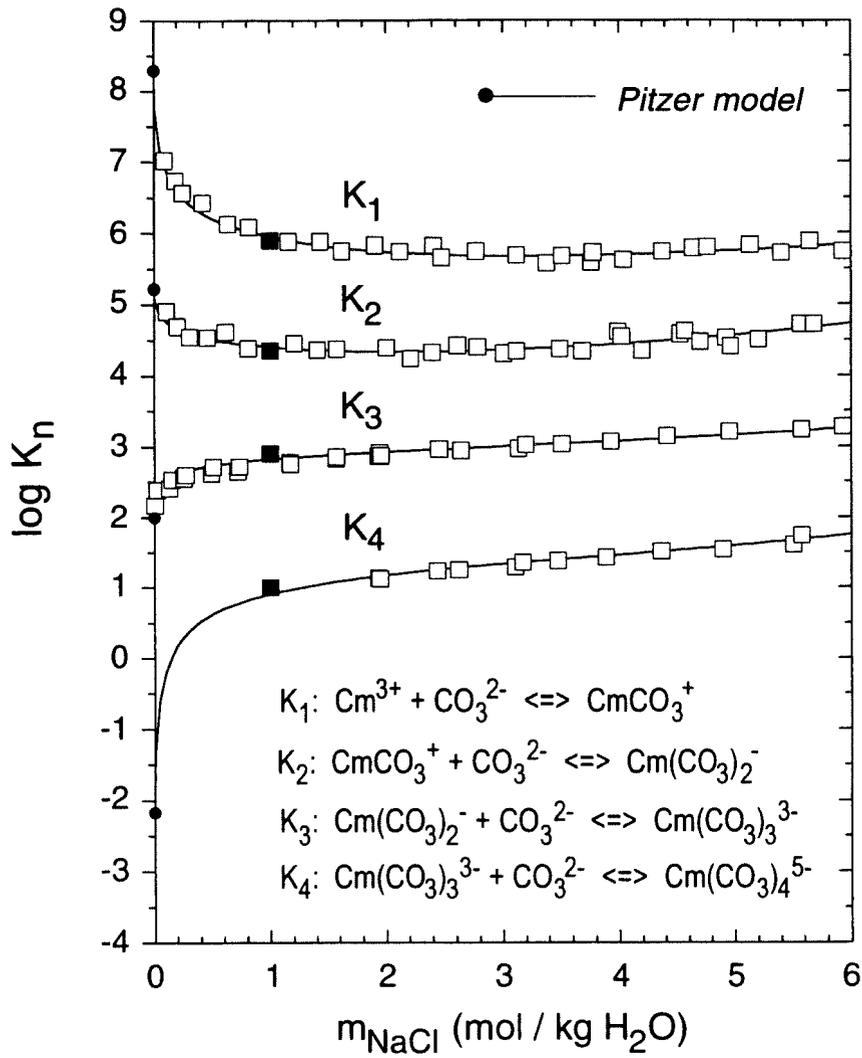


Abb. 3.5. Stufenweise Bildungskonstanten der Carbonatkomplexe $\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ als Funktion der NaCl-Molalität bei 25°C; experimentelle Daten und die Beschreibung der Ionenstärke-Abhängigkeit anhand des Pitzer-Modells (Fanghänel et al. (17)).

Tabelle 3.7. Pitzer-Parameter für Cm^{3+} und Cm(III) -Carbonatkomplexe im System $\text{Cm(III)-Na-HCO}_3\text{-CO}_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ bei 25°C (Fanghänel et al. (17))

Binäre Parameter				
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ
Cm^{3+}	Cl^-	0.5856	5.60	- 0.019
$\text{Cm(CO}_3\text{)}^+$	Cl^-	- 0.072	0.403	0.0388
Na^+	$\text{Cm(CO}_3\text{)}_2^-$	- 0.240	0.224	0.0284
Na^+	$\text{Cm(CO}_3\text{)}_3^{3-}$	0.125	4.73	0.0007
Na^+	$\text{Cm(CO}_3\text{)}_4^{5-}$	2.022	19.22	- 0.305
Mischungsparameter				
c	c'	a	$\theta_{cc'}$	$\psi_{cc'a}$
Cm^{3+}	Na^+	Cl^-	0.10	0
$\text{Cm(CO}_3\text{)}^+$	Na^+	Cl^-	0 a)	0 a)
a	a'	c	$\theta_{aa'}$	$\psi_{aa'c}$
$\text{Cm(CO}_3\text{)}_2^-$	Cl^-	Na^+	0 a)	0 a)
$\text{Cm(CO}_3\text{)}_3^{3-}$	Cl^-	Na^+	0 a)	0 a)
$\text{Cm(CO}_3\text{)}_4^{5-}$	Cl^-	Na^+	0 a)	0 a)
Schrittweise Bildungskonstanten der Komplexe $\text{Cm(CO}_3\text{)}_n^{3-2n}$ bei $I = 0$				
n	1	2	3	4
$\log K_n^\circ$	8.30	5.22	2.00	- 2.16

a) Die Parameter $\theta_{cc'}$ und $\psi_{cc'a}$ bzw. $\theta_{aa'}$ und $\psi_{aa'c}$ können nicht von den binären Parametern $\beta_{ca}^{(0)}$ bzw. C_{ca}^ϕ separiert werden und sind daher gleich 0 gesetzt, d.h. ihre Effekte auf die jeweiligen Spurenaktivitätskoeffizienten sind in den binären Parametern mitenthalten.

Komplexbildungskonstanten bei $I = 0$

Tabelle 3.8 zeigt die thermodynamischen Bildungskonstanten der Carbonatkomplexe $\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$, die sich aus den stufenweisen Konstanten von Fanghänel et al. (17) ergeben, im Vergleich zu den von der NEA-TDB (1) bzw. von der IAEA (2) für $I = 0$ empfohlenen Bildungskonstanten für die Carbonatkomplexe $\text{Am}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$. Letztere basieren auf kritisch ausgewählten Literaturdaten in NaClO_4 -Lösung. Sholkovitz und Byrne (26) publizierten eine Kompilation gegen $I = 0$ extrapolierter Bildungskonstanten für die Mono- und Dicarbonatkomplexe von $\text{Eu}(\text{III})$ in NaClO_4 -Lösung. Tabelle 3.8 enthält darüber hinaus $\log \beta^\circ_{10n}$ -Werte aus Experimenten einzelner Autoren, z.B. diejenigen von Felmy et al. (43) aus Löslichkeitsdaten für $\text{Am}(\text{III})$ in verdünnter Carbonat-Lösung sowie weitere Literaturdaten, die in den oben genannten Kompilationen nicht berücksichtigt wurden. Die Daten von Giffaut (55) und Runde (51) (aus $\text{Am}(\text{III})$ -Löslichkeitsexperimenten in NaCl -Lösung) bzw. von Kim et al. (10) (aus TRLFS-Untersuchungen mit $\text{Cm}(\text{III})$ und $\text{Eu}(\text{III})$) wurden zurückgerechnet auf $I = 0$ anhand der Pitzer-Parameter in Tabelle 3.7.

Die Werte für $\log \beta^\circ_{101}$ und $\log \beta^\circ_{103}$ stimmen annähernd miteinander überein, wohingegen diejenigen für $\log \beta^\circ_{102}$ einer großen Streuung unterliegen. Als Ursache hierfür muß in Betracht gezogen werden, daß der Komplex $\text{An}(\text{CO}_3)_2^-$ im Bereich des Löslichkeitsminimums als dominierende Spezies vorliegt, weshalb sowohl seine Bestimmung aus Löslichkeitsdaten als auch seine spektroskopische Bestimmung mit einer relativ großen Unsicherheit verbunden ist. Die Unterschiede zwischen den Konstanten für $\text{Am}(\text{III})$, $\text{Cm}(\text{III})$, und $\text{Eu}(\text{III})$ sind vernachlässigbar im Vergleich zu den jeweiligen experimentellen Unsicherheiten. Berücksichtigt man sowohl die von Fanghänel et al. (17) spektroskopisch ermittelten Daten für $\text{Cm}(\text{III})$ als auch die in Tabelle 3.8 aufgeführten Literaturwerte für $\text{Am}(\text{III})$, so erhält man allgemein für $\text{An}(\text{III})$ -Carbonatkomplexe folgende thermodynamische Bildungskonstanten, die auch für $\text{Eu}(\text{III})$ Gültigkeit besitzen:

$$\log \beta^\circ_{101} = 8.1 \pm 0.3$$

$$\log \beta^\circ_{102} = 13.0 \pm 0.6$$

$$\log \beta^\circ_{103} = 15.2 \pm 0.4$$

Für den Tetracarbonatkomplex sind in NaCl -Lösungen lediglich die aus TRLFS-Untersuchungen mit $\text{Cm}(\text{III})$ stammenden Daten von Fanghänel et al. (17) bekannt. Die thermodynamische Bildungskonstante $\log \beta^\circ_{104}$ wird daher berechnet aus der Summe von $\log \beta^\circ_{103} = 15.2$ und der schrittweisen Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ_4 = -2.2$ für $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$:

$$\log \beta^\circ_{104} = 13.0 \pm 0.5$$

Tabelle 3.8. Thermodynamische Bildungskonstanten der Carbonatkomplexe von Am(III), Cm(III) und Eu(III) bei $I = 0$

M	$\log \beta^{\circ}_{101}$	$\log \beta^{\circ}_{102}$	$\log \beta^{\circ}_{103}$	$\log \beta^{\circ}_{104}$	Methode a) (Medium der exp. Daten)	Ref.
Am	7.8 ± 0.3	12.3 ± 0.4	15.2 ± 0.6		SIT (NaClO ₄)	NEA '95 (1)
Am	8.3 ± 0.3				$\log \gamma$ (NaClO ₄)	IAEA '92 (2)
Cm	8.30	13.52	15.52	13.36	TRLFS, Pitzer (0.01 - 6 m NaCl)	Fanghänel et al. '97 (15)
Eu	8.0 ± 0.1	13.1 ± 0.3			SIT, $\log \gamma$ (NaClO ₄)	Byrne, Sholkovitz '96 (26)
Am	7.6	12.3	15.2		Sol, Pitzer (NaHCO ₃ , $I \approx 0$)	Felmy et al. '90 (43)
Am	9.1 ± 0.4^b	13.8 ± 0.5^b	15.1 ± 0.4^b		Sol (0.1 m NaCl)	(Giffaut. '94 (55))
Am	8.1 ± 0.4^b	12.7 ± 0.5^b	14.6 ± 0.5^b		Sol (5.6 m NaCl)	(Runde '93 (51))
Cm	8.0 ± 0.1^b				TRLFS	(Kim et al. '94 (10))
Eu	7.9 ± 0.1^b				(0.1 m NaClO ₄)	

a) Sol = Löslichkeit

TRLFS = Laser-Fluoreszenzspektroskopie

SIT = Extrapolation ausgewählter exp. Daten gegen $I = 0$ mit Hilfe der SIT

Pitzer = Aktivitätskoeffizienten berechnet mit den Pitzer-Gln.

$\log \gamma$ = Aktivitätskoeffizienten abgeschätzt anhand anderer Näherungsmethoden

b) Daten bei $I = 0$ berechnet mit den Pitzer-Parametern aus Appendices 1 - 4

Abbildung 3.6 zeigt die Bildungskonstanten der An(III)-Carbonatkomplexe als Funktion der NaCl-Molalität. Die berechneten Kurven (durchgezogene Linien) basieren auf folgendem Modell für die Carbonatspezies im System An(III)-HCO₃-CO₃-Cl-H₂O:

1. Die Aktivitätskoeffizienten für die An(III)-Carbonatkomplexe werden mit den Pitzer-Parametern in Tab. 3.7 beschrieben, die auf spektroskopischen Untersuchungen mit Cm(III) in 0.01 - 6 m NaCl basieren.
2. Die thermodynamischen Bildungskonstanten bei $I = 0$ gelten sowohl für Am(III) und Cm(III) als auch für Eu(III).

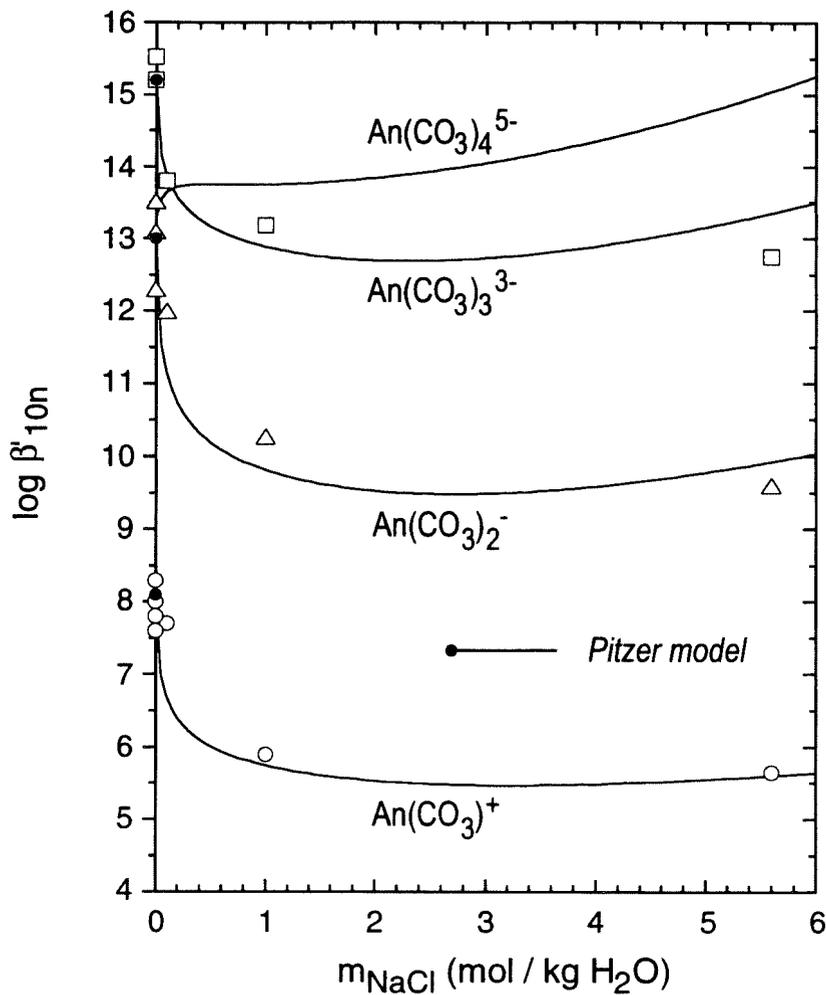
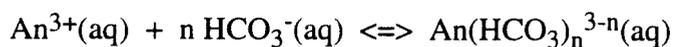


Abb. 3.6. Bildungskonstanten der An(III)-Carbonatkomplexe als Funktion der NaCl-Molalität bei 25°C; experimentelle Daten für Am(III) und Cm(III) und Modell

3.4.2. Thermodynamische Daten für den Bicarbonatkomplex $\text{An}(\text{HCO}_3)^{2+}(\text{aq})$

Die in der Literatur beschriebenen Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Hydrogencarbonatkomplexen trivalenter Actiniden und Lanthaniden



mit

$$\beta'_n = \frac{[\text{An}(\text{HCO}_3)_n^{3-n}]}{[\text{An}^{3+}] [\text{HCO}_3^-]^n} \quad (3.10)$$

sind in Tabelle 3.9 zusammengefaßt. Sie lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen, da sie in unterschiedlichen Medien und bei unterschiedlichen Ionenstärken ermittelt wurden. Mit

Ausnahme der Ergebnisse von Bidoglio (88), dessen Speziationsmodell die Bildung reiner Carbonatkomplexe unterschätzt, liegen jedoch alle publizierten Werte für den Komplex $M(\text{HCO}_3)^{2+}$ in der gleichen Größenordnung ($\log \beta' = 1.2 - 2.0$). Diese Konstanten belegen die relativ schwachen Komplexierungseigenschaften des HCO_3^- -Ions.

Tabelle 3.9. Experimentell bestimmte Bildungskonstanten für die Hydrogencarbonatkomplexe dreiwertiger Actiniden und Lanthaniden bei 20 - 25°C

M	Medium	$\log \beta'_1$	$\log \beta'_2$	Methode *	Ref.
Am	0.2 M NaClO_4	4.8 ± 0.1	8.15 ± 0.1	Extr	Bidoglio '82 (88)
Am	0.5 M NaClO_4	2.0	3.83	Extr	Rao et al. '88 (91)
Eu	0.7 m NaClO_4	1.2 ± 0.3		Extr	Cantrell, Byrne '87 (89)
Eu	0.7 M NaClO_4	1.83 ± 0.15		Extr	Lee, Byrne '93 (90)
Ce		1.75 ± 0.11			
Gd		1.86 ± 0.11			
Tb		1.84 ± 0.10			
Yb		1.56 ± 0.14			
Cm	1.0 m NaCl	1.9 ± 0.2		TRLFS	Fanghänel et al. '98 (16)

* Extr = Flüssig-flüssig-Extraktion

TRLFS = Laser-Fluoreszenzspektroskopie

Abbildung 3.7 zeigt die relative Verteilung der An(III)-Hydrolyse- und -Carbonatspezies in 1 m NaCl, berechnet auf der Basis der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Konstanten und Modellparameter sowie der von Fanghänel et al. (16) ermittelten Bildungskonstante für $\text{Cm}(\text{HCO}_3)^{2+}$ ($\log \beta' = -1.9$). Lediglich unter reiner CO_2 -Atmosphäre ($p\text{CO}_2 = 1 \text{ atm}$) und relativ niedrigen pH-Werten trägt der Bicarbonatkomplex nennenswert zur An(III)-Gesamtkonzentration bei. Für die Chemie trivalenter Actiniden in natürlichen aquatischen Systemen, d.h. unter atmosphärischem CO_2 -Partialdruck ($p\text{CO}_2 = 10^{-3.5} \text{ atm}$) oder bei erhöhten CO_2 -Partialdrucken bis 0.01 atm, ist der Bicarbonatkomplex bedeutungslos gegenüber den reinen Carbonatkomplexen. Auf die Ermittlung thermodynamischer Modellparameter kann daher verzichtet werden.

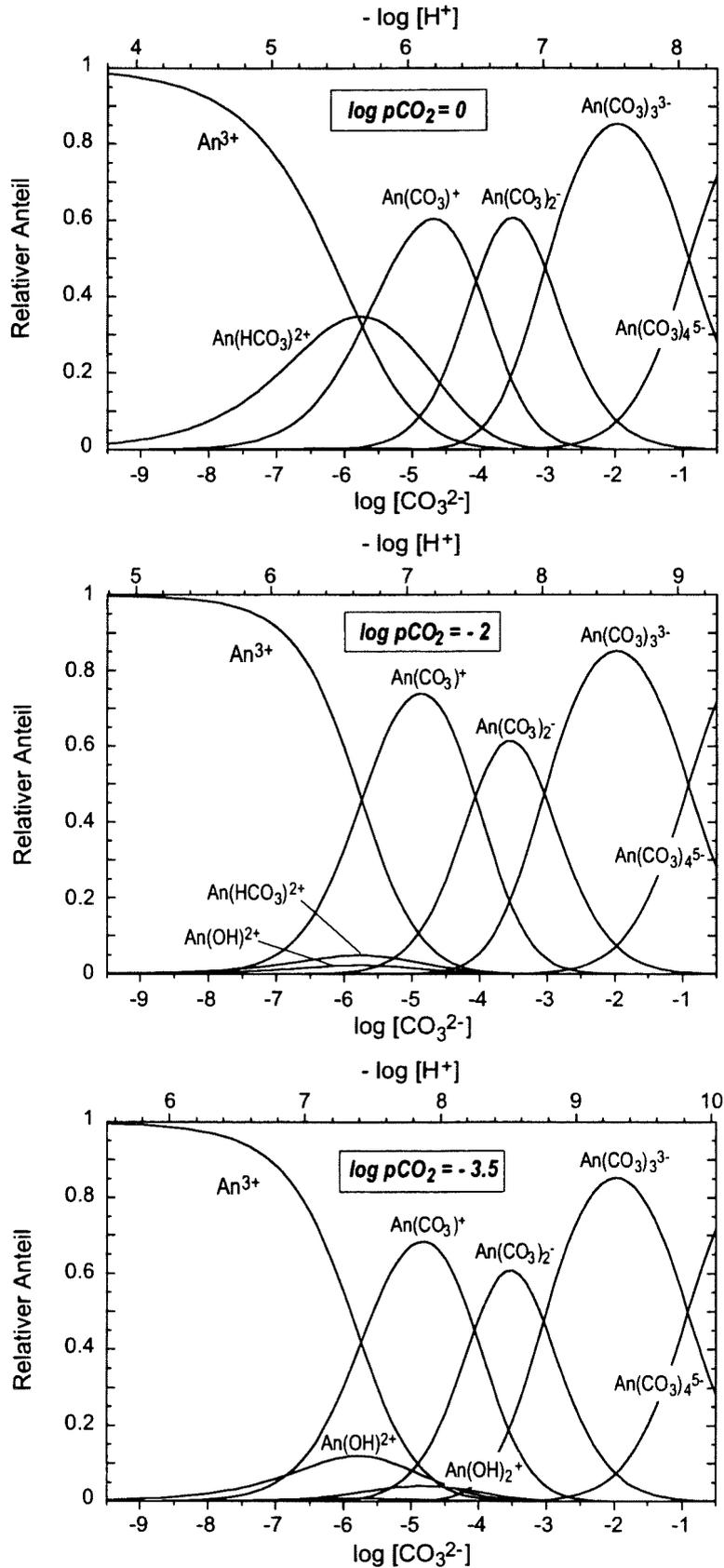
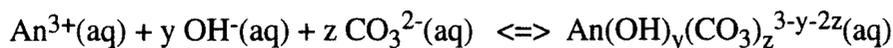


Abb. 3.7. Relative Anteile der An(III)-Spezies als Funktion der CO_3^{2-} - und H^+ -Konzentration unter $p\text{CO}_2 = 1, 10^{-2}$ und $10^{-3.5}$ atm in 1 m NaCl bei 25°C

3.4.3. Abschätzung der Bedeutung gemischter Hydroxocarbonatkomplexe



Die Bildung von gemischten Am(III)-Hydroxocarbonatkomplexen



mit

$$\beta'_{1yz} = \frac{[\text{An}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{3-y-2z}]}{[\text{An}^{3+}] [\text{OH}^{-}]^y [\text{CO}_3^{2-}]^z} \quad (3.11)$$

wurde von Bernkopf (45) und Bidoglio (88) postuliert zur Interpretation von Löslichkeitsdaten bzw. Verteilungsgleichgewichten. Da Hydrolyse- und Carbonatspezies ähnliche Bildungskonstanten besitzen, liegt die Vermutung nahe, daß sich bei vergleichbaren OH^{-} - und CO_3^{2-} -Konzentration gemischte Spezies bilden, zumal unter solchen Bedingungen auch das gemischte Am(III)-Hydroxocarbonat als löslichkeitsbestimmender Bodenkörper auftritt (s. Kap. 2). In der Diskussion der NEA (1) zur Am(III)-Carbonatkomplexierung, in den spektroskopischen Arbeiten von Fanghänel et al. (15, 17) zur Cm(III)-Carbonatkomplexierung und in Ce(III)-Löslichkeitsexperimenten von Ferri et al. (81) wurde jedoch gezeigt, daß unter CO_2 -Partialdrucken von 0.1 - 1 atm bei ($\text{pH} = 5 - 7.5$, $[\text{CO}_3^{2-}] \leq 10^{-4}$ m) und in Batch-Lösungen mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Puffern ($\text{pH} = 8 - 10$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4} - 1$ m) keine nennenswerten Anteile gemischter Hydroxocarbonat-Komplexe auftreten. Die jeweiligen Ergebnisse erwiesen sich als unabhängig von der OH^{-} -Konzentration bei konstanter Carbonatkonzentration. Diese Schlußfolgerung zog auch Meinrath (48, 49) aus den Ergebnissen von Am(III)-Löslichkeitsexperimenten unter $\text{pCO}_2 = 10^{-2}$ atm. Andererseits vermutete er einen merklichen Einfluß gemischter Spezies unter atmosphärischem CO_2 -Partialdruck ($\text{pCO}_2 = 10^{-3.5}$ atm), da unter diesen Bedingungen auch die Hydrolysespezies einen gewissen Beitrag zur Gesamtkonzentration liefern (vgl. Abb. 3.7).

Aus den Cm(III)-Fluoreszenzemissionsspektren von Fanghänel et al. (15) in 1 m NaCl lassen sich obere Grenzen für die Bildungskonstanten monomerer Hydroxocarbonat-Spezies abschätzen. Interpretiert man Spektren im Bereich $\log [\text{OH}^{-}] = -4.7$ bis -4.5 und $\log [\text{CO}_3^{2-}] = -4.0$ bis -3.5 mit der Bildung gemischter Spezies (111), (112) oder (121), so stellt dies aufgrund der beobachteten Abhängigkeiten der Spektren von $[\text{OH}^{-}]$ und $[\text{CO}_3^{2-}]$ eine starke Überbewertung dieser Spezies dar auf Kosten der reinen Carbonatkomplexe (102) und (103). Auf diese Weise erhält man folgende Maximalwerte für die Bildungskonstanten in 1 m NaCl:

$$\log \beta'_{111} < 11$$

$$\log \beta'_{112} < 15$$

$$\log \beta'_{121} < 16.5$$

Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der Regel, daß die Bildungskonstante einer Hydroxocarbonat-Spezies (1yz) aufgrund zunehmender Coulomb-Abstoßung zwischen den negativen Liganden niedriger ist als die Summe der Bildungskonstanten der Hydrolysespezies (1y0) und des Carbonatkomplexes (10z):

$$\log \beta'_{1yz} < \log \beta'_{1y0} + \log \beta'_{10z} \quad (3.12)$$

Mit den Bildungskonstanten der reinen Hydrolysespezies und Carbonatkomplexe in 1 m NaCl

$\log \beta'_{110} = 5.8$	$\log \beta'_{101} = 5.7$
$\log \beta'_{120} = 11.4$	$\log \beta'_{102} = 9.8$
$\log \beta'_{130} = 14.4$	$\log \beta'_{103} = 12.8$
	$\log \beta'_{104} = 13.8$

ergibt sich das in Abbildung 3.8 dargestellte Stabilitätsdiagramm für aquatische An(III)-Spezies in 1 m NaCl-Lösung. Der mögliche Stabilitätsbereich gemischter Spezies, abgeschätzt entsprechend der oben beschriebenen Obergrenzen für $\log \beta'_{111}$, $\log \beta'_{112}$ und $\log \beta'_{121}$ ist als schraffiertes Feld näherungsweise eingezeichnet. Man erkennt die reinen Carbonatkomplexe (10z) als dominierende An(III)-Lösungsspezies, wenn H^+ bzw. OH^- und CO_3^{2-} im Gleichgewicht stehen mit $pCO_2 \geq 10^{-3.5}$ atm (gestrichelte Linien). Bei $pCO_2 \geq 10^{-2}$ atm besitzen reine Hydrolysespezies (1y0) und gemischte Hydroxocarbonat-Komplexe (1yz) praktisch keine Bedeutung. Bei $pCO_2 = 10^{-3.5}$ atm können sie im Bereich $pH = 8 - 10$ kleinere Anteile zur An(III)-Gesamtkonzentration beitragen. Lediglich in Lösungen oberhalb $pH 10$, mit Carbonatgehalten weit unterhalb der Gleichgewichtskonzentration unter atmosphärischen Bedingungen, können gemischte Hydroxocarbonatkomplexe als dominierende An(III)-Spezies in Lösung auftreten.

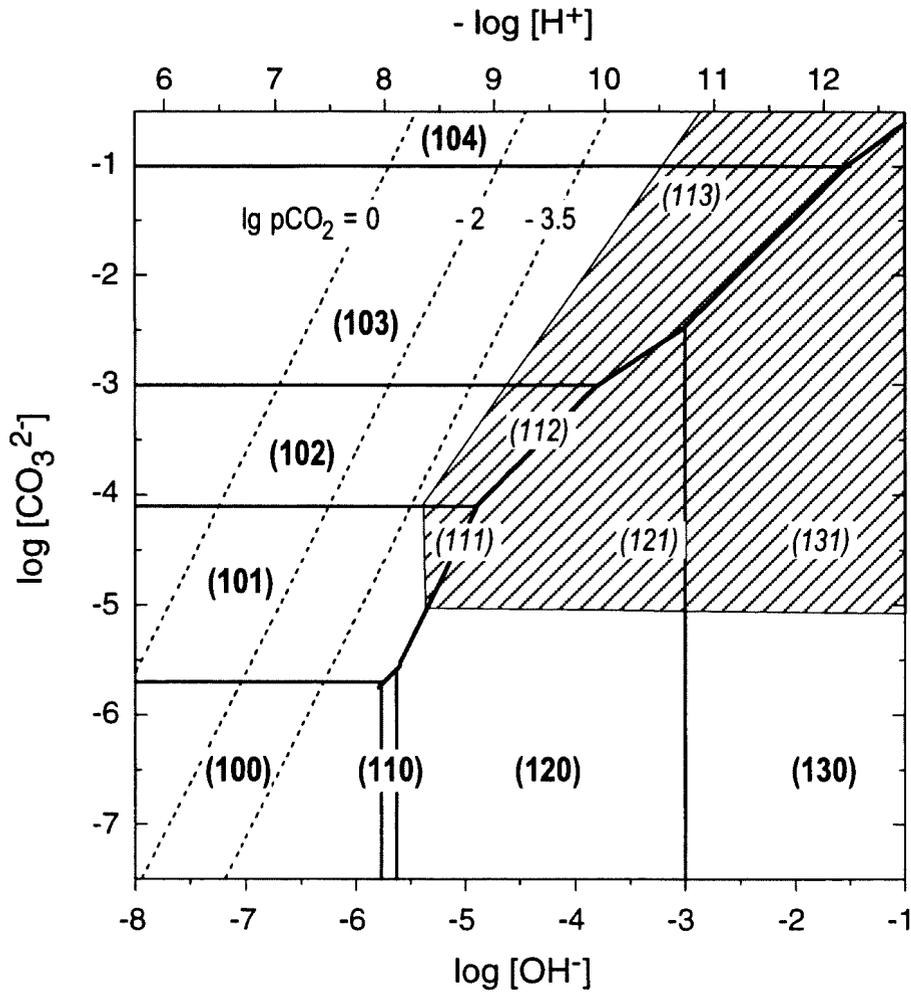


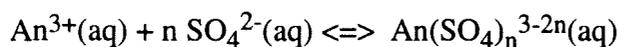
Abb. 3.8. Stabilitätsbereiche der Hydrolyse- und Carbonatspezies trivalenter Actiniden bei 25°C in 1 m NaCl; $(1yz) = \text{An}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{3-y-2z}$. Die Stabilitätslinien beschreiben ein äquimolares Verhältnis zwischen den jeweiligen Spezies. Das schraffierte Feld kennzeichnet den anhand von Obergrenzen für $\log \beta'_{1yz}$ abgeschätzten möglichen Predominanzbereich gemischter Spezies.

3.5. Komplexierung mit anderen anorganischen Ionen

In natürlichen Salzlösungen können, neben Chlorid, OH⁻ und Carbonat, eine Reihe weiterer anorganischer Anionen vorliegen, die als potentielle Komplexbilner in Frage kommen. Die wichtigsten dieser endlagerrelevanten Anionen (Sulfat, Phosphat, Fluorid und Silicat) werden in den folgenden Kapiteln beschrieben hinsichtlich ihrer Komplexierungsreaktionen mit An³⁺(aq)-Ionen.

3.5.1. Sulfatkomplexierung

Die Komplexierung von dreiwertigen Actiniden mit Sulfationen



mit

$$\beta'_n = \frac{[\text{An}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}]}{[\text{An}^{3+}] [\text{SO}_4^{2-}]^n} \quad (3.13)$$

wurde in den Kompilationen der NEA ⁽¹⁾ und der IAEA ⁽²⁾ diskutiert auf der Basis von Literaturdaten für Plutonium(III), Americium(III) und Curium(III), die nahezu ausschließlich anhand von Phasengleichgewichts-Experimenten (Ionenaustausch oder Flüssig-flüssig-Extraktion) ermittelt wurden. Die meisten Untersuchungen wurden i.A. in Perchlorat-Sulfat-Mischungen durchgeführt. Die Sulfatkomplexierung im Bereich pH > 2 wurde i.A. mit der Bildung von An(SO₄)⁺ und An(SO₄)₂⁻ beschrieben (Tab. 3.10). Lediglich McDowell und Coleman ⁽⁹³⁾ formulieren auch die Bildung von An(SO₄)₃³⁻. In stark sauren HClO₄/H₂SO₄-Lösungen muß zusätzlich mit der Bildung von HSO₄⁻-Komplexen gerechnet werden ⁽¹⁰¹⁾. Unter Berücksichtigung der Ionenstärke-Abhängigkeit stimmen die über Phasengleichgewichts-Experimente bei pH > 2 ermittelten Bildungskonstanten log β'₁ und log β'₂ für Am(III) und Cm(III) gut überein (Tab. 3.10, Abb. 3.9). In HClO₄/H₂SO₄-Lösungen wurden z.T. erheblich höhere Werte gefunden ^(1, 2). Solch stark saure Lösungen sind jedoch für natürliche aquatische Systeme nicht maßgebend.

Tabelle 3.10.b zeigt gegen I = 0 extrapolierten thermodynamischen Bildungskonstanten von An(SO₄)⁺ und An(SO₄)₂⁻. Die von der NEA-TDB ⁽¹⁾ für I = 0 berechneten Werte basieren auf ausgewählten Daten, die im Bereich pH = 3 - 4 gemessen wurden, während die IAEA ⁽²⁾ auch im stark sauren Bereich ermittelte Daten berücksichtigt. Die von Paviet, Fanghänel et al. ^(13, 18) spektroskopisch in NaCl/Na₂SO₄-Lösungen bestimmten Konstanten für Cm(III) sind signifikant niedriger.

Tabelle 3.10. Bildungskonstanten der An(III)-Sulfatkomplexe bei 25°C

a) Experimentell (im Bereich pH = 2 - 4) bestimmte Werte bei 25 ± 2 °C

M	Medium	log β'₁	log β'₂	log β'₃	Methode a)	Ref.
Am	I = 0, 25°C	3.76	5.64	5.29	Extr	McDowell,
Cm		3.88	5.70	5.15	log γ	Coleman '72 (93)
Am	0.1 M Na(ClO₄-SO₄)	2.5 ± 0.3	3.6 ± 0.4		Emig	Rösch et al. '90 (94)
Cm	0.1 M NH₄(Cl-SO₄)	2.45			Emig	Stepanov '73 (95)
Am	0.5 M Na(ClO₄-SO₄)	1.86	2.80		Ion.ex.	Aziz et al. '68 (96)
Am		1.85	2.83		Extr	
Cm		1.86	2.37		Ion.ex.	
Cm		1.85	2.70		Extr	
Am	0.75 M NH₄(ClO₄-SO₄)	1.78			Ion.ex.	Lebedev et al. '60 (97)
Cm		1.75	1.92			
Am	1 M Na(ClO₄-SO₄)	1.49	2.48		Ion.ex.	Bansal et al. '64 (98)
Am	1 M Na(ClO₄-SO₄)	1.57	2.66		Extr	Sekine '64, '65 (99, 100)
Am	1 M Na(ClO₄-SO₄)	1.49	2.36		Ion.ex.	Nair '68 (101)
Am	1 M NH₄(ClO₄-SO₄), 30°C	1.72			Extr	Khopkar, Mathur '80 (102)
Am	1.5 M NH₄(ClO₄-SO₄)	1.76	2.11		Ion.ex.	Lebedev et al. '60 (97)
Am	2 M Na(ClO₄-SO₄)	1.43	1.85		Extr	De Carvalho,
Cm		1.34	1.86			Choppin '67 (103),
Cm	3 m Na(Cl-SO₄)	0.93	0.61		TRLFS	Paviet et al. '96 (13)

b) Konstanten bei I = 0 und 25°C

M	log β°₁	log β°₂	log β°₃	Methode a)	Ref.
Am	3.85 ± 0.03	5.4 ± 0.7		SIT	NEA-TDB (1)
Pu	4.5 ± 0.5	6.7 ± 0.6		log γ	IAEA (2)
Am	4.2 ± 0.4	6.1 ± 0.5			
Cm	4.2 ± 0.4	5.7 ± 0.6			
Cm	3.25 ± 0.1	3.7 ± 0.2		TRLFS, Pitzer	Könnecke et al. '98 (18)

a) Ion.ex. = Ionenaustausch

Extr = Flüssig-flüssig-Extraktion

Emig = Elektromigration

TRLFS = Laser-Fluoreszenzspektroskopie

SIT = Extrapolation ausgewählter exp. Daten gegen I = 0 mit Hilfe der SIT

log γ = Rückrechnung gegen I = 0 anhand anderer Näherungen für Aktivitätskoeffizienten

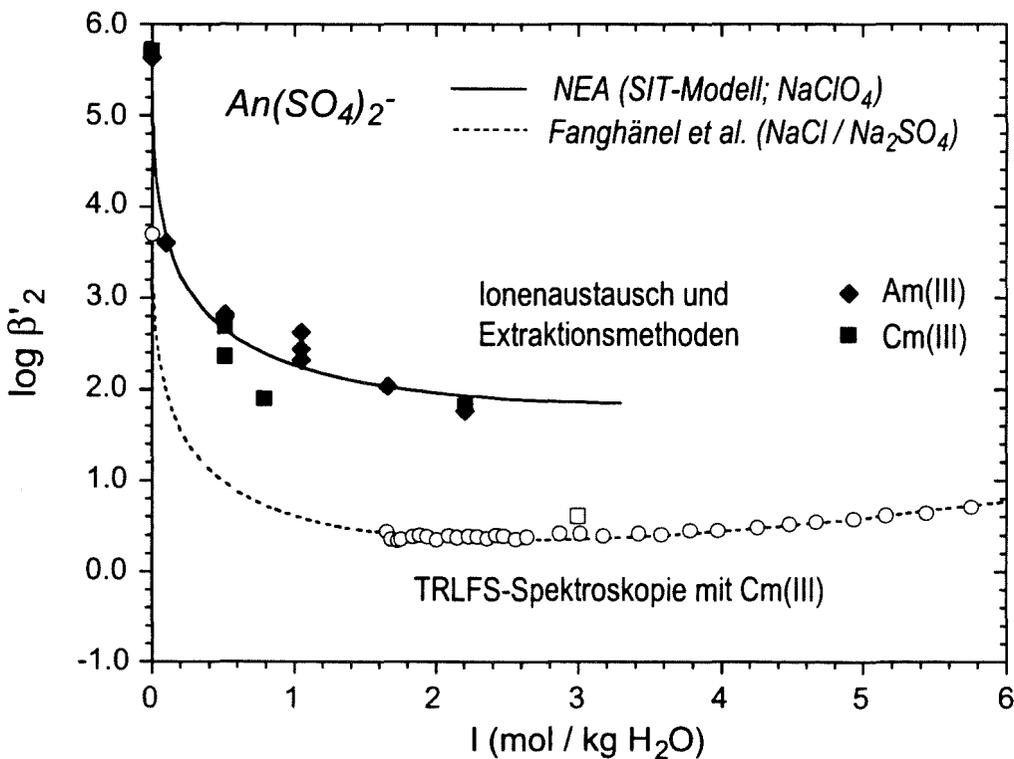
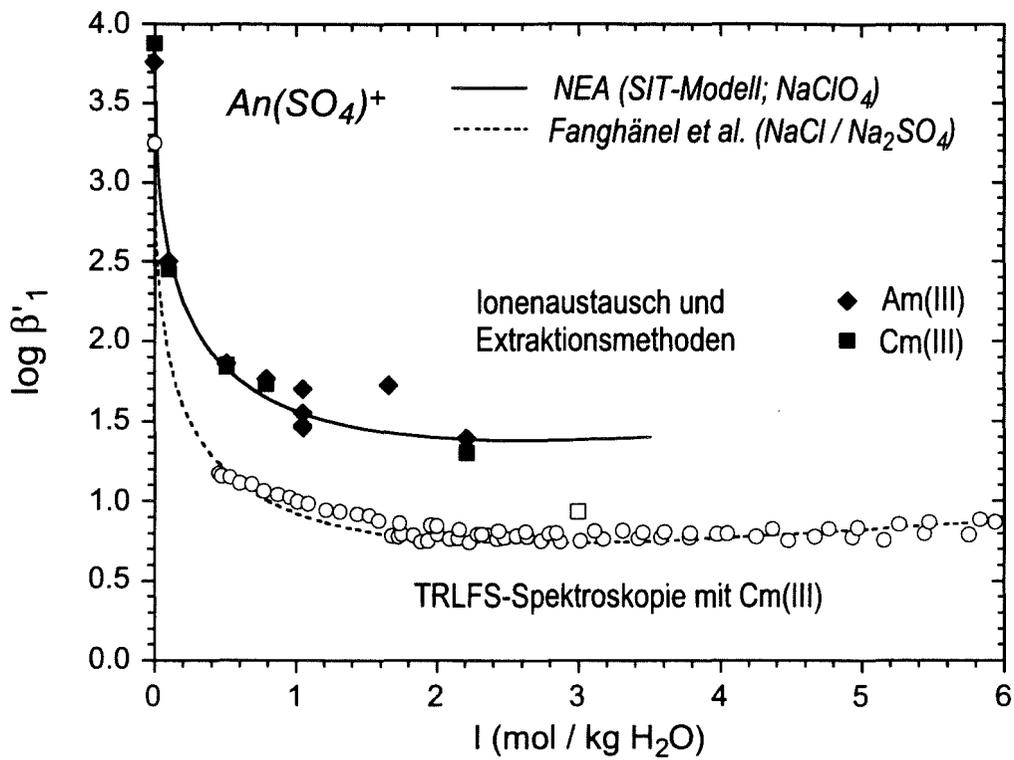


Abb. 3.9. Experimentell (bei $pH = 2 - 4$) bestimmte Bildungskonstanten für die Sulfatkomplexe von Am(III) und Cm(III) bei $25^\circ C$; Vergleich spektroskopischer Ergebnisse in $NaCl/Na_2SO_4$ (Paviet et al. (13,18)) mit Literaturdaten aus Verteilungsgleichgewichten in $NaClO_4/Na_2SO_4$ und $NH_4ClO_4/(NH_4)_2SO_4$

Die TRLFS-Untersuchungen von Paviet, Fanghänel et al. (13,18) beinhalten eine spektroskopische Charakterisierung der Komplexe $\text{Cm}(\text{SO}_4)^+$, $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ in bis zu 4.7 m Cs_2SO_4 -Lösung sowie die Ermittlung der Bildungskonstanten der Komplexe $\text{Cm}(\text{SO}_4)^+$ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ in $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Mischungen ($\text{pH} \approx 2$) unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Bildung des dritten Komplexes wurde erst bei Sulfatkonzentrationen oberhalb 1 m beobachtet. Die ermittelten $\log \beta'_1$ -Werte sind ca. 0.6 logarithmische Einheiten niedriger als Literaturdaten in $\text{NaClO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ oder $\text{NH}_4\text{ClO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösungen entsprechender Ionenstärke, die Werte für $\log \beta'_2$ sogar um 1.5 - 2 Größenordnungen (Abb. 3.9). Diese Unterschiede lassen sich höchstens teilweise auf unterschiedliche Aktivitätskoeffizienten in NaCl - gegenüber NaClO_4 - oder NH_4ClO_4 -Lösungen zurückführen.

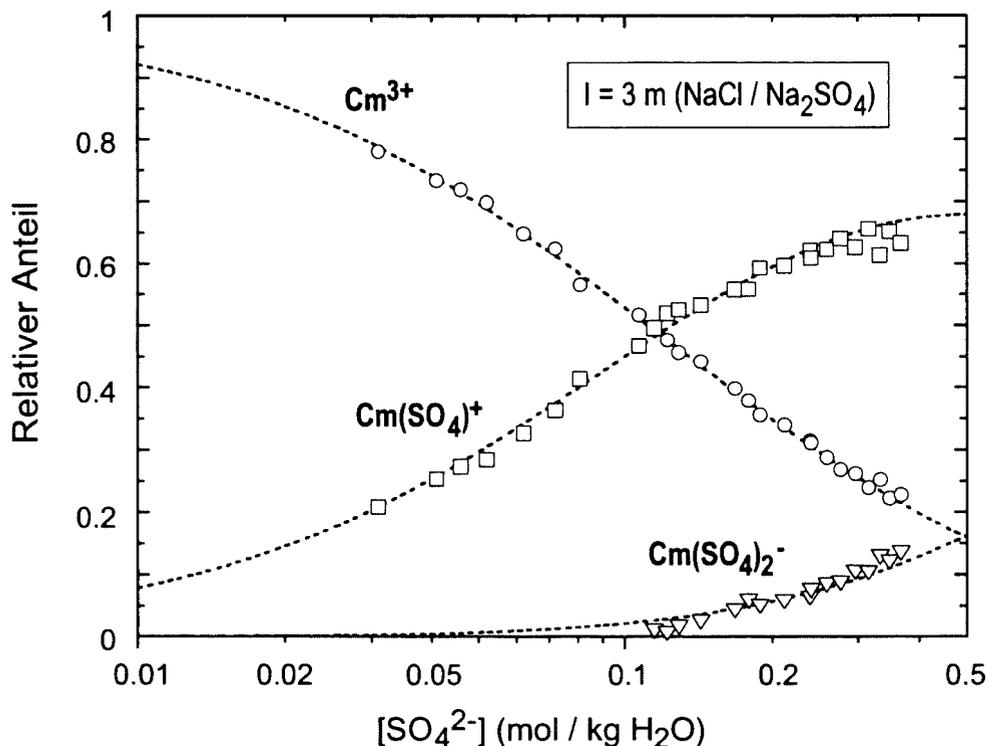


Abb. 3.10 Spektroskopisch bestimmte relative Anteile der Cm(III)-Spezies als Funktion der SO_4^{2-} -Konzentration bei $I = 3 \text{ m (NaCl/Na}_2\text{SO}_4)$ bei 25°C (Paviet et al.⁽¹³⁾)

Die Ursache für die Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen spektroskopischer Untersuchungen und Phasengleichgewichts-Experimenten wurde bereits bei der Diskussion zur Chloridkomplexierung beschrieben (Kap. 3.2). Absorptionsspektren oder Fluoreszenz-Emissionsspektren zeigen lediglich eine Veränderung der inneren Koordinationssphäre an, d.h. die Ersetzung von H_2O -Liganden durch Sulfationen. Die Verteilungskoeffizienten in Phasengleichgewichts-Experimenten werden hingegen auch durch Änderungen in der äußeren

Hydratationssphäre beeinflusst ("outer sphere" - Komplexe, Ionenpaarbildung). Byrne und Sholkovitz⁽²⁶⁾ weisen explizit darauf hin, daß es sich bei den Sulfatkomplexen der Lanthaniden um eine "outer sphere" - Komplexe handelt. Die auf Phasengleichgewichts-Untersuchungen basierenden Bildungskonstanten für LnSO_4^+ zeigen praktisch keine Abhängigkeit vom Ionenradius des Ln^{3+} -Ions ($\log \beta^{\circ}_1 = 3.60 \pm 0.08$ für $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$). Relativ schwache Effekte in der äußeren Hydratationssphäre werden jedoch in Modellen wie der SIT oder den Pitzer-Gleichungen als starke Ion-Ion Wechselwirkung betrachtet, d.h. sie sind nicht in der Komplexbildungskonstanten, sondern im Aktivitätskoeffizienten des An^{3+} -Ions enthalten.

Diese Problematik ist typisch für Untersuchungen mit schwachen Komplexbildnern. Bei Untersuchungen zur Komplexbildung mit Carbonat, Phosphat oder Fluorid, ist die Ligandenkonzentration üblicherweise im Spurenkonzentrationsbereich, d.h. die Aktivitätskoeffizienten werden ausschließlich von der Konzentration des Medium-Elektrolyten beeinflusst. In den Experimenten zur Sulfatkomplexbildung wird jedoch die Zusammensetzung des Mediums stark variiert (bei $I \approx \text{const.}$). Um einen Einfluß der Sulfationen zu beobachten, muß z.B. Perchlorat zu einem beträchtlichen Teil durch Sulfat ersetzt werden. Dies wirkt sich nicht nur indirekt (Wechselwirkungen in der äußeren Hydratationssphäre) sondern auch direkt auf die Aktivitätskoeffizienten der involvierten Spezies aus. Bei der Anwendung von Phasengleichgewichts-Methoden sind diese Effekt allesamt in der Komplexbildungskonstanten enthalten, was in der Regel zu einer Überschätzung der Komplexbildung führt.

Auf der Basis der von Paviet spektroskopisch ermittelten Bildungskonstanten der Cm(III)-Sulfatkomplexe a) in $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen bei $I = 3 \text{ m}$ und $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.03 - 0.37 \text{ m}$ ⁽¹³⁾, b) in 0.15 bzw. $0.55 \text{ m Na}_2\text{SO}_4 + 0 - 5.7 \text{ m NaCl}$ ⁽¹⁸⁾, bestimmte Könnecke einen Satz von Pitzer-Modellparametern im System Cm(III)-Na-SO₄-Cl-H₂O⁽¹⁸⁾. Dabei wurde auf die Parameter für das Cm^{3+} -Ion im System Cm(III)-Na-Cl-H₂O zurückgegriffen und die binären Parameter für $\text{Cm}_2(\text{SO}_4)_3$ aus bekannten isopiestic Daten für $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$ ⁽¹⁰⁴⁾ berechnet. Die Pitzer-Parameter und die simultan bestimmten Gleichgewichtskonstanten bei $I = 0$ sind in Tabelle 3.11 zusammengefaßt. Aufgrund der Problematik, daß sowohl die Wechselwirkung mit Chlorid als auch mit Sulfat bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden muß, ist das System stark unterbestimmt, so daß eine Reihe von Wechselwirkungsparametern zwischen Cm(III)-Spezies und SO_4^{2-} gleich 0 gesetzt werden mußten.

Tabelle 3.11. Pitzer-Parameter für Cm^{3+} und die Cm(III) -Sulfatkomplexe im System $\text{Cm(III)-Na-SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ bei 25°C (Könnecke et al. (18))

Binäre Parameter				
c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ
Cm^{3+}	Cl^-	0.5856	5.6	- 0.019 a)
Cm^{3+}	SO_4^{2-}	1.792 b)	15.044 b)	- 0.600 b)
$\text{Cm}(\text{SO}_4)^+$	Cl^-	- 0.091	- 0.390	0.048
$\text{Cm}(\text{SO}_4)^+$	SO_4^{2-}	0 c)	0 c)	0 c)
Na^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	- 0.354	- 0.400	0.051
Mischungsparameter				
c	c'	a	$\theta_{cc'}$	$\Psi_{cc'a}$
Cm^{3+}	Na^+	Cl^-	0.10 a)	0 a)
$\text{Cm}(\text{SO}_4)^+$	Na^+	SO_4^{2-}	0 c)	0 c)
$\text{Cm}(\text{SO}_4)^+$	Na^+	Cl^-	0 c)	0 c)
$\text{Cm}(\text{SO}_4)^+$	Na^+	SO_4^{2-}	0 c)	0 c)
a	a'	c	$\theta_{aa'}$	$\Psi_{aa'c}$
$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	Cl^-	Na^+	0 c)	0 c)
$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	SO_4^{2-}	Na^+	0 c)	0 c)

Bildungskonstanten der Komplexe $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ bei $I = 0$:

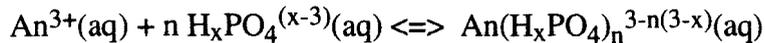
$$\log \beta^{\circ}_1 = 3.25$$

$$\log \beta^{\circ}_2 = 3.70$$

- a) berechnet aus isopiesticen Daten für NdCl_3 -Lösungen bzw. Löslichkeiten in den Systemen $\text{NdCl}_3\text{-NaCl}$ und $\text{NdCl}_3\text{-CaCl}_2$ (Könnecke et al. (14))
- b) berechnet aus isopiesticen Daten für $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$ von Rard (104)
- c) Diese Wechselwirkungsparameter im System $\text{Cm(III)-Na-SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ können nicht separiert werden von den binären Wechselwirkungsparametern zwischen $\text{Cm}(\text{SO}_4)^+$ und Cl^- bzw. zwischen Na^+ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$. Sie sind daher gleich 0 gesetzt.

3.5.2. Phosphatkomplexierung

Die Komplexbildung von dreiwertigen Actiniden mit den Anionen der Phosphorsäure



mit

$$\beta'_n = \frac{[\text{An}(\text{H}_x\text{PO}_4)_n^{3-n(3-x)}]}{[\text{An}^{3+}] [\text{H}_x\text{PO}_4^{(x-3)}]^n} \quad (3.14)$$

wurde untersucht von Borisov et al. (105), Moskvina (106, 107), Lebedev et al. (108) und Rao et al. (109) (Tabelle 3.12). Im sauren Bereich ($\text{pH} = 0 - 4$) wird übereinstimmend die Komplexbildung mit H_2PO_4^- -Liganden beschrieben, während im Bereich $\text{pH} = 7 - 8$ die Komplexbildung mit HPO_4^{2-} oder PO_4^{3-} als dominierend angesehen wird.

Die von Moskvina (106, 107) berichteten Bildungskonstanten für die Komplexe $\text{An}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n^{3-n}$ mit $n = 2, 3$ und 4 werden sowohl von der NEA (1) als auch von der IAEA (2) angezweifelt, seine Bildungskonstanten für die Komplexe CmPO_4° und $\text{Cm}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ als unrealistisch hoch eingestuft. Für den Komplex $\text{AnH}_2\text{PO}_4^{2+}$ werden bei 25°C folgende thermodynamische Bildungskonstanten empfohlen:

$$\text{NEA-TDB (1): } \log \beta'_1 (\text{AnH}_2\text{PO}_4^{2+}) = 3.0 \pm 0.5$$

$$\text{IAEA (2): } \log \beta'_1 (\text{AnH}_2\text{PO}_4^{2+}) = 2.5 \pm 0.1 \text{ (für An = Np, Pu, Am, Cm)}$$

Bei der Zusammenstellung der thermodynamischen Daten für Am(III) in Appendix 5 wird auf die von der NEA-TDB empfohlenen Daten zurückgegriffen. Auf der Basis von Ergebnissen mit Gd(III) schätzten Byrne und Sholkovitz (26) folgende Bildungskonstanten für Phosphatkomplexe von Lanthaniden (in 0.7 m NaCl bei 25°C):

$$\text{LnH}_2\text{PO}_4^{2+}: \quad \log \beta'_1 \leq 2$$

$$\text{LnHPO}_4^+: \quad \log \beta'_1 \approx 4$$

$$\text{LnPO}_4^\circ: \quad \log \beta'_1 = 8.9 \text{ (Ln = Nd) bzw } 9.3 \text{ (Ln = Eu, Gd)}$$

Die ersten beiden Werte stimmen überein mit den experimentellen Daten für die analogen Actinid(III)-Komplexe (s. Tab. 3.12). Byrne und Sholkovitz (26) geben an, daß den Phosphatkomplexen in Meerwasser keine Bedeutung beigemessen werden muß.

Rai et al. (110) untersuchten die Löslichkeit von amorphem $\text{AmPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ im Bereich $\text{pH} = 1 - 10$ bei Phosphatkonzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-3} mol/L . Sie berechneten das Löslichkeitsprodukt zu $\log K^\circ_{\text{sp}} = -24.79 \pm 0.18$. Die Löslichkeiten im Bereich $\text{pH} > 3.5$

lagen unterhalb der Nachweisgrenze von 10^{-9} mol/L. Bildungskonstanten für Phosphatkomplexe wurden nicht ermittelt.

Tabelle 3.12. Experimentell bestimmte Bildungskonstanten der An(III)-Phosphatkomplexe bei 20 - 30°C

An(H₂PO₄)_n³⁻ⁿ

M	Medium	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄	Methode a)	Ref.
Am	0.2 M NH ₄ ClO ₄ , 20°C (I = 0)	1.69 (2.5) b)				Ion.ex.	Borisov et al. '66 (105)
Am	1.0 M NH ₄ Cl, RT (I = 0)	1.48 (2.4) b)	2.10 (3.6) b)	2.85 (5.6) b)	3.40 (6.3) b)	Ion.ex.	Moskvin '69 (106), Moskvin '71 (107)
Np		(2.4) b)	(3.7) b)	(5.6) b)			
Pu		(2.4) b)	(3.7) b)	(5.6) b)	(6.2) b)		
Cm		(2.4) b)	(3.6) b)	(5.6) b)	(6.2) b)		
Am	1 -13 M H ₃ PO ₄ , 23°C (I = 0)	(2.73) b)				Spec	Lebedev et al. '79 (108),
Am	0.5M NH ₄ ClO ₄ , 20°C 0.5M NH ₄ ClO ₄ , 30°C (I = 0)	1.69 1.97 (2.1 ± 0.1) b)				Extr	Rao et al.'88 (91), Rao et al.'86 (109)

An(HPO₄)_n³⁻²ⁿ

M	Medium	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄	Methode a)	Ref.
Am	0.5M NH ₄ ClO ₄ , 20°C (I = 0, 30°C)	3.76 (4.1 ± 0.1) b)				Extr	Rao et al.'88 (91), Rao et al.'86 (109)

An(PO₄)_n³⁻³ⁿ

M	Medium	log β ₁	log β ₂	log β ₃	log β ₄	Methode a)	Ref.
Cm	1.0 M NH ₄ Cl, RT	17.5	34.1			Ion.ex.	Moskvin '69 (106), Moskvin '71 (107)

a) Ion.ex. = Ionenaustausch

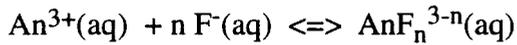
Extr = Flüssig-flüssig-Extraktion

Spec = Absorptionsspektroskopie

b) von den Autoren für I = 0 berechnet

3.5.3. Fluoridkomplexierung

Die in den Kompilationen der NEA (1) und IAEA (2) diskutierten Literaturdaten zu den Komplexierungsgleichgewichten von Americium(III) und Curium(III)



mit

$$\beta'_n = [\text{AnF}_n^{3-n}] / [\text{An}^{3+}] [\text{F}^{-}]^n \quad (3.15)$$

sind in Tabelle 3.13 zusammengefaßt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionenstärken schwanken die Ergebnisse, die überwiegend auf Phasengleichgewichts-Experimenten (Ionenaustausch, Extraktion) basieren, um ca. 0.5 logarithmische Einheiten. Ähnliche Diskrepanzen werden von Byrne und Shokovitz (26) für die Lanthaniden berichtet. Auffallend sind auch die relativ großen Unterschiede der von Choppin et al. (115 - 117) berichteten $\log \beta'_1$ -Werte für Eu(III) im Vergleich zu Am(III) und Cm(III).

Über das Auftreten des Komplexes $\text{AnF}_3^{\circ}(\text{aq})$ im Bereich von Fluoridkonzentrationen zwischen 10^{-3} und 10^{-2} mol/L herrscht in der Literatur keine Einigkeit. (Bei höheren Fluoridkonzentrationen wird das Löslichkeitsprodukt von $\text{AmF}_3(\text{cr})$, $\log K^{\circ}_{\text{sp}} = -13.3 \pm 2.5$ (1), überschritten.) Die IAEA (2) favorisiert ein chemisches Modell mit $\text{AnF}_2^{+}(\text{aq})$, $\text{AnF}_3^{\circ}(\text{aq})$, und selektiert die Bildungskonstanten von Aziz und Lyle (114) bei $I = 0.5$ M als zuverlässigste Daten. Im Gegensatz dazu bevorzugt die NEA-TDB (1) die Ergebnisse von Choppin und Unrein (117) bzw. Nash und Cleveland (111). Letztere Autoren fanden selbst bei Fluoridkonzentrationen von $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L keinen Hinweis auf die Bildung von $\text{AnF}_3^{\circ}(\text{aq})$. Die NEA-TDB (1) empfiehlt folgende, mit Hilfe von SIT-Parametern gegen $I = 0$ extrapolierte thermodynamische Bildungskonstanten für die Fluorokomplexe von Americium(III):

$$\log \beta^{\circ}_1 = 3.4 \pm 0.4$$

$$\log \beta^{\circ}_2 = 5.8 \pm 0.2$$

Fanghänel et al. (118) führen zur Zeit eine systematische spektroskopische Untersuchung der Cm(III)-Fluoridkomplexierung als Funktion der NaCl-Konzentration durch. Die vor kurzem in 1 m NaCl ermittelte Konstante von $\log \beta'_1 = 2.5 \pm 0.1$ (118) stimmt gut überein mit den Daten von Choppin und Unrein (117) in 1 M NaClO_4 .

Tabelle 3.13. Experimentell bestimmte Bildungskonstanten der An(III)-Fluorokomplexe

M	Medium	log β'_1	log β'_2	log β'_3	Methode ^{a)}	Ref.	
Am	0.1 M NaClO ₄ , 25°C	2.59	4.75		Ion.ex.	Nash, Cleveland '84 (111)	
Am Cm	0.1 M HClO ₄ , 23°C			(4.13) ^{c)} (3.90) ^{c)}	Sol	Feay, '54 (112)	
Am	0.1 M NaClO ₄ , 25°C	3.32			Emig	Makarova et al. '73 (113)	
Am Cm	0.5 M NaClO ₄ , 25°C	3.39 3.34	6.11 6.18	9.00 9.08	Extr	Aziz, Lyle, '69 (114)	
Am Cm	1.0 M NaClO ₄ , 25°C	2.93 2.93			Extr	Jones, Choppin '69 (115), Degischer, Chop. '75 (116)	
Am Cm	1.0 M NaClO ₄ , 25°C	2.49 2.61			Extr	Choppin, Unrein '76 (117)	
Cm	1.0 m NaCl, 25°C	2.5			TRLFS	Fanghänel et al. '98 (118)	
Nd Eu	0.7 m NaCl, 25°C	2.97 ^{b)} 3.24 ^{b)}				Byrne, Sholkovitz '96 (26)	
	log β'_1 (Temp.)	10°C	25°C	40°C	55°C		
Am Cm Eu	1.0 M NaClO ₄	2.39 2.50 3.11	2.49 2.61 3.33	2.57 2.68 3.51	2.71 2.81 3.58	Extr	Choppin, Unrein '76 (117)

a) Ion.ex. = Ionenaustausch

Sol = Löslichkeit

Extr = Flüssig-flüssig-Extraktion

Spec = Absorptionsspektroskopie

Emig = Elektromigration

TRLFS = Laser-Fluoreszenzspektroskopie

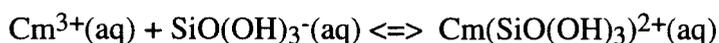
b) Schätzwerte basierend auf einer umfangreichen Kompilation und Tendenzen in der Lanthanidenreihe

c) stufenweise Konstante für das Gleichgewicht $AnF_2^+(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons AnF_3^0(aq)$

Anmerkung: Die von den einzelnen Autoren angegebenen Fehlerintervalle sind generell ≤ 0.1 log. Einheiten und somit wesentlich kleiner als die Diskrepanzen zwischen den Daten verschiedener Autoren.

3.5.4. Silicatkomplexierung

Zur Komplexierung von trivalenten Actiniden mit Kieselsäuren, die in natürlichen Gewässern in Konzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-3} mol/L vorliegen können, ist in der Literatur nur wenig bekannt. Für Np(III), Pu(III) und Am(III) liegen keine experimentelle Daten vor. Steinle et al. (119) untersuchten die Komplexierung von Cm(III) mit Monokieselsäure anhand der TRLFS im Bereich pH = 5.0 - 5.5. Die Bildung eines monomeren Komplexes konnte nachgewiesen werden:



mit

$$\beta'_1 = \frac{[\text{Cm}(\text{SiO}(\text{OH})_3)^{2+}]}{[\text{Cm}^{3+}] [\text{SiO}(\text{OH})_3^{-}]} \quad (3.16)$$

Die Bildungskonstante in 0.1 M NaClO₄ stimmt gut überein mit einem von Jensen und Choppin (120) in 0.1 M NaClO₄ anhand von Extraktionsexperimenten und TRLFS bestimmten Wert für Eu(III). Diese Autoren berichten zusätzlich eine Bildungskonstante für den Komplex Eu(SiO(OH)₃)₂⁺:

$$\text{Cm(III):} \quad \log \beta'_1 = 7.4 \pm 0.1 \quad (119)$$

$$\text{Eu(III):} \quad \log \beta'_1 = 7.26 \pm 0.2 \quad (120) \quad \log \beta'_2 = 11.7 \pm 0.4 \quad (120)$$

Im Gegensatz zu Jensen und Choppin (120) beobachteten Steinle et al. (119) schon bei Kieselsäure-Gesamtkonzentrationen unterhalb 10^{-3} mol/L eine Tendenz zur Oligomerisierung oder Polymerisierung der Kieselsäure, was die Untersuchung der Komplexierungsreaktionen bei höheren Kieselsäurekonzentrationen erschwert. Untersuchungen bei niedrigeren Si(OH)₄-Konzentrationen erfordern jedoch die Erhöhung des pH-Wertes wegen der relativ niedrigen Dissoziationskonstanten der Orthokieselsäure ($\text{p}K_1 = 9.6$, $\text{p}K_2 = 13.0$). Bei pH > 7 wird die Lösungsschemie trivalenter Actiniden dann aber primär durch die Hydrolysereaktionen bestimmt.

3.6. Zusammenfassung des chemisch-thermodynamischen Modells für aquatische Spezies trivalenter Actiniden in NaCl-Lösung

Neben $An^{3+}(aq)$ -Ionen müssen für die chemische Speziation im wesentlichen die monomeren Hydrolysespezies $An(OH)_n^{3-n}$ ($n = 1 - 3$) und Carbonatkomplexe $An(CO_3)_n^{3-2n}$ ($n = 1 - 4$) berücksichtigt werden. Der Bicarbonatkomplex $An(HCO_3)_n^{2+}$ spielt nur unter extrem hohen CO_2 -Partialdrücken ($pCO_2 \geq 1$ atm) eine Rolle und gemischte Hydroxocarbonat-Spezies sind nur bei hohen pH-Werten und gleichzeitig relativ niedrigen Carbonatgehalten ($pCO_2 < 10^{-4}$ atm) zu erwarten. Chlorokomplexe sind selbst in konzentrierter NaCl-Lösung ohne Bedeutung. In carbonatfreien oder carbonatarmen Lösungen hat die Anwesenheit anderer komplexierender Anionen folgende Auswirkungen:

Bei $pH < 7$ und Sulfatkonzentrationen oberhalb 10^{-2} m wird die Speziation geprägt durch die Bildung von $An(SO_4)^+$, bei Fluoridkonzentrationen im Bereich $10^{-3} - 10^{-2}$ m durch die Fluorokomplexe AnF^{2+} und AnF_2^+ . Bei Phosphatkonzentrationen von 10^{-2} m bildet sich in sauren Lösungen der Komplex $An(H_2PO_4)^{2+}$, während im Bereich $pH = 6 - 8$ schon ab Phosphatkonzentrationen von 10^{-4} m die Komplexe $An(HPO_4)^+$ bzw. $An(PO_4)^\circ$ dominieren. Ob An(III)-Komplexe mit Monokieselsäure $An(SiO(OH)_3)^{2+}$ im Bereich $pH = 5 - 7$ eine gewisse Bedeutung erlangen können, oder ob sich bereits bei Konzentrationen unterhalb 10^{-3} m (in Salzlösungen instabile) polymere Silicate bilden, ist noch nicht endgültig geklärt.

In Bezug auf die Aktivitätskoeffizienten sowie auf die Hydrolyse- und Komplexbildungskonstanten muß nicht differenziert werden zwischen Np(III), Pu(III), Am(III) und Cm(III). Im Rahmen von ± 0.2 logarithmischen Einheiten lassen sich diese Actiniden sowie die Lanthaniden Nd(III) bzw. Eu(III) mit denselben Konstanten und Parametern beschreiben.

Das Ion-Ion Wechselwirkungsmodell von Pitzer ⁽⁵⁾ und der Parametersatz von Harvie et al. ⁽⁷⁾ bilden die Grundlage für die thermodynamische Beschreibung der Gleichgewichtsreaktionen von An(III)-Spurenkomponenten in aquatischen Systemen der ozeanischen Salze. In NaCl-Lösungen lassen sich die Aktivitätskoeffizienten der aquatischen An(III)-Spezies berechnen mit den Pitzer-Parametern in Appendices 1 - 4. Die Parameter für das An^{3+} -Ion wurden von Nd³⁺ übernommen, diejenigen für An(III)-Komplexspezies basieren auf TRLFS-Untersuchungen mit Cm(III) zur Abhängigkeit der Komplexbildungsgleichgewichte von der NaCl- bzw. CaCl₂-Konzentration (Fanghänel et al. ^(11 - 18)). Die in Appendix 5 zusammengefaßten Hydrolyse- und Komplexbildungskonstanten bei $I = 0$ basieren auf experimentellen Daten für Am(III) und Cm(III), sowohl in NaCl- als auch in NaClO₄-Lösung. Die molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien der entsprechenden Americium(III)-Spezies sind in Appendix 5 ebenfalls aufgelistet.

4. Modellvorhersagen und experimentelle Löslichkeitsdaten

Die in den Kapiteln 2 und 3 beschriebenen Konstanten $\log K^{\circ}_{sp}$ und $\log \beta^{\circ}$ für die Festflüssig-Phasengleichgewichte bzw. für die Gleichgewichtsreaktionen in Lösung stellen zusammen mit den Pitzer-Parameter zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ein umfassendes thermodynamisches Gesamtmodell dar, mit dem sich die Löslichkeit von dreiwertigem Americium in NaCl-Lösungen modellieren bzw. vorhersagen läßt. Im folgenden soll nun das im vorliegenden Bericht erstellte Gesamtmodell getestet bzw. verifiziert werden. Zu diesem Zweck werden die in der Literatur beschriebenen Löslichkeitsdaten von Am(III) verglichen mit Modellvorhersagen. Eine Vorhersage der Löslichkeit von Am(III), d.h. der Gesamtkonzentration $[Am(III)]_t$ als Funktion der Konzentrationen von H^+ , OH^- und CO_3^{2-} in der jeweiligen NaCl-Lösung, beinhaltet zwei Schritte.

1. Zunächst stellt sich die Frage, welche feste Phase unter den gegebenen Bedingungen als thermodynamisch stabiler, d.h. löslichkeitsbestimmender Bodenkörper zu erwarten ist, wobei in gewissen Grenzen durchaus möglich ist, daß aus kinetischen Gründen nicht die thermodynamisch stabile Festphase gebildet wird, sondern ein anderer, metastabiler Bodenkörper vorliegt.

2. Das Löslichkeitsprodukt und die Gleichgewichtskonzentrationen der Am(III)-Spezies lassen sich dann berechnen aus den thermodynamischen Konstanten bei $I = 0$ und den Aktivitätskoeffizienten der involvierten Spezies. Die Gesamtkonzentration $[Am(III)]_t$ setzt sich zusammen aus der Konzentration an freien, nicht-komplexierten Am^{3+} -Ionen, Am(III)-Hydrolysespezies, Am(III)-Carbonatkomplexe und Am(III)-Komplexe mit weiteren anorganischen Liganden:

$$\begin{aligned}
 [Am(III)]_t = & [Am^{3+}] + \sum [Am(OH)_n^{3-n}] & (4.1) \\
 & + \sum [Am(CO_3)_n^{3-2n}] \\
 & + \sum [Am(OH)_y(CO_3)_z^{3-y-2z}] \\
 & + \sum [Am(L)_n]
 \end{aligned}$$

wobei L für Chlorid oder weitere mögliche Liganden steht. Wie bereits in Kapitel x gezeigt wurde, spielen Chlorokomplexe selbst in konzentrierten NaCl-Lösungen praktisch keine Rolle. Sie können bei den nachfolgenden Berechnungen ebenso vernachlässigt werden wie Bicarbonatkomplexe und gemischte Hydroxo-Carbonatspezies. Andere Liganden wie Sulfat, Phosphat, Fluorid und Silicat sind in den nachfolgenden Beispielen nicht involviert, so daß neben der Hydrolyse lediglich reine Carbonatkomplexe berücksichtigt werden müssen.

Die Löslichkeit von Americium(III) im System Am(III)-Na-OH-HCO₃-CO₃-Cl-H₂O (oder im entsprechenden System in NaClO₄-Lösung) ist demnach gegeben durch folgende Gleichungen

a) mit amorphem Am(OH)₃(am) oder gealtertem, kristallinen Am(OH)₃(cr) als löslichkeitsbestimmendem Bodenkörper:

$$[\text{Am(III)}]_t = \frac{K'_{\text{sp}}(\text{AH})}{[\text{OH}^-]^3} (1 + \sum \beta'_{1n0} [\text{OH}^-]^n + \sum \beta'_{10n} [\text{CO}_3^{2-}]^n) \quad (4.2)$$

b) mit Am₂(CO₃)₃(s) als löslichkeitsbestimmendem Bodenkörper:

$$[\text{Am(III)}]_t = \frac{(K'_{\text{sp}}(\text{AC}))^{1/2}}{[\text{CO}_3^{2-}]^{3/2}} (1 + \sum \beta'_{1n0} [\text{OH}^-]^n + \sum \beta'_{10n} [\text{CO}_3^{2-}]^n) \quad (4.3)$$

c) mit AmOHCO₃(s) als löslichkeitsbestimmendem Bodenkörper:

$$[\text{Am(III)}]_t = \frac{K'_{\text{sp}}(\text{AHC})}{[\text{OH}^-][\text{CO}_3^{2-}]} (1 + \sum \beta'_{1n0} [\text{OH}^-]^n + \sum \beta'_{10n} [\text{CO}_3^{2-}]^n) \quad (4.4)$$

d) mit NaAm(CO₃)₂(s) als löslichkeitsbestimmendem Bodenkörper:

$$[\text{Am(III)}]_t = \frac{K'_{\text{sp}}(\text{NAC})}{[\text{Na}^+][\text{CO}_3^{2-}]^2} (1 + \sum \beta'_{1n0} [\text{OH}^-]^n + \sum \beta'_{10n} [\text{CO}_3^{2-}]^n) \quad (4.5)$$

Für die Modellberechnungen werden $\log K'_{\text{sp}}$ und $\log \beta'_{1n0}$ aus den in Appendix 5 aufgelisteten Konstanten bei $I = 0$ (Appendix 5) berechnet. Die jeweils benötigten Aktivitätskoeffizienten werden mit den Pitzer-Gleichungen und den Parametern in Appendices 1 - 4 berechnet.

4.1. $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ in carbonatfreien Lösungen

Abbildung 4.1 zeigt experimentelle Löslichkeitsdaten für Am(III)-Hydroxid bei der Ionenstärke $I = 0.1$ m. Die Daten von Stadler und Kim (46, 47), Silva (36), Edelstein et al. (37) sowie Nitsche und Edelstein (39) bilden im wesentlichen die Grundlage für die von der NEA-TDB (1) empfohlenen thermodynamischen Löslichkeitprodukte und Hydrolysekonstanten. Während Edelstein et al. (37) sowie Nitsche und Edelstein (39) ihre Bodenkörper als amorph bezeichneten, berichtete Silva (36) über ein röntgenographisch identifiziertes kristallines $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$. Stadler und Kim (46, 47) beobachteten mit zunehmender α -Aktivität eine Erhöhung der Löslichkeit um ca. 0.6 logarithmische Einheiten. Sie interpretierten diesen Effekt mit einer Abnahme der Kristallinität aufgrund der amorphisierenden Wirkung der α -Strahlung. Im Rahmen der Streubreite stimmen ihre experimentellen Daten mit denen von Silva (36) überein. Unter Verwendung der von der NEA-TDB (1) empfohlenen thermodynamischen Löslichkeitprodukte

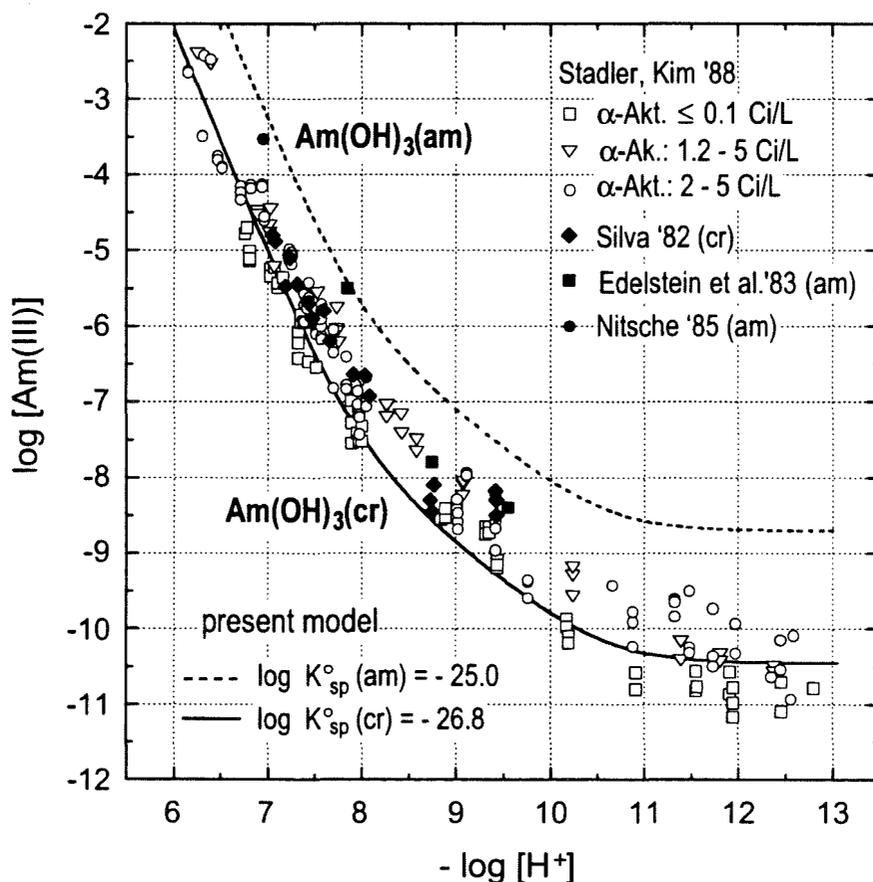


Abb. 4.1. Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ und $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ in carbonatfreier 0.1 m NaClO_4 bzw. 0.1 m NaCl (\circ) bei 25°C. Die exp. Daten stammen von Stadler und Kim (46), Silva (36), Edelstein et al. (37) sowie Nitsche und Edelstein (39), die Berechnungen wurden mit dem Modell der vorliegenden Arbeit und den von der NEA-TDB (1) empfohlenen Löslichkeitsprodukten durchgeführt.

für $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ und $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ beschreibt unser Modell recht gut den Verlauf dieser Löslichkeitsdaten über den gesamten pH-Bereich. Dies bestätigt die im Modell implizierten Hydrolysekonstanten und Aktivitätskoeffizienten.

Die experimentellen Daten von Stadler und Kim⁽⁴⁶⁾ in 0.6 m NaCl und die von Runde⁽⁵¹⁾ in 5.6 m NaCl werden weniger gut beschrieben (Abb. 4.2)). Die mit $\log K^\circ_{\text{sp}} = -26.8$ vorhergesagten Löslichkeitskurven (gestrichelte Linien) sind parallel zu höheren Werten verschoben. Die Ursache dafür liegt weniger in den Modellparametern für die aquatischen Spezies, sondern vielmehr darin, daß in diesen Experimenten stabilere, d.h. stärker gealterte Bodenkörper vorlagen, die einem thermodynamischen Löslichkeitsprodukt von $\log K^\circ_{\text{sp}} = -27.1$ bzw. -27.5 entsprechen. Benutzt man diese Werte, bzw. die entsprechenden $\log K^\circ_{\text{sp}}$ -Werte der jeweiligen Autoren (durchgezogene Linien), so findet man wiederum zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Modellvorhersage und experimentellen Daten.

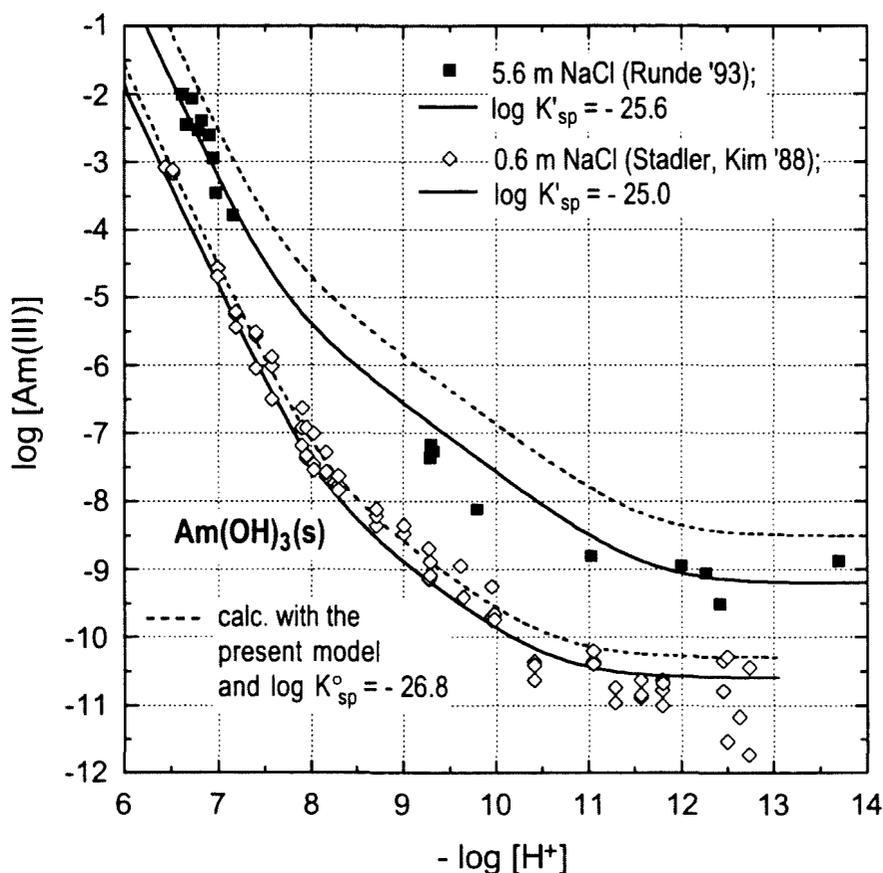


Abb. 4.2. Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ in carbonatfreier 0.6 und 5.6 m NaCl-Lösung; exp. Daten von Stadler und Kim⁽⁴⁶⁾ bzw. Runde⁽⁵¹⁾ und Modellrechnungen: --- mit $\log K^\circ_{\text{sp}} = -26.8$ (NEA-TDB) — mit $\log K'_{\text{sp}} = -25.0$ in 0.6 m NaCl^(47.), bzw. -25.6 in 5.6 m NaCl⁽⁵¹⁾,

Abbildung 4.3 zeigt einen Vergleich experimenteller Löslichkeiten von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$. Rai et al. (41, 42) führten jeweils in verdünnter wässriger Lösung (ohne Hintergrund-Elektrolyt) Batch-Löslichkeitsexperimente durch (Abb. 4.3.a). Die enorme Streuung der Daten kann nur mit Unterschieden in der Kristallinität des Bodenkörpers im jeweiligen Batch-Experiment erklärt werden. Im Verlauf der Am(III)-Experimenten zeigten Röntgenanalysen bei $\text{pH} = 7.5$ und 9.6 das Vorliegen eines amorphen $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$, während Stichproben bei $\text{pH} > 9.6$ Hinweise auf eine höhere Kristallinität lieferten (41). Mit Pu(III) wurden zusätzlich Löslichkeitsexperimente in Endlager-typischen Salzlaugen durchgeführt (42). Eine dieser Laugen enthielt neben kleineren Anteilen anderer ionischer Komponenten ca. $5.9 \text{ mol NaCl / kg H}_2\text{O}$. Diese Daten werden in Abb. 4.3.b verglichen mit der von Runde (51) gemessenen Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ in 5.6 m NaCl . Aufgrund der großen Streuung dieser experimentellen Daten können Modellrechnungen nur als erste Näherung angesehen werden. Dennoch lassen sich folgende Feststellungen treffen:

1. Sowohl in verdünnter wässriger Lösung als auch in konzentrierter NaCl überschneiden sich die gemessenen Löslichkeiten von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$. Die Abschätzung von Morss und Williams (56), daß die Löslichkeitsprodukt $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ etwa eine Größenordnung höher sein sollte als die von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ wird nicht bestätigt.
2. Für die Beschreibung der Daten in konzentrierter NaCl muß ein niedrigeres thermodynamische Löslichkeitsprodukt eingesetzt werden als in verdünnter Lösung. Dies deutet auf eine höhere Kristallinität, eventuell hervorgerufen durch eine beschleunigte Alterung aufgrund der niedrigeren Wasseraktivität. Trotz der stabileren Festphase sind die Löslichkeiten in konzentrierter NaCl, bei gleicher H^+ -Konzentration, mehr als eine Größenordnung höher als in verdünnter Lösung.

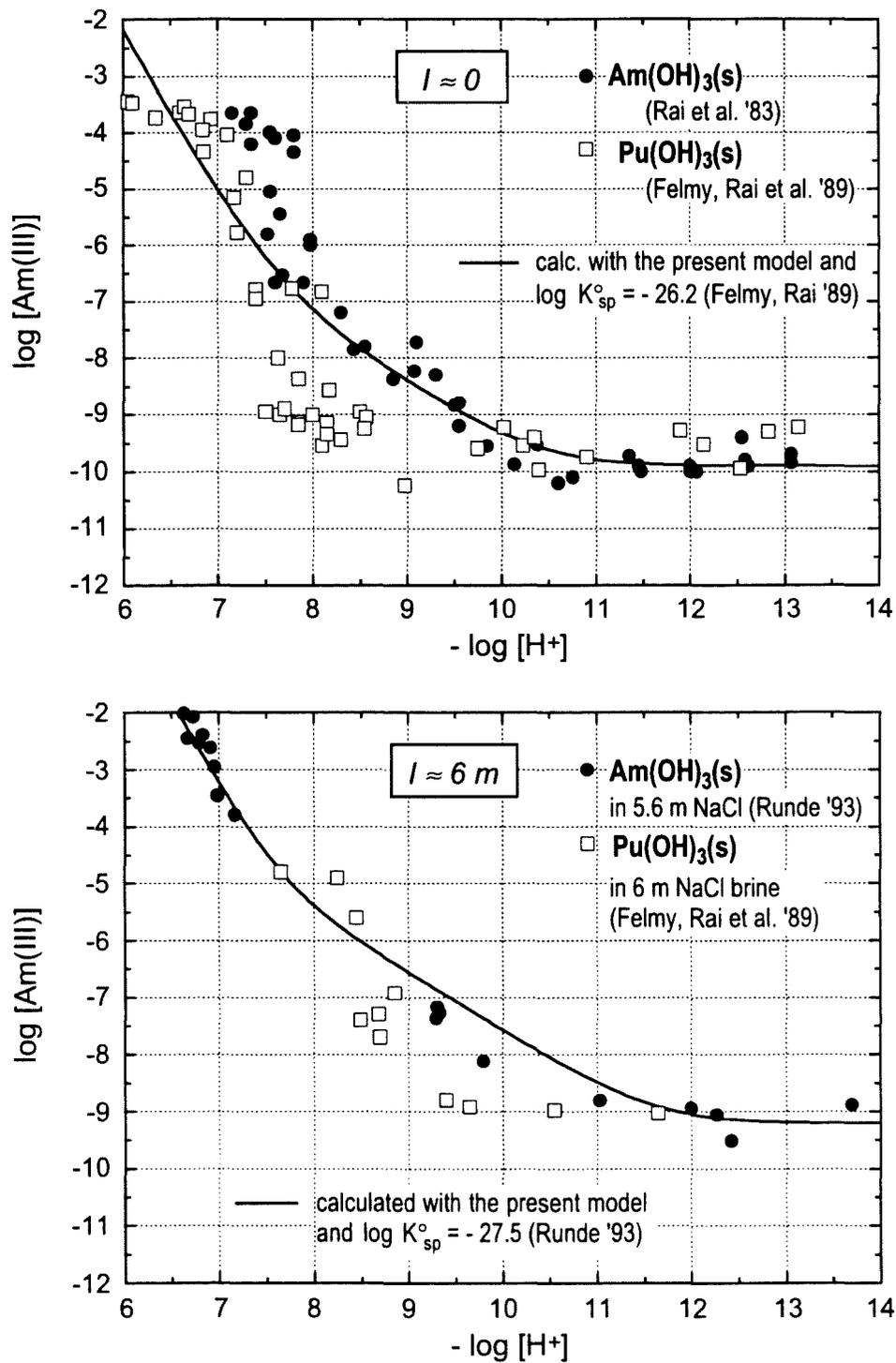


Abb. 4.3. Löslichkeit von Americium(III)- und Plutonium(III)-Hydroxid in carbonatfreier Lösung als Funktion der H^+ -Konzentration, a) in verdünnter wässriger Lösung und b) in konzentrierter NaCl; (experimentelle Daten von Rai et al. (41), Felmy et al. (42) und Runde (51))

4.2. Americium(III) in Carbonatlösungen

In Carbonatlösung ist unter den meisten Randbedingungen kristallines Am(III)-Hydroxycarbonat als thermodynamisch stabiler Bodenkörper zu erwarten (s. Kap. 2.5). Im Gegensatz zum Am(III)-Hydroxid kann für das $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ ein einheitliches Löslichkeitsprodukt von $\log K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{AHC}) = -22.7 \pm 0.4$ für die Modellvorhersagen benutzt werden. Felmy et al. ⁽⁴³⁾ ermittelten bei Raumtemperatur Löslichkeitsdaten in verdünnter $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (ohne Hintergundelektrolyt) unter einem CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck von $10^{-3.0}$ atm (Abb. 4.4). Bei einigen Batch-Experimenten im Bereich niedriger Carbonatkonzentrationen waren sich die Autoren nicht sicher, ob das eingesetzte, röntgenographisch identifizierte $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ vollständig gelöst war und somit untersättigte Lösungen vorlagen (offene Punkte in Abb. 4.4). Sie berechneten daher das Löslichkeitsprodukt aus Daten von Silva und Nitsche ⁽³⁸⁾ bei pH 6.1 unter $p\text{CO}_2 = 10^{-2.1}$ atm in 0.1 m NaClO_4 und interpretierten mit $\log K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{AHC}) = -22.5$ ihre eigenen experimentellen Daten hinsichtlich der Löslichkeitserhöhung aufgrund der Bildung von Am(III)-Carbonatkomplexen (s. Kap. 3.4). Die mit den im vorliegenden Bericht erarbeiteten Modellparametern berechnete Löslichkeitskurve stimmt mit den experimentellen Daten von Felmy et al. ⁽⁴³⁾ zufriedenstellend überein. Lediglich im Bereich $\log [\text{CO}_3^{2-}] = -5$ bis -3 sagt unser Modell um ca. 0.5 log-Einheiten höhere Werte voraus.

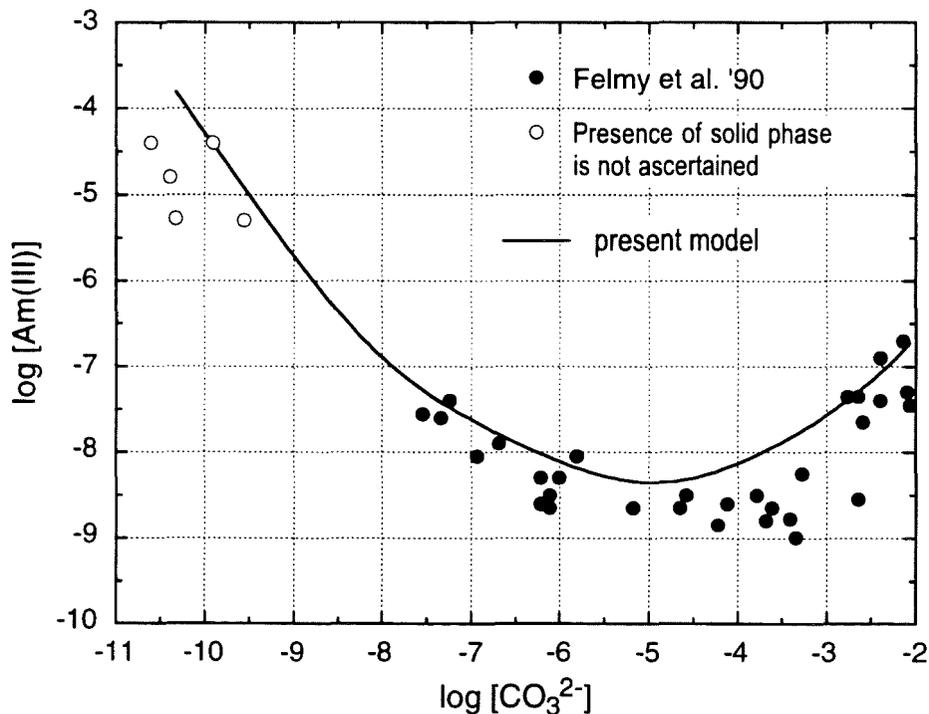


Abb. 4.4. Löslichkeit von $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ bei $I \approx 0$ in verdünnter $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung unter $p\text{CO}_2 = 10^{-3.0}$ atm (ohne Hintergundelektrolyt); experimentelle Daten von Felmy et al. ⁽⁴³⁾ und Modellvorhersage

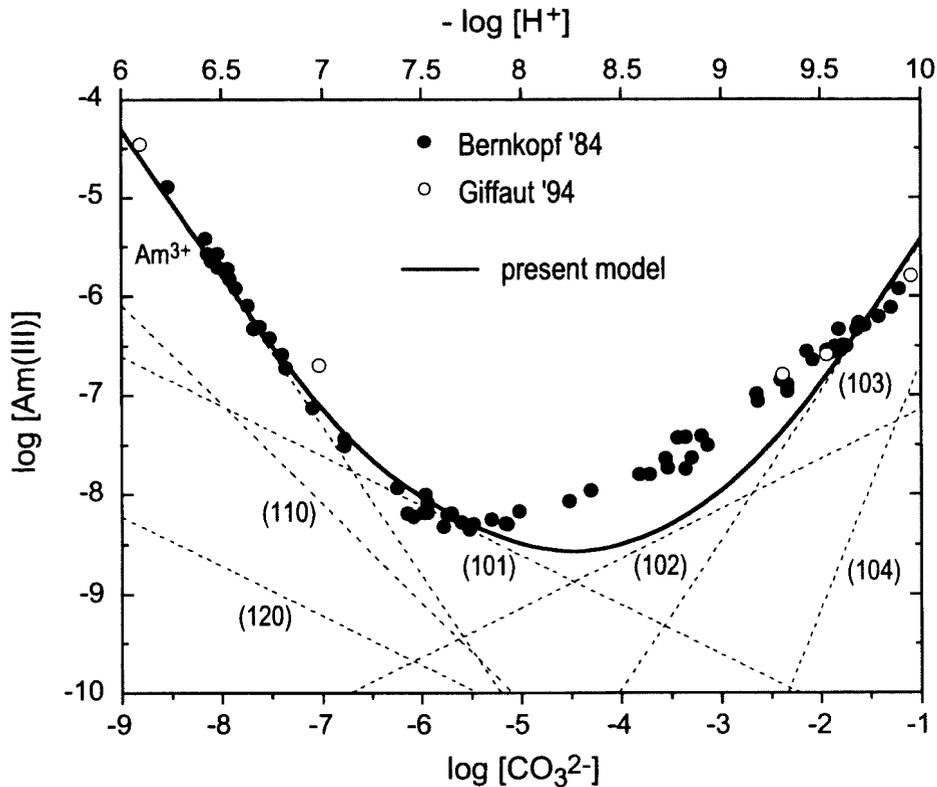


Abb. 4.5. Löslichkeit von $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ bei $I = 0.1 \text{ m}$; experimentelle Daten von Bernkopf⁽⁴⁵⁾ in 0.1 m NaClO_4 (bei $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5} \text{ atm}$ und 25°C) bzw. Giffaut⁽⁵⁵⁾ in 0.1 m NaCl (bei $p\text{CO}_2 = 10^{-3.9} - 10^{-3.3} \text{ atm}$ und 21°C) und Modellvorhersage (— : Gesamtlöslichkeit; ---- : Konzentrationen der einzelnen Am(III)-Spezies).

Bernkopf⁽⁴⁵⁾ bestimmte die Löslichkeit von Americium(III) in 0.1 m NaClO_4 bei 25°C unter atmosphärischem CO_2 -Partialdruck (Abb. 4.5). Er ging davon aus, daß sich das primär hergestellte Americium(III)hydroxid im Verlauf der radiometrischen Titration in einen Hydroxocarbonat-Bodenkörper umwandelte. Dies entspricht auch den Erwartungen gemäß den in Kapitel 2.5 berechneten Stabilitätsbereichen der Am(III)-Festphasen. Giffaut⁽⁵⁵⁾ untersuchte die Löslichkeit in 0.1 m NaCl bei 21°C anhand von Batch-Experimenten mit $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Puffern, d.h. bei vorgegebener Gesamtcarbonatkonzentration. Die Konzentrationen von HCO_3^- und CO_3^{2-} sowie der entsprechende CO_2 -Partialdruck wurden aus der gemessenen H^+ -Konzentration berechnet. Auch Giffaut interpretierte seine Ergebnisse mit $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ als löslichkeitsbestimmender Festphase, berichtete jedoch keine Bodenkörper-Charakterisierung. Die experimentellen Daten in Lösungen unter ungefähr atmosphärischem CO_2 -Partialdruck sind in Abbildung 4.5 miteingezeichnet. Sie stimmen gut überein mit den Ergebnissen von Bernkopf.

Bei niedriger und hoher Carbonatkonzentrationen werden die experimentellen Daten von

Bernkopf (45) und Giffaut (55) gut beschrieben von der mit unserem Modell berechneten Löslichkeitskurve für $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ ($\log K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{AHC}) = -22.7$). Die in Abb. 4.5 eingezeichneten Konzentrationslinien der einzelnen Spezies verdeutlichen, daß die Hydrolysespezies (110) und (120) sowie der Tetracarbonatkomplex (104) unter diesen Bedingungen keine Rolle spielen. Im Bereich $\log [\text{CO}_3^{2-}] = -5$ bis -3 , in dem der Carbonatkomplex $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-(\text{aq})$ die dominierende Spezies in Lösung ist, liegt die berechnete Kurve ca. 0.5 log. Einheiten unter den experimentellen Daten von Bernkopf (45). Exakt in diesem Bereich liegt die Modellvorhersage jedoch um den gleichen Betrag über den experimentellen Daten von Felmy et al. (43) (Abb. 4.4). Diese Beobachtung ist typisch für die Diskrepanzen bezüglich der Bildungskonstanten $\log \beta'_{102}$. Unser Modell beschreibt in etwa einen mittleren Wert.

Ebenfalls in 0.1 m NaClO_4 , aber unter höheren CO_2 -Partialdrucken (reine CO_2 -Atmosphäre bzw. 1 % CO_2 in Argon) berichtete Meinrath (48, 49) Löslichkeitsdaten für amorphes $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Die Röntgenaufnahmen zeigten keine charakteristischen Beugungslinien. Entsprechend dem Stabilitätsdiagramm in Abb. 4.6 sollte jedoch auch unter diesen Bedingungen $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ die thermodynamisch stabile Festphase sein. Andererseits besteht natürlich die Möglichkeit, daß sich das kristalline Hydroxocarbonat unter Meinrath's experimentellen Bedingungen - im Gegensatz zu den Beobachtungen von Silva und Nitsche, Felmy, Bernkopf oder Giffaut - aus einem spezifischen Grund nicht bildete. Die Tatsache, daß die unter $p\text{CO}_2 = 1.0$ und 0.01 atm gemessenen Löslichkeitsdaten auf einer Kurve liegen (Abb. 4.7), beweist jedenfalls die primäre Bildung von $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als metastabilem, löslichkeitsbestimmenden Bodenkörper. Meinrath's experimentelle Löslichkeitsdaten im Bereich $[\text{CO}_3^{2-}] > 10^{-3}$ m liegen jedoch um zwei Größenordnungen unter der Modellvorhersage für $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. Dies deutet darauf hin, daß sich das primär gebildete $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$ im Verlauf der Untersuchungen zumindest teilweise in einen Bodenkörper mit niedrigerer Löslichkeit umwandelte.

Unter der Voraussetzung, daß sich im Verlauf der Experimente kein kristallines $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ bildete, muß das Stabilitätsdiagramm in Abb. 4.8 in Betracht gezogen werden. Es beruht auf den von Meinrath und Runde (48 - 51) bestimmten Löslichkeitsprodukten für die amorphen Bodenkörper $\text{AmOHCO}_3(\text{am})$ ($\log K_{\text{sp}}^{\circ} = -20.2$; Tab. 2.3) und $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ ($\log K_{\text{sp}}^{\circ} = -32.9$; Tab. 2.4) sowie $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ($\log K_{\text{sp}}^{\circ} = -21.0$; Tab. 2.5). In diesem Fall stellt $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ bereits bei $[\text{CO}_3^{2-}] > 10^{-6}$ m die thermodynamisch stabile Festphase dar. Die Modellvorhersage für die Löslichkeit von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ stimmt gut überein mit Meinrath's experimentellen Daten im Bereich höherer Carbonatkonzentrationen (Abb. 4.9).

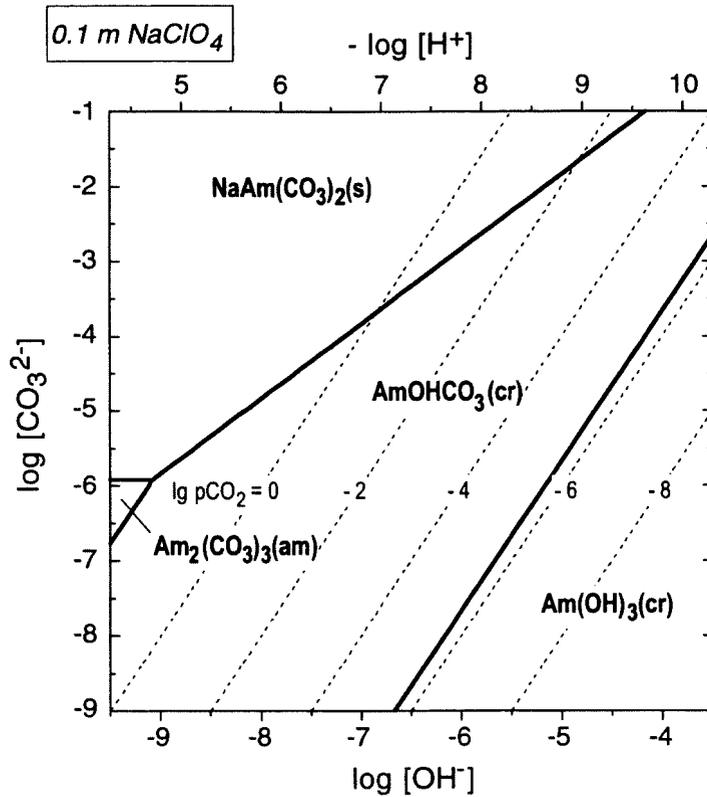


Abb. 4.6. Stabilitätsbereiche der Am(III)-Festphasen in 0.1 m NaClO₄ bei 25°C, berechnet mit den Konstanten $\log K^{\circ}_{sp}$ in Appendix 5 und Pitzer-Parametern in Appendices 1 - 4

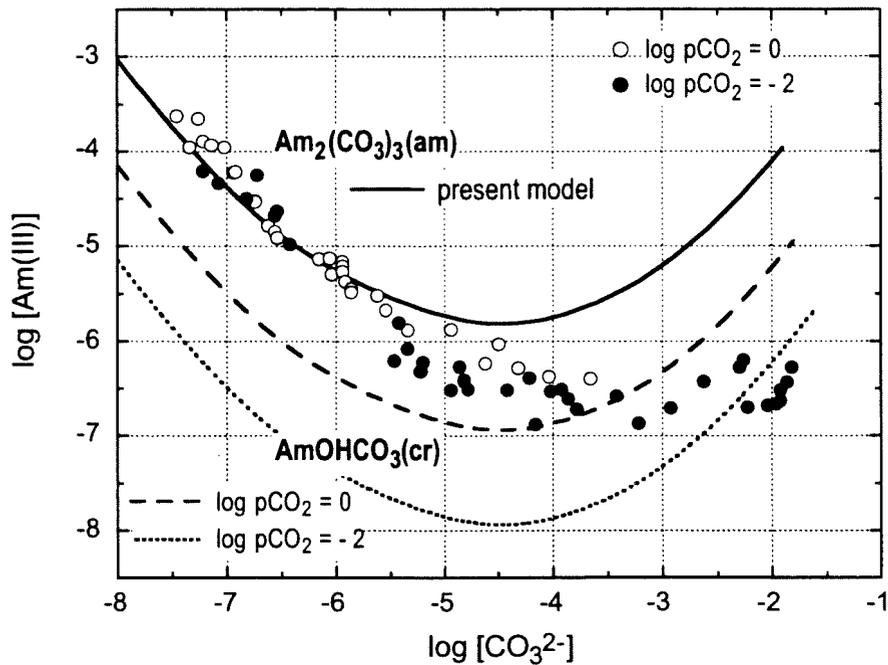


Abb. 4.7. Löslichkeit von Americium(III) in 0.1 m NaClO₄ unter $pCO_2 = 1.0$ und 0.01 atm bei 25°C; experimentelle Daten von Meinrath⁽⁴⁸⁾ und Modellvorhersagen für $Am_2(CO_3)_3(am)$ und $AmOHCO_3(cr)$

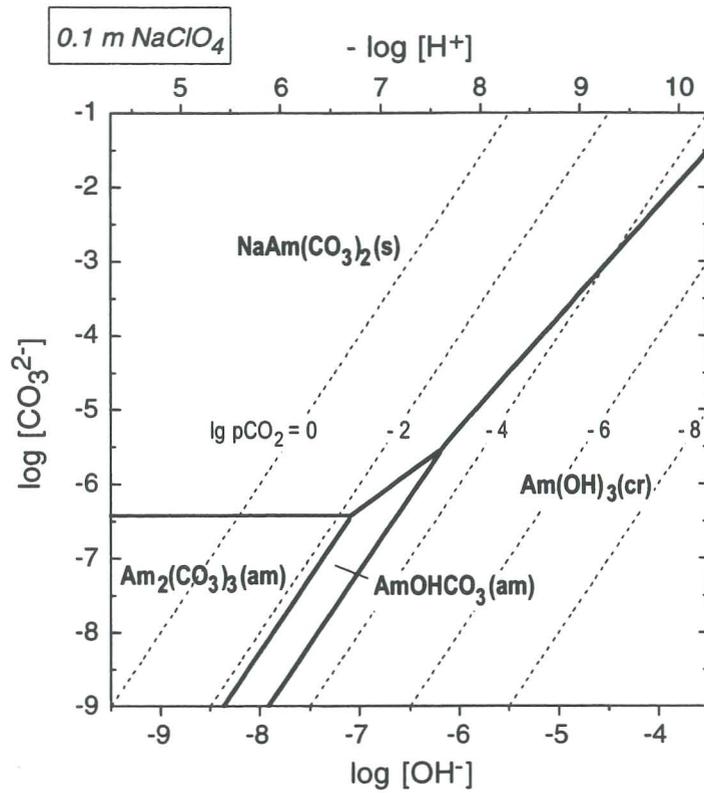


Abb. 4.8. Stabilitätsbereiche der Am(III)-Festphasen in 0.1 m NaClO₄ bei 25°C, berechnet für amorphe Bodenkörper von Americiumcarbonat- und -hydroxycarbonat auf der Basis der Löslichkeitsprodukte von Meinrath und Runde (48 - 51) (s. Text)

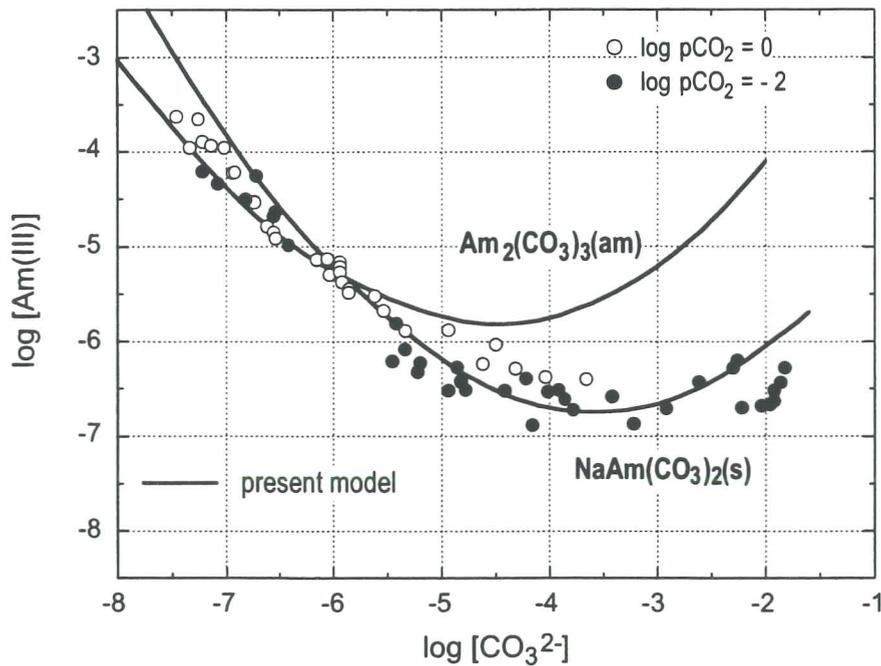


Abb. 4.9. Löslichkeit von Americium(III) in 0.1 m NaClO₄ unter $pCO_2 = 1.0$ und 0.01 atm bei 25°C; experimentelle Daten von Meinrath (48) und Modellvorhersagen für $Am_2(CO_3)_3(am)$ und $NaAm(CO_3)_2(s)$

Die Vermutung, daß sich das primär gebildete $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$ bei höheren Carbonatkonzentrationen teilweise, z.B. an der Oberfläche, in eine weniger lösliche Festphase, $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ oder $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, umwandelt, erklärt auch die extrem niedrigen Carbonatkomplexierungskonstanten, die Meinrath (48, 49) aus den Löslichkeitsdaten ableitete. Die (unter der Annahme, daß $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$ über den gesamten Bereich die Löslichkeit bestimmt) berechneten Werte für $\log \beta'_{101}$ und $\log \beta'_{102}$ sind wesentlich niedriger sind als entsprechende Ergebnisse anderer Autoren. Auch die von Meinrath selbst, parallel zu den Löslichkeitsexperimenten, spektroskopisch bestimmten Bildungskonstanten sind deutlich größer (s. Kap. 3.4, Tab. 3.7).

Die einzigen experimentellen Löslichkeitsdaten für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ stammen von Meinrath (48) und Runde (51). Beide Autoren bestimmten die Löslichkeit in 5 M NaCl unter einer Atmosphäre von 1 % CO_2 in Argon. Im Bereich niedriger Carbonatkonzentrationen stimmen ihre Ergebnisse gut miteinander überein (Abb. 4.10). In diesem Bereich stimmt natürlich auch die Modellvorhersage gut mit diesen experimentellen Daten überein, da das zugrunde liegende Löslichkeitsprodukt für das Natrium-Americium-Doppelcarbonat auf den Ergebnissen von Runde basiert (s. Kap. 2.4).

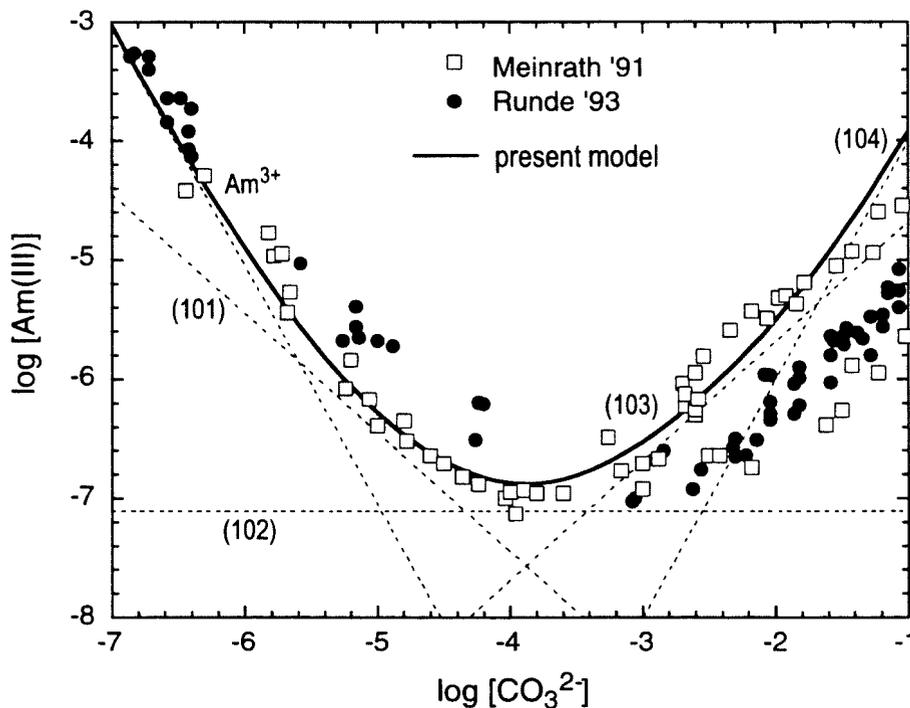


Abb. 4.10. Löslichkeit von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ in 5.6 m NaCl; experimentelle Daten von Meinrath (48) bzw. Runde (51) unter $p\text{CO}_2 = 10^{-2.0}$ atm und Modellvorhersage (— : Gesamtlöslichkeit; ---- : Konzentrationen der einzelnen Am(III)-Spezies).

Im Bereich hoher Carbonatkonzentrationen weisen die experimentellen Daten eine große Streuung auf. Bei der Titration in Richtung Löslichkeitsminimum erhielt Meinrath zunächst höhere Löslichkeiten als bei der anschließenden Rücktitration mit NaOH. Die Ergebnisse von Runde liegen dazwischen. Die berechnete Modellvorhersage folgt den von Meinrath ⁽⁴⁸⁾ primär gemessenen Daten. Im Gegensatz zu dem Speziationsmodell mit $\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}(\text{aq})$ als dominierende Spezies im Bereich $[\text{CO}_3^{2-}] > 0.02 \text{ m}$ (Steigung + 2 in Abbildung 4.10), weisen die Löslichkeitsdaten von Meinrath ⁽⁴⁸⁾ bzw. Runde ⁽⁵¹⁾ eine Steigung von +1 auf. Dementsprechend gaben diese Autoren $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}(\text{aq})$ als Grenzkomplex an.

Die Festphase wurde über Referenzexperimente mit Nd(III) bzw. Eu(III) röntgenographisch und anhand thermischer Analysen identifiziert. Die Frage, inwieweit die gemessenen Löslichkeiten einer kristallinen Festphase oder amorphen Anteilen zugeordnet werden müssen, konnte jedoch nicht geklärt werden.

Giffaut ⁽⁵⁵⁾ untersuchte die Löslichkeit von Americium(III) unter reduzierenden Bedingungen in 4 M NaCl anhand von Batch-Experimenten mit $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Puffern bei 21°C. Die in den einzelnen Lösungen gebildeten Bodenkörper wurden nicht untersucht. Giffaut diskutierte die gemessenen Löslichkeitsdaten unter der Annahme verschiedener Bodenkörper, $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$, $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$ oder $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, wollte sich jedoch aufgrund der starken Streuung auf keine Interpretation definitiv festlegen.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, für die einzelnen Meßpunkte jeweils die thermodynamisch stabile Festphase aus dem Stabilitätsdiagramm in 4.4 m NaCl (Abb. 4.11) zu ermitteln. Dies erfolgt anhand der OH^- - und CO_3^{2-} -Konzentrationen, die sich ebenso wie der entsprechende CO_2 -Partialdruck aus der Gesamtcarbonat- und der gemessenen H^+ -Konzentration ergeben. Für die Batch-Lösungen im Bereich $p\text{CO}_2 = 10^{-3.9} - 10^{-3.4} \text{ atm}$ und $[\text{CO}_3^{2-}] < 10^{-5} \text{ m}$ ist $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ als Festphase zu erwarten, während bei $p\text{CO}_2 = 10^{-1.5} - 10^{-5} \text{ atm}$ und entsprechend hohen CO_3^{2-} -Konzentrationen mit der Bildung von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ zu rechnen ist. Abbildung 4.12 zeigt, daß Giffaut's experimentelle Daten auf diese Weise durchaus mit unserem Modell interpretiert werden können. Unter niedrigen CO_2 -Partialdrucken ist der Unterschied zwischen den berechneten Löslichkeitskurven von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ und $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ recht groß. Daher kann man trotz der großen Streuung der experimentellen Daten erkennen, daß sie im Rahmen der Unsicherheiten mit der jeweiligen Modellvorhersage übereinstimmen. Für einen Meßpunkt bei $\log [\text{CO}_3^{2-}] = -2.0$ und $\log [\text{H}^+] = -11.0$ ($p\text{CO}_2 < 10^{-6.4} \text{ atm}$) ist entsprechend den Stabilitätsfeldern in Abb. 4.11 Americium(III)-Hydroxid als Bodenkörper zu erwarten. Dies würde erklären, weshalb die gemessene Löslichkeit wesentlich niedriger ist als für $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ bei dieser Carbonatkonzentration erwartet.

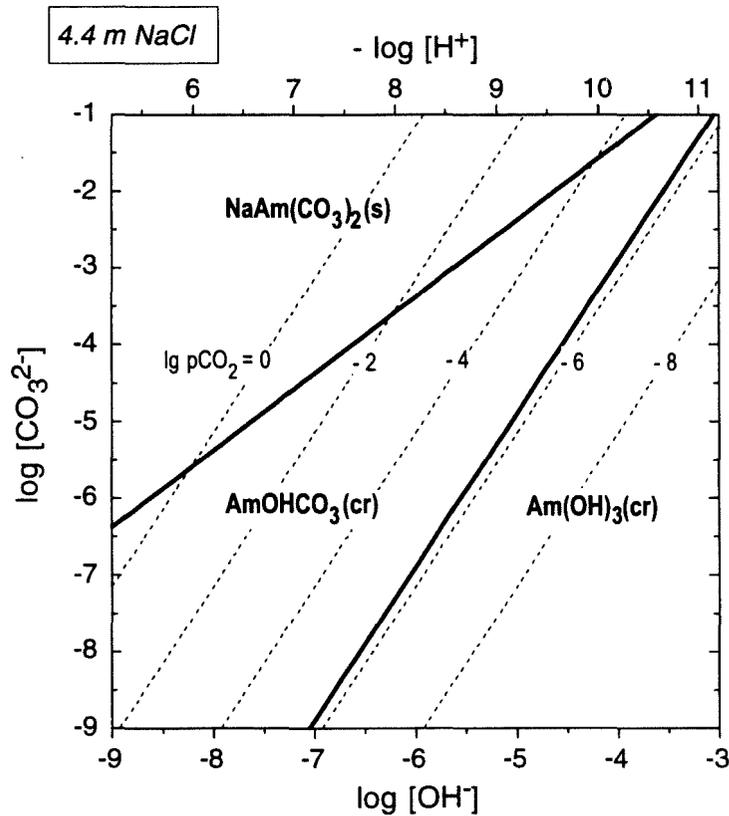


Abb. 4.11. Stabilitätsbereiche der Am(III)-Festphasen in 4.4 m NaCl bei 25°C, berechnet mit den Modellparametern der vorliegenden Arbeit (Appendices 1-5)

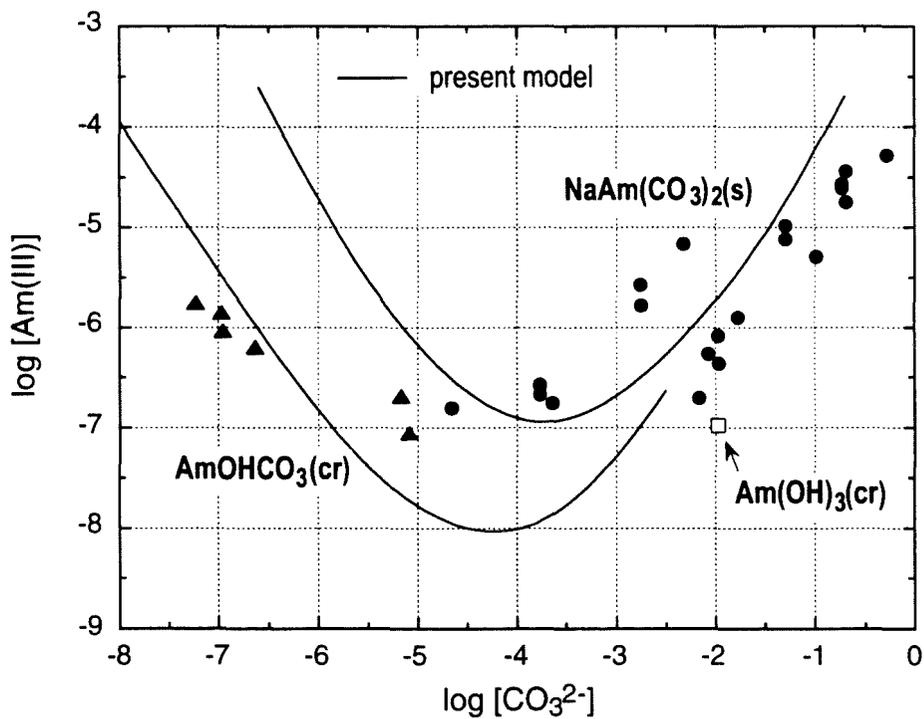


Abb. 4.12. Löslichkeit von Am(III) in 4.4 m NaCl; Interpretation der experimentellen Daten von Giffaut ⁽⁵⁵⁾ bei 21°C und Modellvorhersagen für AmOHCO₃(cr) (bei pCO₂ = 10^{-3.7} atm) bzw. NaAm(CO₃)₂(s).

4.3. Schlußfolgerung

Die Vergleiche zwischen experimentell bestimmten und berechneten Löslichkeiten von Americium(III) in Carbonatlösung zeigen, daß mit dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen chemischen Modell und den ermittelten thermodynamischen Parametern (Gleichgewichtskonstanten bei $I = 0$ sowie Pitzer-Parameter zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten) zuverlässige Vorhersagen getroffen werden können. Die chemische Speziation in Lösung, die Stabilitätsbereiche der löslichkeitsbestimmenden Festphasen und die thermodynamischen Gleichgewichte im System Am(III)-Na-OH-HCO₃-CO₃-Cl-H₂O (25°C) können von verdünnter bis hin zu gesättigter NaCl-Lösung beschrieben werden. Auch bisher nicht erklärbare bzw. widersprüchliche Ergebnisse, z.B. die Löslichkeitsdaten von Meinrath (48, 49) und Giffaut (55), können mit diesem Modell interpretiert werden. Trotz der beschränkten Genauigkeit und quantitativer Diskrepanzen zwischen experimentellen Daten verschiedener Autoren betragen die Abweichung zwischen berechneten Konstanten oder Löslichkeiten in den meisten Fällen weniger als 0.5 logarithmische Einheiten. Die Vorhersage der Löslichkeit von Am(III)-Hydroxid in carbonatfreier Lösung erweist sich hingegen als schwieriger, da das Löslichkeitsprodukt hydroxidischer Festphasen stark vom Alterungszustand und Kristallinitätsgrad abhängt, der seinerseits von den verschiedensten Faktoren beeinflußt werden kann. In diesem Fall muß mit einer Unsicherheit von etwa einer Größenordnung gerechnet werden.

5. Literaturverzeichnis

1. Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P., Wanner, H., Puigdomenech, I.
(OECD, NEA-TDB),
Chemical Thermodynamics Vol. 2. Chemical Thermodynamics of Americium
Elsevier Science Publ., North-Holland, Amsterdam (1995)
2. Fuger, J., Khodakovskiy, I.L., Sergeeva, E.I., Medvedev, V.A., Navratil, J.D.,
The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Part 12.
The Actinide Aqueous Inorganic Complexes
IAEA International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria (1992)
3. Ciavatta, L.,
The Specific Interaction Theory in Evaluating Ionic Equilibria,
Ann. Chim. (Rome), 551 (1980)
4. Grenthe, I., Wanner, H.,
Guidelines for the Extrapolation to Zero Ionic Strength,
Report NEA-TDB-2, OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, F-91191 Gif-sur-Yvette,
France (1989)
5. Pitzer, K. S.,
Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Chap.3,
CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991
6. Harvie, C.F., Weare, J.H.,
The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl- SO₄-H₂O
system from zero to high concentrations at 25°C,
Geochim. Cosmochim. Acta 44, 981 (1980)
7. Harvie, C.F., Møller, N., Weare, J.H.,
The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-
SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O System to high ionic strengths at 25°C,
Geochim. Cosmochim. Acta 48, 723 (1984)
8. Kim, J.I.,
Chemical Behaviour of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems,
in: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides (Eds.: A.J. Freeman,
C. Keller), Vol.4, Chapter 8, Elsevier Science Publ., North Holland, Amsterdam (1986)
9. Silva, R.J., Nitsche, H.,
Actinide Environmental Chemistry,
Radiochim. Acta 70/71, 377 (1995)

10. Kim, J.I, Klenze, R., Wimmer, H., Runde, W., Hauser, W.,
A study of the carbonate complexation of Cm(III) and Eu(III) by time resolved laser
fluorescence spectroscopy,
J. Alloys and Comp. **213/214**, 333 (1994)
11. Fanghänel, Th., Kim, J.I, Paviet, P., Klenze, R., Hauser, W.,
Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte Solutions:
Hydrolysis of Cm³⁺ in NaCl-Solutions,
Radiochim. Acta **66/67**, 81 (1994)
12. Fanghänel, Th., Kim, J.I., Klenze, R., Kato, Y.,
Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl₂ solutions,
J. Alloys and Comp. **225**, 308 (1995)
13. Paviet, P., Fanghänel, Th., Klenze, R., Kim, J.I,
Thermodynamics of Cm(III) in Concentrated Electrolyte Solutions:
Formation of Sulfate Complexes in NaCl/Na₂SO₄ Solutions,
Radiochim. Acta **74**, 99 (1996)
14. Könnecke, Th., Fanghänel, Th., Kim, J.I.,
Thermodynamics of Trivalent Actinides in Concentrated Electrolyte Solutions:
Modelling the Chloride Complexation of Cm(III),
Radiochim. Acta **76**, 131 (1997)
15. Fanghänel, Th., Weger, H.T., Könnecke, Th., Neck, V., Paviet-Hartmann, P.,
Steinle, E., Kim, J.I,
Thermodynamics of Cm(III) in Concentrated Electrolyte Solutions:
Carbonate Complexation at Constant Ionic Strength (1 m NaCl)
Proc. of the Int. Conf. on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission
Products in the Geosphere (Migration '97),
eingereicht bei Radiochim. Acta
16. Fanghänel, Th., Weger, H.T., Schubert, G., Kim, J.I,
Bicarbonate Complexes of Trivalent Actinides- Stable or Unstable ?,
Proc. of the Int. Conf. on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission
Products in the Geosphere (Migration '97),
eingereicht bei Radiochim. Acta
17. Fanghänel, Th., Könnecke, Th., Weger, H.T., Neck, V., Paviet-Hartmann, P., Kim, J.I,
Thermodynamics of Cm(III) in Concentrated Electrolyte Solutions:
Carbonate Complexation of Cm(III) in 0- 6 m NaCl at 25°C,
in Vorbereitung
18. Könnecke, Th., Paviet-Hartmann, P., Fanghänel, Th., Kim, J.I,
Thermodynamics of Cm(III) in Concentrated Electrolyte Solutions:
Modelling the Sulfate Complexation of Cm(III),
in Vorbereitung

19. Decambox, P., Mauchien, P., Moulin, C.,
Direct Trace Determination of Curium by Laser-Induced Time-Resolved
Spectrofluorometry,
Radiochim. Acta **48**, 23 (1989)
20. Beitz, J.V.,
Laser-induced Fluorescence Studies of Cm³⁺ Complexes in Solution,
Radiochim. Acta **52/53**, 35 (1991)
21. Wimmer, H.,
Laser-induzierte optische Spektroskopie zur Speziation von f-Elementen in natürlichen
aquatischen Systemen,
Thesis, Technische Universität München (1992)
Wimmer, H., Kim, J.I, Report RCM 00992, Inst. für Radiochemie, Techn. Univ.
München (1992)
22. Kimura, T., Choppin, G.R.,
Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III),
J. Alloys and Comp. **213/214**, 313 (1994)
23. Kimura, T., Choppin, G.R., Kato, Y., Yoshida, Z.
Determination of the Hydration Number of Cm(III) in Various Aqueous Solutions,
Radiochim. Acta **72**, 61 (1996)
24. Rizkalla, E.N., Choppin, G.R.,
Lanthanides and Actinides Hydration and Hydrolysis,
in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Eds.: K.A. Gschneidner Jr,
L. Eyring), Vol.18 (Chapter 127), S. 529,
North Holland, Amsterdam (1994)
25. Choppin, G.R., Rizkalla, E.N.,
Solution Chemistry of Actinides and Lanthanides,
in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Eds.: K.A. Gschneidner Jr,
L. Eyring), Vol.18 (Chapter 128), S. 559,
North Holland, Amsterdam (1994)
26. Byrne, R.H., Sholokovitz, E.R.,
Marine Chemistry and Geochemistry of the Lanthanides
in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Eds.: K.A. Gschneidner Jr,
L. Eyring), Vol.23 (Chapter 158), S. 497,
North Holland, Amsterdam (1996)
27. Cantrell, K.J.,
Actinide(III) Carbonate Complexation,
Polyhedron **7**, 573 (1988)

28. Könnecke, Th., Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J.I.,
Activity Coefficients and Pitzer Parameters in the Systems
 $\text{Na}^+/\text{Cs}^+/\text{TcO}_4^-$ or $\text{ClO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$ at 25°C,
J. Solution Chem. **26**, 561 (1997)
29. Spedding, F.H., Weber, H.O., Saeger, V.W., Petheram, H.H., Rard, J.A.,
Habenschuss, A.,
Isopiestic Determination of the Activity Coefficients of Some Aqueous Rare Earth
Electrolyte Solutions at 25°C. 1. The Rare Earth Chlorides,
J. Chem. Eng. Data **21**, 341 (1976)
30. Rard, J.A., Weber, H.O., Spedding, F.H.,
Isopiestic Determination of the Activity Coefficients of Some Aqueous Rare Earth
Electrolyte Solutions at 25°C. 2. The Rare Earth Perchlorates,
J. Chem. Eng. Data **22**, 187 (1977)
31. Peiper, J.C., Pitzer, K.S.,
Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of carbonate,
bicarbonate, and chloride,
J. Chem. Thermodyn. **14**, 613 (1982)
32. Fanghänel, Th., Neck, V., Kim, J.I.,
The Ion Product of H_2O , Dissociation Constants of H_2CO_3 and Pitzer parameters
in the System $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$ at 25°C,
J. Solution Chem. **25**, 327 (1996)
33. Baes, C.F., Mesmer, R.E.,
The Hydrolysis of Cations,
Wiley, New York (1976)
34. Weigel, F., ter Meer, N.,
The Unit Cells of Some Americium(III)-Salts with Organic Anions,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 403 (1967)
35. Keller, C., Fang, D.,
Über Karbonatkomplexe des dreiwertigen Americiums sowie des vier- und sechswertigen
Urans und Plutoniums,
Radiochim. Acta **11**, 123 (1969)
36. Silva, R.J.,
The Solubilities of Crystalline Neodymium and Americium Trihydroxides,
Report LBL-15055, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California (1982)
37. Edelstein, N., Bucher, J., Silva, R., Nitsche, H.,
Thermodynamic Properties of Chemical Species in Nuclear Waste,
Report ONWI-399, LBL-15055, Lawrence Berkeley Laboratory, California, (1983)

38. Silva, R.J., Nitsche, H.;
Thermodynamic Properties of Chemical Species of Waste Radionuclides, in: Proc. of the NRC Nuclear Waste Geochemistry '83 (D.H. Alexander and G.F. Birchards eds.), Report NUREG/CR-0052, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington (1984)
39. Nitsche, H., Edelstein, N.M.,
Solubilities and Speciation of Selected Transuranium Ions. A Comparison of a Non-complexing Solution with a Groundwater from Nevada Tuff Site,
Radiochim. Acta **39**, 23 (1985)
40. Standifer, E.M., Nitsche, H.,
First Evidence for Hexagonal AmOHCO₃,
Lanth. and Act. Res. **2**, 383 (1988)
41. Rai, D., Strickert, R.G., Moore, D.A., Ryan, J.L.,
Am(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Am(III) Hydroxide,
Radiochim. Acta **33**, 201 (1983)
42. Felmy, A.R., Rai, D., Schramke, J.A., Ryan, J.L.,
The Solubility of Plutonium Hydroxide in Dilute Solution and in High-Ionic-Strength Chloride Brines,
Radiochim. Acta **48**, 29 (1989)
43. Felmy, A.R., Rai, D., Fulton, R.W.,
The Solubility of AmOHCO₃(c) and the Aqueous Thermodynamics of the System Na⁺-Am³⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O,
Radiochim. Acta **50**, 193 (1990)
44. Pershin, A.S., Sapozhnikova, T.V.,
Hydrolysis of Am(III),
J. Radioanal. Nucl. Chem. **143**, 455 (1990)
45. Bernkopf, M.F.,
Hydrolysereaktionen und Karbonatkomplexierung von dreiwertigem Americium in natürlichen aquatischen Systemen,
Thesis, Technische Universität München (1984)
Bernkopf, M.F., Kim, J.I, Report RCM 02884, Inst. für Radiochemie, Techn. Univ. München (1984)
46. Stadler, S., Kim, J.I.;
Chemisches Verhalten von Americium in natürlichen wässrigen Lösungen:
Hydrolyse, Radiolyse und Redox-Reaktionen;
Report RCM 01188, Inst. für Radiochemie, Technische Universität München (1988)
47. Stadler, S., Kim, J.I.;
Hydrolysis Reactions of Am(III) and Am(V);
Radiochim. Acta **44/45**, 39 (1988)

48. Meinrath, G.,
Carbonat-Komplexierung des dreiwertigen Americiums unter Grundwasserbedingungen,
Thesis, Technische Universität München (1991)
49. Meinrath, G., Kim, J.I.,
The Carbonate Complexation of the Am(III) Ion,
Radiochim. Acta **52/53**, 29 (1991)
50. Runde, W., Meinrath, G., Kim, J.I.,
A Study of Solid-Liquid Phase Equilibria of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in
Carbonate Systems,
Radiochim. Acta **58/59**, 93 (1992)
51. Runde, W.,
Chemisches Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen
NaCl-Lösungen, Thesis, Technische Universität München (1993)
Runde, W., Kim, J.I., Report RCM 01094, Inst. für Radiochemie, Techn. Univ.
München (1994)
52. Robouch, P.,
Contribution à la prevision du comportement de l'américium, du plutonium et du
neptunium dans la géosphère; données chimiques, Thesis, Strasbourg (1987),
Report CEA-R-5473, Commissariat a l'Energie Atomique, Gif-sur-Yvette, France (1989)
53. Vitorge, P.,
Am(OH)₃(s), AmOHCO₃(s), Am₂(CO₃)₃(s) Stabilities in Environmental Conditions,
Radiochim. Acta **58/59**, 105 (1992)
54. Giffaut, E., Vitorge, P.,
Evidence of Radiolytic Oxidation of ²⁴¹Am in Na⁺/Cl⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻ Media,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **294**, 747 (1993)
55. Giffaut, E.,
Influence des ions chlorure sur la chimie des actinides;
Effets de la radiolyse et de la temperature,
Thesis, Universite de Paris-Sud U.F.R. Scientifique D'Orsay (1994)
56. Morss, L.R., Williams, C.W.,
Synthesis of Crystalline Americium Hydroxide, Am(OH)₃, and Determination of its
Enthalpy of Formation; Estimation of the Solubility-Product Constants of Actinide(III)
Hydroxides,
Radiochim. Acta **66/67**, 89 (1994)
57. Merli, L., Fuger, J.,
Thermochemistry of Selected Lanthanide and Actinide Hydroxycarbonates and Carbonates,
Radiochim. Acta **74**, 37 (1996)

58. Merli, L., Fuger, J.,
Thermochemistry of a Few Neptunium and Neodymium Oxides and Hydroxides,
Radiochim. Acta **66/67**, 109 (1994)
59. Dexpert, H., Caro, P.,
Détermination de la Structure Cristalline de la Variété à des Hydroxocarbonates des Terres
Rares LnOHCO₃,
Mat. Res. Bull. **9**, 1577 (1974)
60. Faucherre, J., Fromage, F., Gobron, R.,
Préparation à l'état solide et structure en solution des carbonates complexes des
lanthanides,
Rev. Chim. Min. **3**, 953 (1966)
61. Mochizuki, A., Nagashima, K., Wakita, H.,
The Synthesis of Crystalline Hydrated Double Carbonates of Rare Earth Elements with
Sodium,
Bull. Chem. Soc. Japan **47**, 755 (1974)
62. Salutsky, M.L., Quill, L.L.
The Rare Earth Metals and their Compounds. XII. Carbonates of Lanthanum, Neodymium
and Samarium,
J. Am. Chem. Soc. **72**, 3306 (1950)
63. Charles, R.G.,
Rare Earth Carbonates Prepared by Homogeneous Precipitation,
J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1489 (1965)
64. Nagashima, K., Wakita, H., Mochizuki, A.,
The Synthesis of Crystalline Rare Earth Carbonates,
Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 152 (1973)
65. Wakita, H.,
The Synthesis of Hydrated Rare Earth Carbonate Single Crystals in Gels,
Bull. Chem. Soc. Japan **51**, 2879 (1978)
66. Jordanov, N., Havezov, L.,
Löslichkeitsprodukte der normalen Carbonate einiger dreiwertiger Seltener Erden,
Anorg. Allg. Chem. **347**, 101 (1966)
67. Firsching, F.H., Mohammadzadel, J.,
Solubility Products of Rare Earth Carbonates,
J. Chem. Eng. Data **31**, 40 (1986)
68. Christensen, N.N.,
Hydrothermal Preparation of Rare Earth Hydroxycarbonates. The Crystal Structure of
NdOHCO₃,
Acta Chem. Scand. **27**, 2973 (1973)

69. Carroll, S.A.
Precipitation of Nd-Ca carbonate solid solution at 25°C,
Geochim. Cosmochim. Acta **57**, 3383 (1993)
70. Meinrath, G., Takeishi, H.,
Solid-liquid equilibria of Nd³⁺ in carbonate solutions,
J. Alloys and Compounds **194**, 93 (1993)
71. Rao, L., Rai, D., Felmy, A.R., Fulton, R.W., Novak, C.F.,
Solubility of NaNd(CO₃)₂·6H₂O(c) in Concentrated Na₂CO₃ and NaHCO₃ Solutions,
Radiochim. Acta **75**, 141 (1996)
72. Rao, L., Rai, D., Felmy, A.R.,
Solubility of Nd(OH)₃(c) in 0.1 M NaCl Aqueous Solution Solution at 25 and 90°C,
Radiochim. Acta **72**, 151 (1996)
73. Barbanel, Y.A., Mikhailova, N.K.;
Study of the Complex Formation of Am(III) with the Cl⁻ Ion in Aqueous Solutions by the
Method of Spectrophotometry,
Sov. Radiochem. **11**, 576 (1969)
74. Shiloh, M., Marcus, Y.,
J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 2725 (1966)
75. Marcus, Y., Shiloh, M.,
A Spectrophotometric Study of Trivalent Actinide Complexes in Solution:
IV. Americium with the Chloride Ligands,
Israel J. Chem. **7**, 31 (1969)
76. Fuger, J.;
Thermodynamic Properties of Actinide Aqueous Species Relevant to Geochemical
Problems,
Radiochim. Acta. **58/59**, 81 (1992)
77. Caceci, M.S., Choppin, G.R.,
The Determination of the First Hydrolysis Constant of Eu(III) and Am(III),
Radiochim. Acta. **33**, 101 (1983)
78. Lundqvist, R.,
Hydrophilic Complexes of the Actinides. I. Carbonates of Trivalent Americium and
Europium,
Acta Chem. Scand. A **36**, 741 (1982)
79. Nair, G.M, Chander, K., Joshi, J.K.,
Hydrolysis Constant of Plutonium(III) and Americium(III),
Radiochim. Acta. **30**, 37 (1982)

80. Fuger, J., Oetting, F.L.,
The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds Part 2. The Actinide Aqueous Ions,
Int. Atomic Energy Agency, Vienna, Austria (1976)
81. Ferri, D., Grenthe, I., Hietanen, S., Salvatore, F.,
Studies on Metal Carbonate Equilibria. 5. The Cerium(III) Carbonate Complexes in Aqueous Perchlorate Media,
Acta Chem. Scand. A **37**, 359 (1983)
82. Shiloh, M., Givon, M., Marcus, Y.,
A Spectrophotometric Study of Trivalent Actinide Complexes in Solutions - III. Americium with Bromide, Iodide, Nitrate and Carbonate Ligands,
J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 1807 (1969)
83. Poluektov, N.S., Kononenko, L.I.,
Spectrophotometric Investigation of Carbonato-Complexes of the Rare-Earth Elements,
Russ. J. Inorg. Chem. **6**, 938 (1961)
84. Nitsche, H., Standifer, E.M., Silva, R.J.
Americium(III) Carbonate Complexation in Aqueous Perchlorate Solution,
Radiochim. Acta **46**, 185 (1989)
85. Rao, R.R., Chatt, A.,
Characterization of Europium(III) Carbonate Complexes in Simulated Groundwater by Solvent Extraction,
Radioanal. Nucl. Chem. Articles **124**, 211 (1988)
86. Chatt, A., Rao, R.R.,
Complexation of Europium(III) with Carbonate Ions in Groundwater,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **127**, 897 (1989)
87. Rao, R.R., Chatt, A.,
Study on Stability Constants of Europium(III) Carbonate Complexes and Application of SIT and Ion-Pairing Models,
Radiochim. Acta **54**, 181 (1991)
88. Bidoglio, G.,
Characterization of Am(III) Complexes with Bicarbonate and Carbonate Ions at Groundwater Concentration Levels,
Radiochem. Radioanal. Lett. **53**, 45 (1982)
89. Cantrell, K.J., Byrne, R.H.,
Temperature Dependence of Europium Carbonate Complexation,
J. Solution Chem. **16**, 555 (1987)

90. Lee, J.H., Byrne, R.H.,
Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions,
Geochim. Cosmochim. Acta **57**, 295 (1993)
91. Rao, V.K., Mahajan, G.R., Natarajan, P.R.,
The Thermodynamics of Complexation of Trivalent Americium by Phosphate and
Carbonate in Neutral Aqueous Solutions,
Lanthanide and Actinide Research **2**, 347 (1988)
92. Dumonceau, J., Bigot, S., Treuil, M., Faucherre, J., Fromage, F.,
Rev. Chim. Miner. **16**, 583 (1979)
93. McDowell, W.J., Coleman, C.F.,
The sulphate complexes of some trivalent transplutonium actinides and europium,
J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 2837 (1972)
94. Rösch, F., Reimann, T., Buklanov, V., Milanov, M., Khalkin, V.A., Dreyer, R.,
Electromigration of Carrier-Free Radionuclides, XIV. Complex Formation of ^{241}Am -
 Am(III) with Oxalate and Sulphate in Aqueous Solution,
J. Radioanal. Nucl. Chem. **140**, 159 (1990)
95. Stepanov, A.V.,
Russ. J. Inorg. Chem. **18**, 194 (1973)
96. Aziz, A., Lyle, S.J., Naqvi, S.J.
Chemical Equilibria in Americium and Curium Sulphate and Oxalate Systems and an
Application of a Liquid Scintillation Counting Method,
J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 1013 (1968)
97. Lebedev, I.A., Pirozhkov, S.V., Yakovlev, G.N.,
Determination of the Composition and the Instability Constants of Oxalate, Nitrate and
Sulphate Complexes of Am(III) , and Cm(III) by the Method of Ion Exchange,
Soviet Radiochem. **2**, 39 (1960)
98. Bansal, B.M.L., Patil, S.K., Sharma, H.D.,
Chloride, Nitrate and Sulphate Complexes of Europium(III) and Americium(III),
J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 993 (1964)
99. Sekine, T.,
Complex formation of La(III) , Eu(III) , Lu(III) and Am(III) with oxalate, sulphate,
chloride and thiocyanate Ions,
J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1463 (1964)
100. Sekine, T.,
Solvent Extraction Study of Trivalent Actinide and Lanthanide Complexes in
Aqueous Solutions. II. Sulphate Complexes of La(III) , Eu(III) , Lu(III) , and Am(III)
in 1 M $\text{Na(ClO}_4\text{)}$,
Acta Chem. Scand. **19**, 1469 (1965)

101. Nair, G.M.,
Americium(III)-Sulphate Complexes,
Radiochim. Acta **10**, 116 (1968)
102. Khopkar, P.K., Mathur, J.N.,
Complexing of Californium(III) and other Trivalent Actinides by Ionorganic Ligands,
J. Inorg. Nucl. Chem. **42**, 109 (1980)
103. De Carvalho, R.G., Choppin, G.R.,
Lanthanide and Actinide Sulphate Complexes - I. Determination of Stability Constants,
J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 725 (1967)
104. Rard, J.A.,
Isopiestic determination of the osmotic coefficients of $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$ and $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ at the temperature $T = 298.15 \text{ K}$, and review and revision of the thermodynamic properties of $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$ and $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) \cdot 8 (\text{H}_2\text{O}(\text{cr}))$,
J. Chem. Thermodynamics **28**, 83 (1996)
105. Borisov, M.S., Elesin, A.A., Lebedev, I.A., Filimonov, V.T., Yakovlev, G.N.,
Investigation of the Complexing of Trivalent Actinides and Lanthanides in Phosphoric Acid Solutions,
Soviet Radiochem. **8**, 40 (1966)
106. Moskvina, A.I.,
Complex Formation of the Actinides with Anions of Acids in Aqueous Solutions,
Soviet Radiochem. **11**, 447 (1969)
107. Moskvina, A.I.,
Investigation of the Complex Formation of Trivalent Plutonium, Americium and Curium in Phosphate Solutions,
Soviet Radiochem. **13**, 688 (1971)
108. Lebedev, I.A., Frenkel, V.Y., Kulyako, Y.M., Myasodev, B.F.,
Complex Formation of Americium in Phosphoric Acid Solutions,
Soviet Radiochem. **21**, 699 (1979)
109. Rao, V.K., Mahajan, G.R., Natarajan, P.R.,
Phosphate Complexation of Americium(III),
Radiochim. Acta **40**, 145 (1986)
110. Rai, D., Felmy, A.R., Fulton, R.W.,
Solubility and Ion Activity Product of $\text{AmPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$,
Radiochim. Acta **56**, 7 (1992)

111. Nash, K.L., Cleveland, J.M.,
Thermodynamics of the System Americium(III)-Fluoride - Stability Constants, Enthalpies,
Entropies and Solubility Products,
Radiochim. Acta **37**, 19 (1984)
112. Feay, D.C.,
Some Chemical Properties of Curium,
Ph.D. Thesis, Radiation Laboratory, University of California, Berkeley,
Report UCRL-2547 (1954)
113. Makarova, T.P., Stepanov, A.V., Shestakov, B.I.,
Electromigration Investigation of the Comparative Stability of Fluoro-Complexes of the
 MF^{2+} Type of Certain Rare-Earth and Actinide Elements,
Russ. J. Inorg. Chem. **18**, 783 (1973)
114. Aziz, A., Lyle, S.J.,
Equilibrium constants for aqueous fluoro complexes of Scandium(III), Yttrium(III),
Americium(III) and Curium(III) by Extraction into di-2-ethylhexyl phosphoric acid,
J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3471 (1969)
115. Jones, A.D., Choppin, G.R.,
Complexes of Actinide Ions in Aqueous Solution,
Actinides Rev. **1**, 311 (1969)
116. Degischer, G., Choppin, G.R.,
Complex Chemistry in Aqueous Solutions, in: Gmelin Handbuch der Anorganischen
Chemie, Band 20: Transurane, Teil D1: Chemie in Lösung (Hrsg.: G. Koch), S.129,
Springer-Verlag, Berlin (75)
117. Choppin, G.R., Unrein, P.J.,
Thermodynamic Study of Actinide Fluoride Complexation, in: Proc. Transplutonium
Elements 1975 (Eds.: W. Müller, R. Lindner), S. 97
North Holland Publ. Co., Amsterdam (1976)
118. Fanghänel, Th., Aas, W., Steinle, S.,
Fluoride Complexation of Cm(III) in NaCl Solution,
unveröffentlichte Ergebnisse
119. Steinle, E., Fanghänel, Th., Klenze, R.,
Komplexierung von Cm(III) mit Monokieselsäure; in: Sammlung der Vorträge anlässlich
des internen INE-Mitarbeiterseminars am 3.-4. Juli 1997 (Hrsg. A.Loida)
FZK-Bericht 6036, S.143 (1997)
120. Jensen, M.P., Choppin, G.R.,
Complexation of Eu(III) by Aqueous Orthosilicic Acid,
Radiochim. Acta **72**, 143 (1996)

121. Cox, J.D., Wagmann, D.D., Medvedev, V.A.,
CODATA Key Values for Thermodynamics,
Hemisphere Publ. Corp., New York (1989)

6. Anhang

Appendix 1. Pitzer-Parameter im System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O bei 25°C
(Harvie et al.⁽⁷⁾)Binäre Parameter

c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ
Na ⁺	Cl ⁻	0.0765	0.2664		0.00127
K ⁺	Cl ⁻	0.04835	0.2122		- 0.00084
Mg ²⁺	Cl ⁻	0.35235	1.6815		0.00519
Ca ²⁺	Cl ⁻	0.3159	1.614		- 0.00034
Na ⁺	SO ₄ ²⁻	0.01958	1.113		0.00497
K ⁺	SO ₄ ²⁻	0.04995	0.7793		0
Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.2210	3.343	- 37.23	0.025
Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.20	3.1973	- 54.24	0

Mischungsparameter

c	c'	$\theta_{cc'}$	$\Psi_{cc'a}$			
			a = Cl ⁻	a = SO ₄ ²⁻		
Na ⁺	K ⁺	- 0.012	- 0.0018	- 0.010		
Na ⁺	Mg ²⁺	0.07	- 0.012	- 0.015		
Na ⁺	Ca ²⁺	0.07	- 0.007	- 0.055		
K ⁺	Mg ²⁺	0.00	- 0.022	- 0.048		
K ⁺	Ca ²⁺	0.032	- 0.025	0		
Mg ²⁺	Ca ²⁺	0.007	- 0.012	0.024		

a	a'	$\theta_{aa'}$	$\Psi_{aa'c}$			
			c = Na ⁺	c = K ⁺	c = Mg ²⁺	c = Ca ²⁺
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	0.02	0.0014	0.00	- 0.004	- 0.018

Appendix 2. Pitzer-Parameter für H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} und $CO_2(aq)$ im System
Na-H-OH- HCO_3^- - CO_3^{2-} -Cl- SO_4^{2-} - H_2O bei 25°C (Harvie et al.⁽⁷⁾)

Binäre Parameter

c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ
H^+	Cl^-	0.1775	0.2945	0.0008
H^+	SO_4^{2-}	0.0298	0	0.0438
Na^+	OH^-	0.0864	0.253	0.0044
Na^+	HCO_3^-	0.0277	0.0411	0
Na^+	CO_3^{2-}	0.0399	1.389	0.0044

Mischungsparameter

c	c'	$\theta_{cc'}$	$\Psi_{cc'a}$				
			a = Cl^-	a = SO_4^{2-}	a = OH^-	a = HCO_3^{2-} a = CO_3^{2-}	
H^+	Na^+	0.036	- 0.004	0	0	0	0

a	a'	$\theta_{aa'}$	$\Psi_{aa'c}$
			c = Na^+
OH^-	CO_3^{2-}	0.10	- 0.017
OH^-	HCO_3^-	0	0
OH^-	Cl^-	- 0.050	- 0.006
OH^-	SO_4^{2-}	- 0.013	- 0.009
HCO_3^-	Cl^-	0.03	- 0.015
HCO_3^-	SO_4^{2-}	0.01	- 0.005
HCO_3^-	CO_3^{2-}	- 0.04	0.002
CO_3^{2-}	Cl^-	- 0.02	0.0085
CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	0.02	- 0.005

Parameter λ_{ni} zwischen Neutralspezies $CO_2(aq)$ und Ion i

	i = H^+	i = Na^+	i = Cl^-	i = SO_4^{2-}
λ_{ni}	0 *	0.100	- 0.005	0.097

* per Konvention gleich 0 gesetzt

Appendix 3. Pitzer-Parameter im System Na-H-OH-HCO₃-CO₃-ClO₄-H₂O bei 25°Cbinäre Parameter

i	j	$\beta^{(0)}_{ij}$	$\beta^{(1)}_{ij}$	C^{ϕ}_{ij}	Ref.
Na ⁺	ClO ₄ ⁻	0.0554	0.2755	- 0.00118	Pitzer (5)
Na ⁺	OH ⁻	0.0864	0.253	0.0044	Pitzer (5)
H ⁺	ClO ₄ ⁻	0.1747	0.2931	0.00819	Pitzer (5)
Na ⁺	CO ₃ ²⁻	0.0362	1.510	0.0052	Peiper, Pitzer (31)
Na ⁺	HCO ₃ ⁻	0.028	0.044	0	Peiper, Pitzer (31)

Mischungsparameter

i	j	k	θ_{ij}	ψ_{ijk}	Ref.
H ⁺	Na ⁺	ClO ₄ ⁻	0.036	- 0.016	Pitzer (5)
OH ⁻	ClO ₄ ⁻	Na ⁺	- 0.032	0	Fanghänel et al. (32)
CO ₃ ²⁻	ClO ₄ ⁻	Na ⁺	0.21	- 0.024	Fanghänel et al. (32)
HCO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	Na ⁺	0.095	- 0.010	Fanghänel et al. (32)
OH ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	0.10	- 0.017	Pitzer (5)
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	- 0.04	0.002	Pitzer (5)

Appendix 4. Pitzer-Parameter für An(III)-Spezies bei 25°C

Binäre Parameter

i	j	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ	Ref.
An ³⁺	Cl ⁻	0.5856 (0.5856)	5.60 5.60	- 0.019 a) - 0.016 b)	Pitzer (5), Fanghänel et al. (11) Könnecke et al. (14)
An ³⁺	ClO ₄ ⁻	0.754	6.533	0.0075 a)	Pitzer (5)
AnCl ²⁺	Cl ⁻	0.593	3.15	- 0.006	Könnecke et al. (14)
AnCl ₂ ⁺	Cl ⁻	0.516	1.75	0.010	Könnecke et al. (14)
An(OH) ²⁺	Cl ⁻	0.055	1.81	0	diese Arbeit
An(OH) ₂ ⁺	Cl ⁻	- 0.414	0	0	diese Arbeit
An(CO ₃) ⁺	Cl ⁻	- 0.072	0.403	0.0388	Fanghänel et al. (17)
An(CO ₃) ₂ ⁻	Na ⁺	- 0.240	0.224	0.0284	Fanghänel et al. (17)
An(CO ₃) ₃ ³⁻	Na ⁺	0.125	4.73	0.0007	Fanghänel et al. (17)
An(CO ₃) ₄ ⁵⁻	Na ⁺	2.022	19.22	- 0.305	Fanghänel et al. (17)

Mischungsparameter

i	j	k	θ_{ij}	ψ_{ijk}	
An ³⁺	Na ⁺	Cl ⁻	0.10 b)	0 b)	Könnecke et al. (14)
An ³⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	0.20 b)	0 b)	Könnecke et al. (14)
AnCl ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	- 0.014	0	Könnecke et al. (14)
AnCl ₂ ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	- 0.196	0	Könnecke et al. (14)
An(OH) _n ³⁻ⁿ	Na ⁺	Cl ⁻	0 c)	0 c)	Könnecke et al. (14)
An(CO ₃) _n ³⁻²ⁿ	Na ⁺	Cl ⁻	0 c)	0 c)	Fanghänel et al. (17)

Wechselwirkungsparameter für Neutralspezies

n	i	λ_{ni}	
An(OH) ₃ ⁰	Na ⁺	- 0.20 d)	Könnecke et al. (14)
An(OH) ₃ ⁰	Cl ⁻	- 0.20 d)	Könnecke et al. (14)

- a) berechnet aus isopiesticen Daten für NdCl₃- bzw. Nd(ClO₄)₃-Lösungen unter Vernachlässigung von Chlorokomplexen
- b) berechnet aus isopiesticen Daten für NdCl₃-Lösungen unter Einbeziehung von Chlorokomplexen und aus Löslichkeiten in den Systemen NdCl₃-NaCl und NdCl₃-CaCl₂
- c) Die Parameter θ_{ij} und ψ_{ijk} können nicht von den binären Parametern $\beta^{(0)}_{ij}$ bzw. C^ϕ_{ij} separiert werden und sind daher gleich 0 gesetzt, d.h. ihre Effekte auf die jeweiligen Spurenaktivitätskoeffizienten sind in den binären Parametern mitenthalten.
- d) Die Parameter $\lambda_{\text{An(OH)}_3/\text{Na}^+}$ und $\lambda_{\text{An(OH)}_3/\text{Cl}^-}$ können nicht separiert werden und wurden gleich gesetzt.

Appendix 5. Zusammenfassung der Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Americium(III)-Festphasen, der Bildungskonstanten aquatischer Actinid(III)-Spezies und der Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien bei $I = 0$ und 25°C (molale Skala)

Am(III)-Festphasen	$\log K^\circ_{\text{sp}}$	$\Delta_f G^\circ(\text{kJ/mol})^a)$	Ref.
$\text{Am}_2\text{O}_3(\text{cr})$		$- 1613.32 \pm 9.2$	NEA-TDB (1)
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$	$- 25.0 \pm 0.6$	$- 1213.08 \pm 5.9$	NEA-TDB (1)
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$	$- 26.8 \pm 0.6$	$- 1223.36 \pm 5.9$	NEA-TDB (1)
$\text{AmOHCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{am})$	$- 20.2 \pm 0.4$	$- 1399.12 \pm 5.3$ $- 1517.69 \pm 5.3^b)$	diese Arbeit
$\text{AmOHCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$- 22.7 \pm 0.4$	$- 1413.39 \pm 5.3$ $- 1531.96 \pm 5.3^b)$	diese Arbeit
$\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{am})$	$- 33.4 \pm 0.7$	$- 2971.74 \pm 10.5$ $- 3920.30 \pm 10.5^b)$	diese Arbeit
$\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$- 21.0 \pm 0.4$	$- 2036.32 \pm 5.4$ $- 3222.02 \pm 5.4^b)$	diese Arbeit
$\text{AmF}_3(\text{cr})$	$- 13.3 \pm 2.5$	$- 1518.83 \pm 13.1$	NEA-TDB (1)
$\text{AmPO}_4(\text{s}) \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$	$- 24.8 \pm 0.6$		NEA-TDB (1)
aquatische An(III)-Spezies	$\log \beta^\circ$ (allg. für An(III))	$\Delta_f G^\circ(\text{kJ/mol})^c)$ (für Americium(III)) ^{d)}	Ref.
$\text{An}^{3+}(\text{aq})$		$- 598.70 \pm 4.8$	NEA-TDB (1)
$\text{AnCl}_2^+(\text{aq})$	0.24 ± 0.03	$- 731.28 \pm 4.8$	Könnecke et al. (14)
$\text{AnCl}_2^+(\text{aq})$	$- 0.74 \pm 0.05$	$- 856.91 \pm 4.8$	Könnecke et al. (14)
$\text{AnOH}^{2+}(\text{aq})$	6.7 ± 0.3	$- 794.16 \pm 4.8$	diese Arbeit
$\text{An}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$	12.8 ± 0.8	$- 986.20 \pm 6.6$	diese Arbeit
$\text{An}(\text{OH})_3^\circ(\text{aq})$	16.3 ± 0.5	$- 1163.42 \pm 5.5$	NEA-TDB (1)
$\text{AnCO}_3^+(\text{aq})$	8.1 ± 0.3	$- 1172.83 \pm 5.1$	diese Arbeit
$\text{An}(\text{CO}_3)_2^-(\text{aq})$	13.0 ± 0.6	$- 1728.70 \pm 5.9$	diese Arbeit
$\text{An}(\text{CO}_3)_3^{3-}(\text{aq})$	15.2 ± 0.4	$- 2269.16 \pm 5.4$	diese Arbeit
$\text{An}(\text{CO}_3)_4^{5-}(\text{aq})$	13.0 ± 0.5	$- 2784.50 \pm 5.8$	diese Arbeit
$\text{AnSO}_4^+(\text{aq})$	3.25 ± 0.1	$- 1361.25 \pm 4.9$	Könnecke et al. (18)
$\text{An}(\text{SO}_4)_2^-(\text{aq})$	3.70 ± 0.1	$- 2107.83 \pm 4.9$	Könnecke et al. (18)
$\text{AnF}_2^+(\text{aq})$	3.4 ± 0.4	$- 899.63 \pm 5.3$	NEA-TDB (1)
$\text{AnF}_2^+(\text{aq})$	5.8 ± 0.2	$- 1194.85 \pm 5.1$	NEA-TDB (1)
$\text{AnH}_2\text{PO}_4^{2+}(\text{aq})$	3.0 ± 0.5	$- 1752.97 \pm 5.8$	NEA-TDB (1)

a) $\Delta_f G^\circ$ der Am(III)-Festphasen wurde berechnet anhand folgender Gleichungen:

a) unter Vernachlässigung der Hydratwasser-Moleküle

$$\Delta_f G^\circ(\text{Na}_n \text{Am}_m (\text{OH})_p (\text{CO}_3)_q (\text{s})) = RT \ln K_{sp}^\circ + n \Delta_f G^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) + m \Delta_f G^\circ(\text{Am}^{3+}(\text{aq})) \\ + p \Delta_f G^\circ(\text{OH}^-(\text{aq})) + q \Delta_f G^\circ(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) \quad (6.1.a)$$

b) unter Berücksichtigung der Hydratwasser-Moleküle

$$\Delta_f G^\circ(\text{Na}_n \text{Am}_m (\text{OH})_p (\text{CO}_3)_q \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})) = RT \ln K_{sp}^\circ + n \Delta_f G^\circ(\text{Na}^+(\text{aq})) + m \Delta_f G^\circ(\text{Am}^{3+}(\text{aq})) \\ + p \Delta_f G^\circ(\text{OH}^-(\text{aq})) + q \Delta_f G^\circ(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) + x \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \quad (6.1.b)$$

c) $\Delta_f G^\circ$ der aquatischen Am(III)-Spezies wurde wie folgt berechnet:

$$\Delta_f G^\circ(\text{AmL}_n^{3-xn}(\text{aq})) = -RT \ln \beta_n^\circ + \Delta_f G^\circ(\text{Am}^{3+}(\text{aq})) + n \Delta_f G^\circ(\text{L}^{x-}(\text{aq})) \quad (6.2)$$

mit $RT \ln 10 = 5.708 \text{ kJ/mol}$ bei 298.15 K und folgenden von der NEA-TDB ⁽¹⁾ empfohlenen Standardbildungsenthalpien (CODATA größtenteils übernommen von Cox et al. ⁽¹²¹⁾):

	$\Delta_f G^\circ(\text{kJ/mol})$		$\Delta_f G^\circ(\text{kJ/mol})$
H ₂ O(l)	- 237.140 ± 0.041	Na ⁺ (aq)	- 261.953 ± 0.096
H ⁺ (aq)	0	K ⁺ (aq)	- 282.510 ± 0.116
OH ⁻ (aq)	- 157.220 ± 0.072	Mg ²⁺ (aq)	- 455.375 ± 1.335
CO ₂ (g)	- 394.373 ± 0.133	Ca ²⁺ (aq)	- 552.806 ± 1.050
CO ₂ (aq)	- 385.970 ± 0.270	Cl ⁻ (aq)	- 131.217 ± 0.117
HCO ₃ ⁻ (aq)	- 586.845 ± 0.251	ClO ₄ ⁻ (aq)	- 7.890 ± 0.600
CO ₃ ²⁻ (aq)	- 527.899 ± 0.390	Am ³⁺ (aq)	- 598.698 ± 4.755
HSO ₄ ⁻ (aq)	- 755.315 ± 1.342		
SO ₄ ²⁻ (aq)	- 744.004 ± 0.418		
H ₃ PO ₄ (aq)	-1149.367 ± 1.576	Fuger und Oetting (IAEA) ⁽⁸⁰⁾ :	
H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	-1137.152 ± 1.567	Np ³⁺ (aq)	- 517.1 ± 3.3 d)
HPO ₄ ²⁻ (aq)	-1095.985 ± 1.567	Pu ³⁺ (aq)	- 578.6 ± 3.3 d)
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1025.491 ± 1.576	Am ³⁺ (aq)	- 599.1 ± 3.8
HF(aq)	- 299.675 ± 0.702	Cm ³⁺ (aq)	- 595.8 ± 6.3 d)
F ⁻ (aq)	- 281.523 ± 0.692		
Si(OH) ₄ (aq)	-1307.735 ± 1.156		
SiO(OH) ₃ ⁻ (aq)	-1251.740 ± 1.162		
SiO ₂ (OH) ₂ ²⁻ (aq)	-1175.651 ± 1.265		

d) Die Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien der analogen aquatischen Spezies von Np(III), Pu(III) und Cm(III) lassen sich berechnen mit den von Fuger und Oetting (IAEA) ⁽⁸⁰⁾ ermittelten $\Delta_f G^\circ$ -Werten für die entsprechenden An³⁺(aq)-Ionen

Appendix. 6. Löslichkeitsprodukte von Neodym(III)- und Europium(III)-Hydroxiden und Carbonaten bei 20 - 25°C; experimentelle Daten (molare Skala) und für I = 0 berechnete Werte

M(OH)₃(s)				
M	Medium	log K' _{sp}	log K° _{sp}	Ref.
Nd	I = 0, 25°C		- 22.3 a)	Morss, Williams '94 ⁽⁵⁶⁾ Merli, Fuger '96 ^(57, 58)
Nd	I = 0, 25°C		- 23.4	Baes, Mesmer '76 ⁽³³⁾
Nd	0.1 M NaClO ₄ , 25°C		- 26.0 (cr) b)	Silva '82 ⁽³⁶⁾
Nd	0.1 M NaCl, 25°C		- 27.0 (cr) b)	Rao et al. '96 ⁽⁷²⁾
Eu	I = 0, 25°C		- 25.6	Baes, Mesmer '76 ⁽³³⁾
Eu	0.1 M NaClO ₄ , 25°C	- 25.84 ± 0.31	- 27.15 ± 0.3 c)	Bernkopf '84 ⁽⁴⁵⁾
Am	I = 0, 25°C		- 26.8 ± 0.6 (cr)	NEA-TDB ⁽¹⁾ , diese Arbeit
MOHCO₃(cr)				
M	Medium	log K' _{sp}	log K° _{sp}	Ref.
Nd	I = 0, 25°C		- 21.3 ± 0.7 a)	Merli, Fuger '96 ⁽⁵⁷⁾
Nd	I ≈ 0, 25°C		- 21.75 ± 0.3 b)	Carrol '93 ⁽⁶⁹⁾
Nd	0.1 M NaClO ₄ , 25°C	- 19.94 ± 0.27	- 21.5 ± 0.3 c)	Runde, Meinrath, Kim '92 ⁽⁵⁰⁾
Nd	0.1 M NaClO ₄ , 25°C	- 20.12 ± 0.09	- 21.65 ± 0.1 c)	Meinrath, Takeishi '93 ⁽⁷⁰⁾
Eu	0.1 M NaClO ₄ , 25°C	- 20.49 ± 0.05	- 22.0 ± 0.1 c)	Bernkopf '84 ⁽⁴⁵⁾
Eu	0.1 M NaClO ₄ , 25°C	- 20.18 ± 0.09	- 21.7 ± 0.1 c)	Runde, Meinrath, Kim '92 ⁽⁵⁰⁾
Am	I = 0, 25°C		- 22.7 ± 0.4	diese Arbeit
M₂(CO₃)₃(cr)				
M	Medium	log K' _{sp}	log K° _{sp}	Ref.
Nd	0.01 M NaClO ₄ , 25°C		- 34.1 ± 0.5 b)	Firsching et al. '86 ⁽⁶⁷⁾
Nd	0.1 M NaClO ₄ , 25°C	- 31.35 ± 0.12	- 34.6 ± 0.1 c)	Runde, Meinrath, Kim '92 ⁽⁵⁰⁾
Nd	0.1 M NaClO ₄ , 25°C	- 31.54 ± 0.11	- 34.8 ± 0.1 c)	Meinrath, Takeishi '93 ⁽⁷⁰⁾
Eu	0.01 M NaClO ₄ , 25°C		- 35.0 ± 0.3 b)	Firsching et al. '86 ⁽⁶⁷⁾
Eu	0.1 M NaClO ₄ , 25°C	- 31.78 ± 0.22	- 35.1 ± 0.2 c)	Runde, Meinrath, Kim '92 ⁽⁵⁰⁾
Am	I = 0, 25°C		- 33.4 ± 0.7 (am)	NEA-TDB ⁽¹⁾ , diese Arbeit

NaM(CO₃)₂(cr)

M	Medium	log K' _{sp}	log K° _{sp}	Ref.
Nd	NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃		- 21.39 ^{b)}	Rao et al. '96 (71)
Eu	5 M NaCl, 22°C	- 18.1 ± 0.2	- 22.2 ± 0.3 ^{c)}	Runde '93 (51)
Am	5 M NaCl, 22°C I = 0	- 16.5 ± 0.3	- 21.0 ± 0.4 ^{c)}	Runde '93 (51) diese Arbeit

a) berechnet aus thermochemischen Daten

b) von den Autoren berechnet für I = 0

c) berechnet aus molalen K'_{sp}-Werten mit Aktivitätskoeffizienten, die auf den Pitzer-Parametern in Appendices 1 - 4 basieren

Appendix. 7. Wasseraktivität und Spurenaktivitätskoeffizienten in 0 - 6 m NaCl bei 25°C

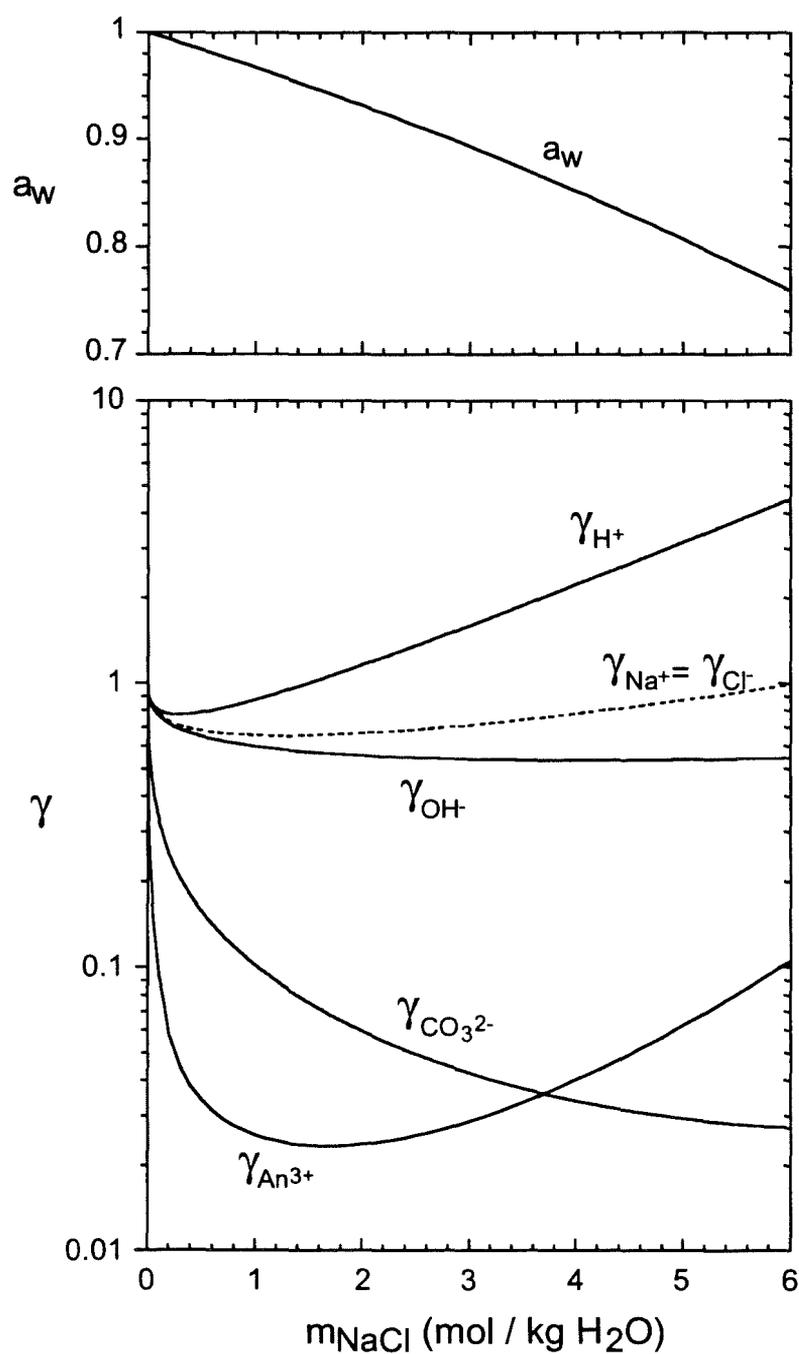


Abb. 6.1. Wasseraktivität und Spurenaktivitätskoeffizienten von An^{3+} , H^+ , OH^- , CO_3^{2-} als Funktion der NaCl-Molalität bei 25°C (berechnet mit Pitzer-Parametern aus Appendices 3 und 4, Konvention: $\gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-}$)

7. Verzeichnis der Tabellen

- Tabelle 1.1. Ionenradien und Elektronenkonfigurationen einiger An^{3+} - und Ln^{3+} -Ionen
- Tabelle 2.1. Anzahl der Hydratwassermoleküle in Hydroxiden und Carbonaten von $Am(III)$ und analogen $Ln(III)$ -Salzen
- Tabelle 2.2. Experimentell bestimmte Löslichkeitsprodukte von $Am(OH)_3(s)$ bei 20 - 25°C (molare Skala) und die für $I = 0$ daraus berechneten Werte
- Tabelle 2.3. Experimentell bestimmte Löslichkeitsprodukte von $AmOHCO_3(s)$ bei 20 - 25°C (molare Skala) und die für $I = 0$ daraus berechneten Werte
- Tabelle 2.4. Experimentell bestimmte Löslichkeitsprodukte von $Am_2(CO_3)_3(s)$ bei 20 - 25°C (molare Skala) und die für $I = 0$ daraus berechneten Werte
- Tabelle 2.5. Experimentell bestimmte Löslichkeitsprodukte von $NaAm(CO_3)_2(s)$ bei 20 - 25°C (molare Skala) und die für $I = 0$ daraus berechneten Werte
- Tabelle 2.6. Thermodynamische Löslichkeitsprodukte der $Am(III)$ -Hydroxide und - Carbonate bei 25°C
- Tabelle 2.7. Stabilitätskriterien für die Umwandlung zwischen den festen Hydroxiden Hydroxocarbonaten und Carbonaten von $Am(III)$, $Nd(III)$ und $Eu(III)$ bei 25°C
- Tabelle 3.1. Pitzer-Parameter für Nd^{3+} bei 25°C
- Tabelle 3.2. Experimentell bestimmte Bildungskonstanten für die Chlorokomplexe von dreiwertigen Actiniden bei 20 - 30°C
- Tabelle 3.3. Pitzer-Parameter für Cm^{3+} und $Cm(III)$ -Chlorokomplexe bei 25°C (Könnecke et al. (14))
- Tabelle 3.4. Experimentell bestimmte und gegen $I = 0$ extrapolierte Bildungskonstanten der $An(III)$ -Hydrolysespezies bei 20 - 25°C; molale Skala
- Tabelle 3.5. Pitzer-Parameter für An^{3+} und $An(III)$ -Hydrolysespezies im System $An(III)$ -Na-OH-Cl- H_2O bei 25°C
- Tabelle 3.6. Experimentell bestimmte Bildungskonstanten der $An(III)$ -Carbonatkomplexe bei 20 - 25°C; molale Skala
- Tabelle 3.7. Pitzer-Parameter für Cm^{3+} und $Cm(III)$ -Carbonatkomplexe im System $Cm(III)$ -Na- HCO_3 - CO_3 -Cl- H_2O bei 25°C (Fanghänel et al. (17))
- Tabelle 3.8. Thermodynamische Bildungskonstanten der Carbonatkomplexe von $Am(III)$, $Cm(III)$ und $Eu(III)$ bei $I = 0$

Tabelle 3.9. Experimentell bestimmte Bildungskonstanten für die Hydrogencarbonatkomplexe dreiwertiger Actiniden und Lanthaniden bei 20 - 25°C

Tabelle 3.10. Bildungskonstanten der An(III)-Sulfatkomplexe bei 25°C

- a) Experimentell (im Bereich pH = 2 - 4) bestimmte Werte bei 25 ± 2 °C
- b) Konstanten bei $I = 0$ und 25°C

Tabelle 3.11. Pitzer-Parameter für Cm^{3+} und die Cm(III)-Sulfatkomplexe im System Cm(III)-Na-SO₄-Cl-H₂O bei 25°C (Könnecke et al. (18))

Tabelle 3.12. Experimentell bestimmte Bildungskonstanten der An(III)-Phosphatkomplexe bei 20 - 30°C

Tabelle 3.13. Experimentell bestimmte Bildungskonstanten der An(III)-Fluorokomplexe

Appendix 1. Pitzer-Parameter im System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O bei 25°C (Harvie et al. (7))

Appendix 2. Pitzer-Parameter für H⁺, OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ und CO₂(aq) im System Na-H-OH-HCO₃-CO₃-Cl-SO₄-H₂O bei 25°C (Harvie et al. (7))

Appendix 3. Pitzer-Parameter im System Na-H-OH-HCO₃-CO₃-ClO₄-H₂O bei 25°C

Appendix 4. Pitzer-Parameter für An(III)-Spezies im System An(III)-Na-OH-CO₃-Cl-H₂O bei 25°C

Appendix 5. Zusammenfassung der Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Americium(III)-Festphasen, der Bildungskonstanten aquatischer Actinid(III)-Spezies und der Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien bei $I = 0$ und 25°C (molale Skala)

Appendix. 6. Löslichkeitsprodukte von Neodym(III)- und Europium(III)-Hydroxiden und Carbonaten bei 20 - 25°C; experimentelle Daten (molare Skala) und für $I = 0$ berechnet Werte

8. Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 2.1. Löslichkeitsprodukte von Am(III)-Hydroxid bei 20 - 25°C; experimentell bestimmte Werte in H₂O, 0.1, 0.6 und 5.6 m NaCl und in 0.1 m NaClO₄ und die berechnete Abhängigkeit von der NaCl-Molalität
- Abb. 2.2. Stabilitätsbereiche der Am(III)-Festphasen bei I = 0.1 m und 25°C, berechnet mit den thermodynamischen Modellparametern der vorliegenden Arbeit
- Abb. 2.3. Stabilitätsbereiche der Am(III)-Festphasen in 0.1 und 5.6 m NaCl bei 25°C, berechnet mit den thermodynamischen Modellparametern der vorliegenden Arbeit
- Abb. 3.1. Experimentell bestimmte Cm(III)-Speziesverteilung in 0 - 6 m CaCl₂ bei 25°C (Fanghänel et al. (12))
- Abb. 3.2. Bildungskonstanten der Cm(III)-Chlorokomplexe als Funktion der CaCl₂-Molalität bei 25°C (Fanghänel et al. (12, 14))
- Abb. 3.3. Bildungskonstanten der Hydrolysespezies von Am(III) und Cm(III) als Funktion der NaCl-Molalität bei 25°C; exp. Daten (Fanghänel et al. (11), Literaturdaten aus Tab. 3.4) und mit den Modellparametern der vorliegenden Arbeit berechnete Abhängigkeit von m_{NaCl} .
- Abb. 3.4. Als Funktion der H⁺-Konzentration berechnete An(III)-Speziesverteilung in 0.1 m und 6 m NaCl bei 25°C
- Abb. 3.5. Stufenweise Bildungskonstanten der Carbonatkomplexe $\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ als Funktion der NaCl-Molalität bei 25°C; experimentelle Daten und die Beschreibung der Ionenstärke-Abhängigkeit anhand des Pitzer-Modells (Fanghänel et al. (17))
- Abb. 3.6. Bildungskonstanten der An(III)-Carbonatkomplexe als Funktion der NaCl-Molalität bei 25°C; experimentelle Daten für Am(III) und Cm(III) und Modell
- Abb. 3.7. Relative Anteile der An(III)-Spezies als Funktion der CO₃²⁻- und H⁺-Konzentration unter pCO₂ = 1, 10⁻² und 10^{-3.5} atm in 1 m NaCl bei 25°C
- Abb. 3.8. Stabilitätsbereiche der Hydrolyse- und Carbonatspezies trivalenter Actiniden, $(1yz) = \text{An}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{3-y-2z}$, in 1 m NaCl bei 25°C;
- Abb. 3.9. Experimentell (bei pH = 2 - 4) bestimmte Bildungskonstanten für die Sulfatkomplexe von Am(III) und Cm(III) bei 25°C; Vergleich spektroskopischer Ergebnisse in NaCl/Na₂SO₄ (Paviet et al. (13,18)) mit Literaturdaten aus Verteilungsgleichgewichten in NaClO₄/Na₂SO₄ und NH₄ClO₄/(NH₄)₂SO₄
- Abb. 3.10. Spektroskopisch bestimmte relative Anteile der Cm(III)-Spezies als Funktion der SO₄²⁻-Konzentration bei I = 3 m (NaCl/Na₂SO₄) bei 25°C (Paviet et al. (13))

- Abb. 4.1. Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ und $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ in carbonatfreier 0.1 m NaClO_4 bzw. 0.1 m NaCl (○) bei 25°C. Die exp. Daten stammen von Stadler und Kim ⁽⁴⁶⁾, Silva ⁽³⁶⁾, Edelstein et al. ⁽³⁷⁾ sowie Nitsche und Edelstein ⁽³⁹⁾, die Berechnungen wurden mit dem Modell der vorliegenden Arbeit und den von der NEA-TDB ⁽¹⁾ empfohlenen Löslichkeitsprodukten durchgeführt.
- Abb. 4.2. Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ in carbonatfreier 0.6 und 5.6 m NaCl -Lösung; exp. Daten von Stadler und Kim ⁽⁴⁶⁾ bzw. Runde ⁽⁵¹⁾ und Modellrechnungen:
 - - - mit $\log K_{\text{sp}}^\circ = -26.8$ (NEA-TDB)
 — mit $\log K'_{\text{sp}} = -25.0$ in 0.6 m NaCl ⁽⁴⁷⁾, bzw. -25.6 in 5.6 m NaCl ⁽⁵¹⁾,
- Abb. 4.3. Löslichkeit von Americium(III)- und Plutonium(III)-Hydroxid in carbonatfreier Lösung als Funktion der H^+ -Konzentration, a) in verdünnter wässriger Lösung und b) in konzentrierter NaCl ; (experimentelle Daten von Rai et al. ⁽⁴¹⁾, Felmy et al. ⁽⁴²⁾ und Runde ⁽⁵¹⁾)
- Abb. 4.4. Löslichkeit von $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ bei $I \approx 0$ in verdünnter $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung unter $p\text{CO}_2 = 10^{-3.0}$ atm (ohne Hintergundelektrolyt); experimentelle Daten von Felmy et al. ⁽⁴³⁾ und Modellvorhersage
- Abb. 4.5. Löslichkeit von $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ bei $I = 0.1$ m; experimentelle Daten von Bernkopf ⁽⁴⁵⁾ in 0.1 m NaClO_4 (bei $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ atm und 25°C) bzw. Giffaut ⁽⁵⁵⁾ in 0.1 m NaCl (bei $p\text{CO}_2 = 10^{-3.9} - 10^{-3.3}$ atm und 21°C) und Modellvorhersage (Gesamtlöslichkeit und Konzentrationen der einzelnen Am(III)-Spezies).
- Abb. 4.6. Stabilitätsbereiche der Am(III)-Festphasen in 0.1 m NaClO_4 bei 25°C, berechnet mit den Modellparametern der vorliegenden Arbeit
- Abb. 4.7. Löslichkeit von Americium(III) in 0.1 m NaClO_4 unter $p\text{CO}_2 = 1.0$ und 0.01 atm bei 25°C; experimentelle Daten von Meinrath ⁽⁴⁸⁾ und Modellvorhersagen für $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$ und $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$
- Abb. 4.8. Stabilitätsbereiche der Am(III)-Festphasen in 0.1 m NaClO_4 bei 25°C, berechnet für amorphe Bodenkörper von Americiumcarbonat- und -hydroxocarbonat auf der Basis der Löslichkeitsprodukte von Meinrath und Runde ^(48 - 51)
- Abb. 4.9. Löslichkeit von Americium(III) in 0.1 m NaClO_4 unter $p\text{CO}_2 = 1.0$ und 0.01 atm bei 25°C; experimentelle Daten von Meinrath ⁽⁴⁸⁾ und Modellvorhersagen für $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$ und $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$
- Abb. 4.10. Löslichkeit von $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ in 5.6 m NaCl ; experimentelle Daten von Meinrath ⁽⁴⁸⁾ bzw. Runde ⁽⁵¹⁾ unter $p\text{CO}_2 = 10^{-2.0}$ atm und Modellvorhersage (Gesamtlöslichkeit und Konzentrationen der einzelnen Am(III)-Spezies).

- Abb. 4.11. Stabilitätsbereiche der Am(III)-Festphasen in 4.4 m NaCl bei 25°C, berechnet mit den Modellparametern der vorliegenden Arbeit
- Abb. 4.12. Löslichkeit von Am(III) in 4.4 m NaCl; Interpretation der experimentellen Daten von Giffaut ⁽⁵⁵⁾ bei 21°C und Modellvorhersagen für AmOHCO₃(cr) (bei pCO₂ = 10^{-3.7} atm) bzw. NaAm(CO₃)₂(s).
- Abb. 6.1. Wasseraktivität und Spurenaktivitätskoeffizienten von An³⁺, H⁺, OH⁻, CO₃²⁻ als Funktion der NaCl-Molalität bei 25°C (berechnet mit Pitzer-Parametern aus Appendices 3 und 4, Konvention: $\gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-}$)

9. Symbole und Abkürzungen

[]	Konzentration
c_i	molare Konzentration von i (mol/Liter Lösung)
m_i	molale Konzentration von i (mol/kg H ₂ O)
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Spezies i (entsprechend der Pitzer-Konvention)
a_w	Aktivität des Wassers
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H ⁺ -Aktivität; $\text{pH} = -\log([\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+})$
pCO ₂	Partialdruck von Kohlendioxid
I	Ionenstärke; $I = 1/2 \sum c_i z_i^2$ (mol/L) bzw. $I = 1/2 \sum m_i z_i^2$ (mol/kg H ₂ O)
$\Delta_f G^\circ$	molare Gibbs'sche Freie Standardbildungsenthalpie bei 25 °C
K_{sp}°	Löslichkeitsprodukt bei unendlicher Verdünnung
K'_{sp}	Löslichkeitsprodukt in gegebenem Medium
β°	Komplexbildungskonstante bei unendlicher Verdünnung
β'	Komplexbildungskonstante in gegebenem Medium
$\beta^{(0)}_{ij}, \beta^{(1)}_{ij}, \beta^{(2)}_{ij}, C^\phi_{ij}$	binäre Pitzer-Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen i und j
θ_{ij}, ψ_{ijk}	Pitzer-Mischungsparameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen gleichnamig geladenen Ionen i und j und einem entgegengesetzt geladenen Ion k
λ_{ni}	Pitzer-Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Neutralspezies n und Ion i
ln	natürlicher Logarithmus
log	dekadischer Logarithmus
R	universelle Gaskonstante (8.3145 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
T	Temperatur
(s)	fest
(cr)	kristallin
(am)	amorph
(aq)	in wässriger Lösung
(l)	flüssig
(g)	gasförmig
RT	Raumtemperatur
NEA-TDB	Nuclear Energy Agency - Thermodynamic Data Base
IAEA	International Atomic Energy Agency
SIT	Specific ion interaction theory
TRLFS	Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie