



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6340

Thermodynamische Modellierung von Technetium in natürlichen aquatischen Systemen

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

Juli 1999



**Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt**

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6340

**Thermodynamische Modellierung von Technetium
in natürlichen aquatischen Systemen**

V. Neck, Th. Fanghänel, J. I. Kim

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1999

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 Zusammenstellung thermodynamischer Daten und Parameter bei 25°C zur Modellierung der Löslichkeit und aquatischen Chemie von Technetium in verdünnten wässrigen Lösungen bis hin zu konzentrierten Salzlösungen. Darin einbezogen sind die unter natürlichen Bedingungen relevanten Festphasen und aquatischen Spezies von Tc(VII) und Tc(IV).

Die oxidischen Festphasen von Technetium(VII) sowie die Pertechnetatsalze der in der Natur in größeren Mengen vorkommenden Alkali- und Erdalkalitionen (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+}) sind gut löslich. Lediglich in sulfidhaltigen aquatischen Systemen kann sich mit $\text{Tc}_2\text{S}_7(\text{s})$ eine löslichkeitsbegrenzende Tc(VII)-Festphase bilden. In reduzierendem Milieu ist die Löslichkeit von Technetium begrenzt durch die Bildung von schwerlöslichem $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Das Redoxgleichgewicht zwischen $\text{TcO}_4^-(\text{aq})$ und $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ist gut untersucht.

Das Pertechnetat-Anion geht keine Hydrolyse- oder Komplexbildungsreaktionen mit anorganischen Liganden ein. Technetium(IV) liegt schon bei $\text{pH} < 1$ in hydrolysierten Form vor. Mit steigendem pH bilden sich die Hydrolysespezies $\text{TcO}(\text{OH})_{n-2}(\text{aq})$ mit $n = 0 - 3$ bzw. $\text{Tc}(\text{OH})_y^{4-y}(\text{aq})$ mit $y = 2 - 5$. Bei höheren Carbonatkonzentrationen entstehen gemischte Hydroxocarbonat-Komplexe $\text{Tc}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}(\text{aq})$ mit $y = 2, 3$ und $z = 1$. Tc(IV)-Chlorokomplexe wurden lediglich in stark HCl-sauren Lösungen nachgewiesen.

Basierend auf experimentellen Untersuchungen existiert für das TcO_4^- -Ion ein kompletter Satz von Ion-Wechselwirkungs (Pitzer)-Parametern zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in Lösungen des hexären Systems $\text{Na-K-Mg-Ca-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (25°C). Ein entsprechender Parametersatz für die Tc(IV)-Hydrolysespezies und Carbonatkomplexe wurde abgeschätzt auf der Basis von Analogiebetrachtungen, d.h. anhand bekannter Daten für Spezies gleicher Ladung, vergleichbarer Größe und Struktur.

Thermodynamic Modelling of Technetium in Natural Aquatic Systems

Summary

A compilation of thermodynamic data and model parameters (at 25°C) is presented for Tc(VII) and Tc(IV) solid phases and aqueous species with relevance in natural systems. This data base is useful for modelling the solubility and aquatic chemistry of technetium from dilute solutions to concentrated salt brines.

Tc(VII) oxides and the pertechnetate salts of Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ are soluble and provide no retention barrier for technetium in natural systems. Solely Tc₂S₇(s), which precipitates in sulfide solutions, represents a solubility limiting Tc(VII) solid phase. Under reducing conditions, the technetium concentration in solution is restricted to the solubility of sparingly soluble Tc(IV) hydrous oxide TcO₂·xH₂O(s). The redox equilibrium between TcO₄⁻(aq) and TcO₂·xH₂O(s) is well known.

The TcO₄⁻ anion undergoes no hydrolysis reactions or complexation reactions with inorganic ligands. Tc(IV) shows a strong tendency towards hydrolysis, even at pH < 1. With increasing pH, the hydrolysis species TcO(OH)_n²⁻ⁿ(aq) or Tc(OH)_y^{4-y}(aq) are formed, with n = 0 - 3 and y = 2 - 5, respectively. At higher carbonate concentrations, mixed hydroxo-carbonate complexes Tc(OH)_y(CO₃)_z^{4-y-2z}(aq), with y = 2, 3 and z = 1, are formed. Tc(IV) chloro complexes have been observed only in strongly acidic chloride solutions.

Based on experimental investigations, a complete set of ion interaction (Pitzer) parameters is known for modelling the activity coefficients of TcO₄⁻ in the seawater salt system Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O (25°C). The corresponding Pitzer parameters for Tc(IV) hydrolysis and hydroxo-carbonate species are estimated in the present report. These estimations are based on known parameters for analogues of equal charge and similar size and structure.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Das Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell von Pitzer	2
1.2.	Die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Konzentrationen von H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} und dem CO_2 -Partialdruck	4
2.	Technetium (VII)	6
2.1.	Tc(VII)-Festphasen	6
2.1.1.	$Tc_2O_7(s)$	6
2.1.2.	Alkali- und Erdalkalipertechnetate	6
2.1.3.	$Tc_2S_7(s)$	7
2.2.	Aquatische Tc(VII)-Spezies	10
2.2.1.	Aktivitätskoeffizienten und Pitzer-Parameter für das TcO_4^- -Anion im hexären System der ozeanischen Salze	10
3.	Technetium(IV)	12
3.1.	Tc(IV)-Festphasen	12
3.2.	Aquatische Tc(IV)-Spezies	13
3.2.1.	Hydrolysereaktionen	13
3.2.2.	Carbonatkomplexe	15
3.2.3.	Komplexe mit anderen anorganischen Liganden	17
3.2.4.	Aktivitätskoeffizienten aquatischer Tc(IV)-Spezies - Abschätzung von Pitzer-Parametern	18
3.3.	Löslichkeit von $TcO_2 \cdot xH_2O(s)$	21
3.3.1.	Löslichkeit in carbonatfreier Lösung	21
3.3.2.	Löslichkeit in Carbonatlösung	22
3.3.3.	Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten	23
3.4.	Löslichkeit von $TcO_2(cr)$	28
4.	Das Redoxgleichgewicht zwischen $TcO_4^-(aq)$ und $TcO_2 \cdot xH_2O(s)$	29
5.	Literaturverzeichnis	31
6.	Anhang	38
6.1.	Thermodynamische Daten und Pitzer-Parameter (Tabellen)	38
6.2.	Theoretische Abschätzung der Hydrolysekonstanten von $Tc^{4+}(aq)$ sowie des Löslichkeitsproduktes von $TcO_2 \cdot xH_2O(s)$	45

7.	Verzeichnis der Tabellen	50
8.	Verzeichnis der Abbildungen	51
9.	Symbolverzeichnis	52

1. Einleitung

In Sicherheitsstudien bezüglich der Endlagerung radioaktiver Abfälle richtet sich besonderes Interesse auf das langlebige Spaltnuklid Tc-99 ($t_{1/2} = 2.13 \cdot 10^5$ a), das in abgebrannten Kernbrennstoffen in relativ großen Mengen vorliegt (Spaltausbeute ca. 6%) [1]. In einem natürlichen Aquifer kann Technetium, je nach Redoxbedingungen, in den Oxidationsstufen Tc(VII) oder Tc(IV) vorliegen. Andere Oxidationsstufen sind instabil und spielen für das Verhalten von Technetium in einem Endlager keine nennenswerte Rolle [1 - 3]. Zur Vorhersage der Löslichkeit und Speziation in Lösung, d.h. zur Modellierung der Gleichgewichtsreaktionen in endlagerrelevanten aquatischen Systemen werden folgende thermodynamischen Eingangsdaten und Parameter benötigt:

1.) Die Gleichgewichtskonstanten (im Standardzustand) für die Auflösung der relevanten Festphasen sowie für die Bildungs- bzw. Komplexbildungsreaktionen der relevanten Lösungsspezies, d.h. die jeweiligen Gibbs'schen Standardbildungsenergien $\Delta_f G^\circ$. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit werden darüber hinaus die molaren Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$, -entropien S° und Wärmekapazitäten C_p° benötigt.

Die thermodynamischen Standarddaten von festen Technetium-Verbindungen und aquatischen Technetium-Spezies der verschiedenen Oxidationsstufen wurden von Rard 1983 [4], soweit bis dato bekannt, zusammengestellt. Zur Zeit erstellt die OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) unter der Leitung desselben Autors ein umfangreiches Werk im Rahmen des Projektes NEA-TDB (Nuclear Energy Agency - Thermodynamic Data Base). Dieses Buch mit dem Titel „Chemical Thermodynamics of Technetium“ [5] soll im Verlauf des Jahres 1999 erscheinen. Die in der vorliegenden Arbeit diskutierte Zusammenstellung thermodynamischer Daten beschränkt sich auf Festphasen und aquatische Spezies mit Relevanz für die Endlagerung radioaktiver Abfälle.

2.) Geochemische Modellrechnungen zur Langzeit-Sicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle erfordern Modellparameter zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der aquatischen Spezies, die insbesondere in konzentrierten Salzlaugen stark von der Zusammensetzung der Lösung abhängen. Die meisten derzeit verwendeten Rechencodes (z.B. EQ 3/6) benutzen hierfür das von Pitzer et al. [6] entwickelte Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell, das im folgenden Abschnitt kurz beschrieben wird. Sein Anwendungsbereich erstreckt sich von verdünnten wässrigen Lösungen bis hin zu hochkonzentrierten Multikomponenten-Elektrolytlösungen im hexären System der ozeanischen Salze (Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄) [7, 8]. Derartige Salzlaugen sind auch im Falle eines Wasserzutritts in einen Salzstock zu erwarten. Der vorliegende Bericht beinhaltet daher die notwendigen Pitzer-Parametern zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten für das TcO₄⁻-Ion und eine Abschätzung der Parameter für aquatische Tc(IV)-Spezies.

1.1. Das Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell von Pitzer

Die semi-empirischen Gleichungen von Pitzer et al [6] 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 Gibbs'sche Exzessenergie einer Lösung durch folgende Gleichung:

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

w_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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{und } C_{MX} = C^\phi_{MX} / 2 |z_M z_X|^{1/2} \quad (1.12)$$

A^ϕ ist die Debye - Hückel Konstante für osmotische Koeffizienten; α_1 , α_2 und b sind allgemein gültige empirische Konstanten, mit $\alpha_1 = 2.0$ (Ausnahme: für 2:2 - Elektrolyten wird $\alpha_1 = 1.4$ und $\alpha_2 = 12$ eingesetzt) und $b = 1.2$. 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

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

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

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

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 [6] angegebenen Beziehungen berechnet werden. Die Mischungsparameter θ_{ij} und ψ_{ijk} sind aus experimentellen Daten (osmotische Koeffizienten ϕ , Aktivitätskoeffizienten γ in ternären Mischungen) zugänglich.

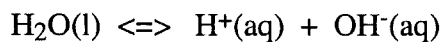
Der Aktivitätskoeffizient für eine elektrische neutrale Spezies N ist gegeben durch

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

Mit dem in Appendix 2 (Anhang) aufgelisteten Parametersatz für das hexäre System der ozeanischen Salze (Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O, 25°C) gelang Harvie und Weare [7] 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 Abfallgebinde in einem Salzstock stellt es die Matrix dar, in deren Rahmen sich die Chemie und der Transport von Radionukliden- Spurenkompnenten abspielt.

1.2. Die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Konzentrationen von H⁺, OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ und dem CO₂-Partialdruck

Die Modellierung von Löslichkeiten oxidischer, hydroxidischer oder carbonathaltiger Festphasen sowie von Hydrolyse- und Carbonatkomplexierungs-Reaktionen erfordert die thermodynamischen Daten zur Beschreibung der Dissoziationsgleichgewichte des Wassers und der Kohlensäure sowie der Henry-Konstanten für die Löslichkeit von CO₂. Das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers

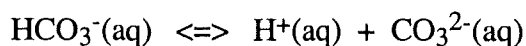
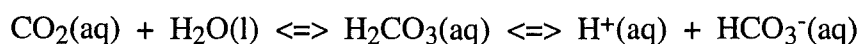
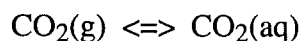


wird thermodynamisch beschrieben durch das Ionenprodukt des Wassers:

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

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 CO₂ und die Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure



werden durch folgende Gleichgewichtskonstanten beschrieben:

$$K'_H = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{p\text{CO}_2} = K^\circ_H / \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} \quad (1.20)$$

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

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

Aus den von Harvie et al. [8] 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 $CO_2(aq)$ lassen sich mit den Pitzer-Gleichungen und dem in Appendix 3 zusammengefaßten Parametersatz berechnen. Mit diesen Parametern konnten Harvie et al. [8] die Löslichkeiten der wichtigsten hydroxidischen und carbonathaltigen Mineralien im System der ozeanischen Salze beschreiben.

Anmerkung zur Konzentrationsskala

Gleichgewichtskonstanten sind in der Literatur teilweise auf der molaren Konzentrationsskala ($c_i = \text{mol l} / \text{Liter Lösung}$), teilweise auf der molalen Konzentrationsskala ($m_i = \text{mol i} / \text{kg H}_2\text{O}$) angegeben. Die Pitzer-Gleichungen basieren auf der molalen Skala, d.h. molare Daten müssen in molale Werte konvertiert werden. Umrechnungstabellen für die gebräuchlichsten Elektrolyten findet man z.B. in der NEA-TDB [20]. Für Gleichgewichtsreaktionen von Spurenkomponenten in einer gegebenen Elektrolytlösungen 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

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

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

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

Der pH-Wert ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Aktivität:

$$\text{pH} = -\log ([H^+] \gamma_{H^+}) \quad (1.24)$$

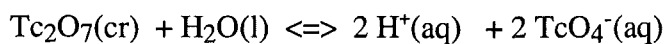
wobei der Aktivitätskoeffizient γ_{H^+} durch die Pitzer-Gleichungen und $-$ -Parameter gegeben ist.

2. Technetium (VII)

2.1. Tc(VII)-Festphasen

2.1.1. $\text{Tc}_2\text{O}_7(\text{s})$

Technetiumheptoxid ist extrem leicht löslich bzw. hydrolysiert in Gegenwart von Wasser zu Pertechnetsäure HTcO_4 , die in Analogie zu HClO_4 als starke, bei $\text{pH} \geq 1$ vollständig dissoziierte Säure betrachtet werden kann [4, 5]:



Mit den Gibbs'schen Standardbildungsenergien $\Delta_f G^\circ$ der Reaktanden (Appendix 1, Gl. 6.1 und 6.2, Anhang) erhält man für die Gleichgewichtskonstante bei $I = 0$

$$K^\circ = [\text{H}^+]^2 [\text{TcO}_4^-]^2 (\gamma_{\text{H}^+})^2 (\gamma_{\text{TcO}_4^-})^2 / a_w \quad (2.1)$$

einen Wert von $\log K^\circ = +15.3$, d.h. $\text{Tc}_2\text{O}_7(\text{cr})$ ist extrem leicht löslich.

2.1.2. Alkali- und Erdalkalipertechnetate

Für zahlreiche Pertechnetsalze ein- zwei und dreiwertiger Metallionen sind in der Literatur die Darstellung, physikalischen Eigenschaften und Kristallstrukturen beschrieben (s. Refs. [4, 5]). Sie sind jedoch bis auf wenige Ausnahmen gut löslich. Dies gilt insbesondere für die Pertechnetsalze der in natürlichen Salzlaugen als Hauptbestandteile vorliegenden Alkali- und Erdalkalitionen. Die Löslichkeiten von $\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$, NaTcO_4 und KTcO_4 betragen in reinem Wasser bei 25°C folgende Werte:

$\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$:	> 3.8 mol/kg H_2O [10]
NaTcO_4 :	11.3 mol/kg H_2O [12]
KTcO_4 :	0.1040 mol/kg H_2O [10]
	0.1057 mol/kg H_2O [13]

Das Löslichkeitsprodukt von KTcO_4 :

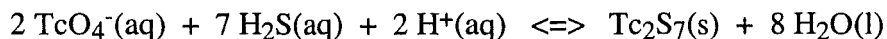
$$K'_{\text{sp}} = [\text{K}^+][\text{TcO}_4^-] = K^\circ_{\text{sp}} / \gamma_{\text{K}^+} \gamma_{\text{TcO}_4^-} \quad (2.2)$$

wurde zu $\log K^{\circ}_{sp}(\text{KTcO}_4) = -2.239 \pm 0.013$ bestimmt [10]. In gesättigten KCl-Lösungen liegt die Löslichkeit von KTcO_4 bei $8 \cdot 10^{-3}$ m, d.h. selbst hohe K^+ -Konzentrationen stellen keine nennenswerte Rückhalte-Barriere für Tc(VII) dar.

CsTcO_4 ($\log K^{\circ}_{sp} = -3.61 \pm 0.02$ [9]), AgTcO_4 ($\log K^{\circ}_{sp} = -3.27 \pm 0.13$ [5, 14]) oder TlTcO_4 ($\log K^{\circ}_{sp} = -5.32 \pm 0.12$ [5, 14]) sind zwar deutlich schlechter löslich, in natürlichen aquatischen Systemen kann jedoch nicht mit ihrer Ausfällung gerechnet werden, da Cs^+ , Ag^+ oder Tl^+ selbst nur in Spurenkonzentrationen vorliegen.

2.1.3. $\text{Tc}_2\text{S}_7(\text{s})$

Technetium(VII)sulfid läßt sich herstellen durch Ausfällung aus einer Perotechnetat-Lösung mit H_2S . Die beste Ausbeute wird erzielt in 2 - 4 M HCl [15]



Da die geologische Umgebung eines Endlagers sulfidische Bestandteile enthalten kann, wurde die Relevanz dieser Reaktion zur Immobilisierung von Tc(VII) von verschiedenen Autoren untersucht. Lee und Bondietti [16] sowie Kunze et al. [17] versetzten 10^{-5} M NH_4TcO_4 -Lösungen mit verschiedenen Mengen Na_2S . Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. In verdünnten HCl-Lösungen wurde erst bei $\text{pH} < 3$ eine Erniedrigung der Tc-Konzentration beobachtet. In konzentrierten NaCl- und MgCl_2 -Lösungen, insbesondere in MgCl_2 -haltigen für Gorleben typische Salzlaugen [19], erfolgte schon bei höheren pH-Werten die Ausfällung von $\text{Tc}_2\text{S}_7(\text{s})$.

Die verfügbaren Daten reichen jedoch nicht aus für eine thermodynamische Beschreibung der Löslichkeit von $\text{Tc}_2\text{S}_7(\text{s})$. Benutzt man z.B. die experimentellen Daten von Kunze et al. [17] bei $\text{pH} 1.5$ oder 3 zur Berechnung der Konstanten

$$K'_s = [\text{TcO}_4^-]^2 [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]^7 [\text{H}^+]^2 \quad (2.3)$$

so erhält man einen Wert von $\log K'_s = -35.0 \pm 0.3$. Aufgrund der niedrigen Dissoziationskonstanten von H_2S ¹⁾ reagieren die Na_2S -Lösungen alkalisch, und $[\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]$ ist gegeben durch die eingesetzte Na_2S -Konzentration.

¹⁾ $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HS}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}); \log K_1^{\circ} = -6.99 \pm 0.17$ (NEA-TDB [20])

$\text{HS}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}); \log K_2^{\circ} = -19 \pm 2$ (NEA-TDB [20])

Tabelle 2.1. Experimentelle Daten zur Immobilisierung von Tc(VII) durch Fällung mit Na₂S

A) In H₂O/HCl-Lösungen [17], 20 Tage nach Zugabe von Na₂S ($2.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L);
Ausgangslösung: $[\text{NH}_4\text{TcO}_4]_{\text{initial}} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L

pH	8.7	3.0	1.5
[Tc] (mol/L)	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$0.56 \cdot 10^{-5}$	$0.01 \cdot 10^{-5}$

B) In konzentrierten Salzlaugen ^{b)} bei pH = 8 - 10 [17] und in 5 M NaCl [16] bei pH 8.5;
Ausgangslösung: $[\text{NH}_4\text{TcO}_4]_{\text{initial}} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L

Zeit (Tage)	[Na ₂ S] (mol/L)	[Tc]·10 ⁵ (mol/L)			
		Brine 1 (MgCl ₂)	Brine 2 (MgCl ₂)	Brine 3 (NaCl)	5 M NaCl
5	$1.9 \cdot 10^{-4}$				0.97
5	$7.5 \cdot 10^{-4}$				0.77
5	$1.5 \cdot 10^{-3}$				0.69
2	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.34	0.17	0.86	
80		0.04	0.05	0.33	
150		0.035 a)	0.02 a)	0.24 a)	
150	$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.16 a)	0.11 a)	0.50 a)	
150	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.05 a)	0.02 a)	0.43 a)	
150	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.035 a)	0.02 a)	0.24 a)	
150	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.03 a)	0.02 a)	0.19 a)	

a) In Anwesenheit von COGEMA-Glassimulat R7T7, UO₂ und Edelstahl, was jedoch praktisch ohne Einfluß ist auf die resultierende Tc-Konzentration.

b) Zusammensetzung der Salzlaugen (mol / kg H₂O), [17, 19]:

	Brine 1	Brine 2	Brine 3
Na ⁺	0.378	0.083	6.036
K ⁺	0.967	0.022	0.037
Mg ²⁺	4.471	5.401	0.018
Ca ²⁺	-	0.316	0.021
Cl ⁻	9.933	11.538	6.035
SO ₄ ²⁻	0.177	0.0006	0.058

Schätzt man die Gleichgewichtskonstante für die Auflösung von $\text{Tc}_2\text{S}_7(\text{s})$ hingegen ab aus den Daten in den konzentrierten Salzlösungen mit $\text{pH} = 8 - 10$, so erhält man Werte im Bereich $\log K'_s \approx -60 \pm 10$. Diese Diskrepanzen lassen sich nicht erklären mit der Änderung der Aktivitätskoeffizienten. Noch gravierendere Abweichungen erhält man bei der Berechnung von $\log K_s$ aus den Gibbs'schen Standardbildungsenergien $\Delta_f G^\circ$ für $\text{TcO}_4^-(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (Appendix 1, Anhang) und einem von McDonald und Cobble [18] angegebenen Wert von $\Delta_f G^\circ(\text{Tc}_2\text{S}_7(\text{s})) \approx -580.9 \text{ kJ/mol}$ (abgeschätzt anhand thermochemischer Daten für das analoge Rheniumsulfid). In diesem Fall erhält man für die Gleichgewichtskonstante bei $I = 0$ einen Wert von $\log K_s^\circ \approx -177$.

Die Vermutung liegt nahe, daß sich die untersuchten Lösungen nicht in dem als reversibel angenommenen Gleichgewicht befinden, oder daß neben $\text{TcO}_4^-(\text{aq})$ auch noch Technetium-Lösungsspezies niedrigerer Oxidationsstufen vorliegen. Letztere Vermutung wird untermauert durch Kunze et al. [17], die in den verdünnten HCl-Lösungen bei $\text{pH} 1.5$ und 3 große Anteile nicht filtrierbarer kolloidaler Tc-Spezies beobachteten.

2.2. Aquatische Tc(VII)-Spezies

Technetium(VII) liegt in wässriger Lösung ausschließlich in Form des tetraedrischen Pertechnetat-Anions TcO_4^- (aq) vor und geht keine Komplexbildungsreaktionen mit anorganischen Liganden ein. Die thermodynamische Modellierung erfordert daher lediglich Parameter zur Beschreibung seiner Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Zusammensetzung und Ionenstärke des aquatischen Mediums.

2.2.1. Aktivitätskoeffizienten und Pitzer-Parameter für das TcO_4^- -Anion im hexären System der ozeanischen Salze

Die Aktivitätskoeffizienten des TcO_4^- -Ions in endlagertypischen Salzlaugen wurden in den vergangenen Jahren im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik eingehend untersucht [9, 10]. Basierend auf

- a) isopiesticen Wasserdampf-Gleichgewichtsmessungen in NaTcO_4 - und $\text{Mg}(\text{TcO}_4)_2$ -Lösungen sowie in ternären Mischungen mit NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 und MgSO_4
- b) Löslichkeitsbestimmungen mit KTcO_4 in reinem H_2O und in verdünnten bis konzentrierten KCl -, K_2SO_4 - und CaCl_2 -Lösungen

wurde bei 25°C ein kompletter Satz von Pitzer-Parametern für die Wechselwirkung des TcO_4^- -Ions mit den Hauptkomponenten des hexären Systems der ozeanischen Salze (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) ermittelt. Die Parameter sind in Appendix 4 (Anhang) aufgelistet.

Validierung des ermittelten Parametersatzes

Die Anwendbarkeit des Pitzer-Modells und der ermittelten Parameter zur Berechnung von Pertechnetat-Spurenaktivitätskoeffizienten wurde bestätigt durch den Vergleich vorhergesagter und experimentell gemessener Löslichkeiten von KTcO_4 [10] und CsTcO_4 [11].

$$m_{\text{TcO}_4^-} = K_{\text{sp}}^\circ / m_{\text{K}^+} \gamma_{\text{K}^+} \gamma_{\text{TcO}_4^-} \quad (2.4)$$

Die vorhergesagten Löslichkeiten in 0 - 5 m MgCl_2 (Abbildung 2.1) weichen weniger als 10% ab von den gemessenen Werten. Ähnlich gute Vorhersagen wurden für die Löslichkeit von CsTcO_4 in 0 - 6 m NaCl erzielt [11]. Selbst für die Vorhersage der Löslichkeit von KTcO_4 in konzentrierten Multikomponent-Mischungen unterschiedlichster Zusammensetzung bewegen sich die Abweichungen zwischen vorausgerechneten und experimentellen Werten im Bereich 2 - 20%, d.h. weniger als 0.1 logarithmische Einheit (Tabelle 2.2). Die Zusammensetzung der

ersten drei Lösungen entspricht nach Harvie et al. [8] in etwa den isothermen invarianten Punkten N, Q, S im quinären System $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C , die vierte Lösung repräsentiert eine NaCl -reiche Lauge wie sie z.B. in Gorleben zu erwarten ist [19].

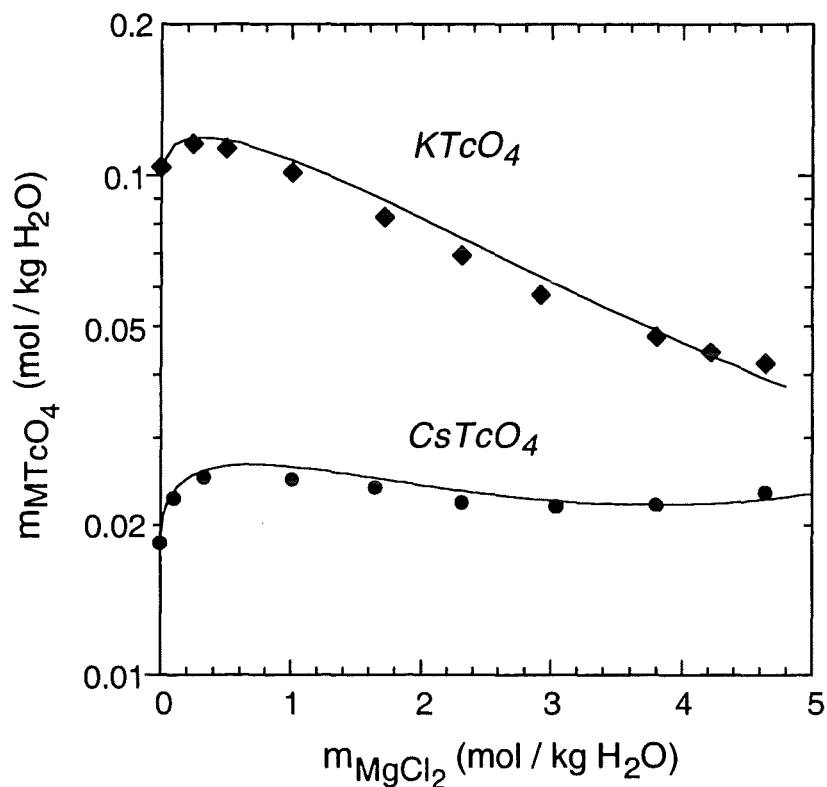


Abb. 2.1. Löslichkeit von KTcO_4 und CsTcO_4 als Funktion der MgCl_2 -Molalität bei 25°C ; exp. Daten [10, 11] und mit dem Pitzer-Modell berechnete Löslichkeiten (—)

Tabelle 2.2. Experimentelle und vorhergesagte Löslichkeit von KTcO_4 in Multikomponent-Salzlösungen bei 25°C (Neck et al. [10])

Zusammensetzung der Ausgangslösung (mol kg^{-1})							m_{KTcO_4} (mol kg^{-1}), gesättigte Lsg.	
Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	I	experim.	berechnet
2.50	1.40	2.00	0	6.50	0.70	10.60	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$
0.50	0.498	4.00	0	8.50	0.25	13.25	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$
5.00	0.894	0.893	0	5.30	1.19	9.75	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
6.04	0.037	0.019	0.023	6.04	0.06	6.26	0.100	0.114

3. Technetium(IV)

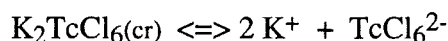
3.1. Tc(IV)-Festphasen

In wässrigen Systemen sind lediglich oxidische Tc(IV)-Festphasen als Löslichkeitsbestimmende Bodenkörper von Bedeutung. Durch elektrolytische oder chemische Reduktion von Tc(VII)-Lösungen erhält man ein hydratwasserhaltiges $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, das z.T. auch als $\text{TcO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ oder $\text{Tc}(\text{OH})_4(\text{s})$ bezeichnet wird. Der in der Literatur angegebene Hydratwassergehalt variiert z.T. erheblich. Meyer et al. [22, 23] fanden z.B. Werte von $x = 0.4 - 4.2$ bei der elektrolytischen Abscheidung aus sauren bzw. von $x = 1.4 - 1.8$ aus alkalischen Lösungen. Der empfohlene Wert von $x = 1.63 \pm 0.28$ stimmt überein mit der Angabe $x = 1.6$ in einer früheren Arbeit von Nelson et al. [24]. Bei der thermischen Dehydrierung oberhalb 300°C im Vakuum entsteht wasserfreies $\text{TcO}_2(\text{cr})$ [24]. Die thermische Zersetzung von $\text{NH}_4\text{TcO}_4(\text{s})$ unter einer Inertgas-Atmosphäre führt ebenfalls zu $\text{TcO}_2(\text{cr})$ [1]. Anhand von thermochemischen Daten bzw. über thermodynamische Zyklen bestimmten Rard et al. [5] auf indirektem Weg die molaren Gibbs'schen Bildungsenergien von $\text{TcO}_2(\text{cr})$ und $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ bei 25°C :

$$\Delta_f G^\circ(\text{TcO}_2(\text{cr})) = -401.852 \pm 11.762 \text{ (kJ/mol)} \quad [5]$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s})) = -758.481 \pm 8.372 \text{ (kJ/mol)} \quad [5]$$

Neben $\text{TcCl}_4(\text{cr})$, das sich bei Anwesenheit von Feuchtigkeit zersetzt, sind eine Reihe von Hexachloro- und Hexafluorotechnetaten bekannt [4, 5]: $\text{M}_2\text{TcCl}_6(\text{cr})$ mit $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$, $\text{MTcCl}_6(\text{cr})$ mit $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ und $\text{M}_2\text{TcF}_6(\text{cr})$ mit $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+$. Vinogradov et al. [33] berichteten für $\text{K}_2\text{TcCl}_6(\text{cr})$ eine konstante Löslichkeit von $1.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L in 3 - 10 M HCl. Rard et al. [5] ermittelten daraus eine Konstante von $\log K_s^\circ = -9.6 \pm 1$ für das Gleichgewicht



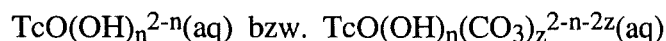
Dieses Gleichgewicht besitzt jedoch keine Relevanz für natürliche aquatische Systeme, weil das Komplexion $\text{TcCl}_6^{2-}(\text{aq})$ nur in stark saurer Lösung stabil ist (s. Kap. 3.2.3). Herr und Schwochau [34] bestimmten die Löslichkeit von $\text{K}_2\text{TcF}_6(\text{cr})$ bei 25°C zu 0.05 mol/L.

Tc(IV)sulfid wurde erhalten durch thermische Zersetzung von $\text{Tc}_2\text{S}_7(\text{s})$ oberhalb 1000°C unter Luftausschluß [4]. Für $\text{TcS}_2(\text{s})$ existieren jedoch keine thermodynamische Daten, lediglich ein unzuverlässiger Schätzwert von $\Delta_f G^\circ(\text{Tc}_2\text{S}_7(\text{cr})) \approx -216 \text{ kJ/mol}$ (McDonald und Cobble [18]), der auf thermochemischen Daten für das analoge Rheniumsulfid basiert. Tc(IV)-Festphasen mit Carbonat, Sulfat und Phosphat sind nicht bekannt.

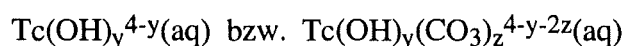
3.2. Aquatische Tc(IV)-Spezies

Tc(IV) weist eine sehr starke Tendenz zur Hydrolyse auf und liegt selbst in stark sauren Lösungen nicht als $\text{Tc}^{4+}(\text{aq})$ -Ion, sondern in hydrolysiert Form vor. Elektrophoretische Untersuchungen [25] und Ionenaustausch-Experimente [26] führten zu der Erkenntnis, daß Tc(IV) im Bereich $\text{pH} < 2$ als zweifach positiv geladenes Kation vorliegt, das in der Literatur üblicherweise als $\text{TcO}^{2+}(\text{aq})$ bezeichnet wird [4, 5]. Bisher konnte jedoch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, ob Tc(IV) in saurer wässriger Lösung tatsächlich ein Technetylion $\text{TcO}^{2+}(\text{aq})$ mit einem doppelt gebundenen Sauerstoffatom bildet oder ob es sich - analog zu den tetravalenten Actiniden - um zweifach positiv geladene Hydrolysespezies $\text{Tc}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq})$ handelt.

Tc(IV)-Hydrolysespezies werden in der Literatur zumeist formuliert als $\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n}(\text{aq})$, d.h. als Hydroxokomplexe des $\text{TcO}^{2+}(\text{aq})$ -Ions, gemischte Hydroxocarbonatkomplexe hingegen als $\text{Tc}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}(\text{aq})$, d.h. ohne yl-Sauerstoff (s. Kap. 3.2.1 und 3.2.2). Dies stellt einen gewissen Widerspruch dar. Für die Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten spielt es keine Rolle, ob die Tc(IV)-Hydroxo- und -Carbonatspezies als



oder (mit $y = n + 2$) als

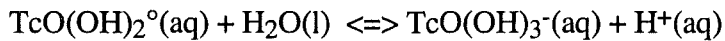
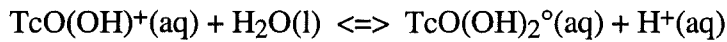
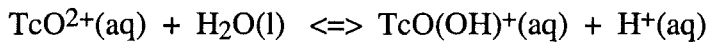


bezeichnet werden, wohl aber für die in Appendix 1 (Anhang, Kap.6.1) aufgelisteten Gibbs'schen Standardbildungsenergien $\Delta_f G^\circ$ der jeweiligen Spezies. Aus Gründen der Konsistenz mit der NEA-TDB [5] und der jeweiligen Originalliteratur werden die dort benutzten Formulierungen für die aquatischen Tc(IV)-Spezies in den folgenden Kapiteln übernommen.

3.2.1. Hydrolysereaktionen

Wie bereits oben erwähnt, liegt Tc(IV) im Bereich $\text{pH} < 2$ als zweifach positiv geladenes Kation vor, das im folgenden - wie in der Literatur üblich - als $\text{TcO}^{2+}(\text{aq})$ angenommen wird. Die weitere Hydrolyse von $\text{TcO}^{2+}(\text{aq})$ im Bereich $\text{pH} > 1.5$ führt zur Bildung mononuklearer Spezies $\text{TcO}(\text{OH})^+(\text{aq})$, $\text{TcO}(\text{OH})_2^\circ(\text{aq})$. Die Neutralspezies $\text{TcO}(\text{OH})_2^\circ(\text{aq})$ stellt über einen weiten pH-Bereich die dominierende Lösungsspezies dar. Die Erhöhung der Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ bei $\text{pH} > 9$ wurde mit der Bildung der anionischen Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_3^-(\text{aq})$ interpretiert [22, 27, 28]. Die in der Literatur angegebenen Medium-spezifischen

Gleichgewichtskonstanten $*K_n'$ für die stufenweise Hydrolysereaktionen



mit

$$*K'_n = \frac{[\text{TcO}(\text{OH})_{n-2-n}]}{[\text{TcO}(\text{OH})_{(n-1)}]^{4-n} [\text{H}^+]} = *K_n^{\circ} \frac{\gamma_{\text{TcO}(\text{OH})_{(n-1)}^{4-n}} \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n}} a_w} \quad (3.1)$$

sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Guénnec und Guillaumont [29] konnten aus Extraktionsexperimenten bei variabler Ionenstärke lediglich einen Näherungswert für $\log *K'_2$ ermitteln. Sowohl die Elektrophorese-Experimente von Gorski und Koch [25] als auch die spektroskopischen Untersuchungen von Sundrehagen [30] beinhalten eine Reihe von Fehlermöglichkeiten, z.B. kann die Anwesenheit von aufoxidiertem Tc(VII) nicht ausgeschlossen werden [5]. Desweiteren wurden die Experimente z.T. mit Tc-Konzentrationen durchgeführt, die deutlich über der Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ liegen (s. Kap. 3.3), z.B. mit $2.33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ und $2.75 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ Tc(IV)-Lösung in $0.05 \text{ M HClO}_4 / 0.15 \text{ M NaClO}_4$ bzw. $0.028 \text{ M HClO}_4 / 0.172 \text{ M NaClO}_4$ [30]. In übersättigten Lösungen bilden sich jedoch in verstärktem Maße polynukleare und kolloidale Tc(IV)-Spezies [29 - 31].

Tabelle 3.1. Experimentell bestimmte stufenweise Hydrolysekonstanten von Technetium(IV); molare Skala

Medium	$\log *K'_1$	$\log *K'_2$	$\log *K'_3$	Methode ^{a)}	Ref.
0.1 M KNO_3 , 18°C	- 1.38 ± 0.04	- 2.43 ± 0.05		El.phor	Gorski, Koch '69 [25]
I variabel, HClO_4 , RT ^{d)}		-1		Extr	Guénnec, Guill. '73 [29]
0.2 M (H,Na) ClO_4 , RT ^{d)}		-2.03		Spec	Sundrehagen '79 [30]
I < 0.01 M, 25°C			- 10.89 ± 0.24	Sol	Eriksen et al. '92 [27]
0.01 M, (H,Na)Cl 25°C	> - 1.5 ^{b)}	- 2.5 ^{b)}		Sol	Rard et al. '98 [5]
I = 0, 25°C	> - 1.5 ^{c)}	- 2.5 ± 0.3 ^{c)}	- 10.9 ± 0.4 ^{c)}		NEA-TDB [5]

^{a)} Sol = Löslichkeit, El.phor = Elektrophorese, Extr = Flüssig-flüssig-Extraktion, Spec = Spektroskopie

^{b)} berechnet aus Löslichkeitsdaten von Meyer et al. [22]

^{c)} ausgewählte Daten, gegen I = 0 extrapoliert mit Hilfe der erweiterten Debye-Hückel-Gl. (SIT)

^{d)} Raumtemperatur

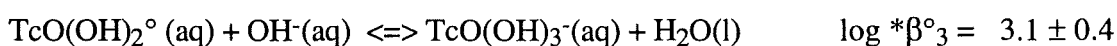
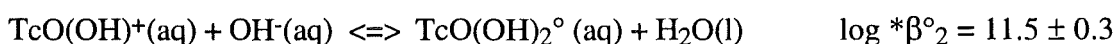
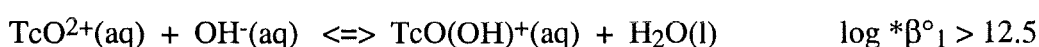
Die von Rard et al. [5] empfohlenen Hydrolysekonstanten bei $I = 0$ stützen sich daher in erster Linie auf Löslichkeitsdaten für $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ im Bereich $\text{pH} = 0 - 10$ (Meyer et al. [22], Eriksen et al. [27]):

$$\log *K^\circ_1 > -1.5$$

$$\log *K^\circ_2 = -2.5 \pm 0.3$$

$$\log *K^\circ_3 = -10.9 \pm 0.4$$

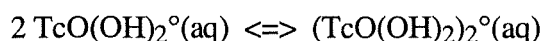
Für die stufenweise Bildungskonstanten $*\beta_n$ der mononuklearen Tc(IV)-Hydrolysespezies ergeben sich daraus folgende Werte bei $I = 0$:



mit

$$*\beta^\circ_n = \frac{[\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n}] \gamma_{\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n}}}{[\text{TcO}(\text{OH})_{(n-1)}^{4-n}] [\text{OH}^-] \gamma_{\text{TcO}(\text{OH})_{(n-1)}^{4-n}} \gamma_{\text{OH}^-}} \quad (3.2)$$

Anhand spektroskopischer Untersuchungen in 0.2 M $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ ermittelte Sundrehagen [30] eine Gleichgewichtskonstante von $\log K' = 6.50 \pm 0.04$ für die Dimerisierungsreaktion

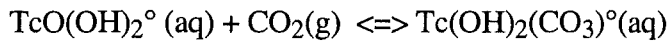


Aus den oben bereits geschilderten Gründen kann dieses Ergebnis jedoch nicht als zuverlässig erachtet werden.

3.2.2. Carbonatkomplexe

Die einzigen experimentellen Arbeiten, die eine Quantifizierung von Tc(IV)-Komplexen mit Carbonationen ermöglichten, stammen von Eriksen et al. [27, 28]. Die Autoren bestimmten die Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in verdünnten Lösungen ($I < 0.01 \text{ M}$), zum einen unter Ausschluß von CO_2 im Bereich $\text{pH} = 6.1 - 12.1$, zum anderen unter verschiedenen CO_2/N_2 -Atmosphären ($\text{pCO}_2 = 0.1, 0.3, 0.5$ und 1 bar) im Bereich $\text{pH} = 6.2 - 8.6$. Dabei wurde mit zunehmendem CO_2 -Partialdruck eine systematische Löslichkeitserhöhung beobachtet gegenüber den Werten in CO_2 -freier Lösung. Sie wurde quantitativ beschrieben mit der Bildung der gemischten Hydroxocarbonat-Komplexe $\text{Tc}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^\circ(\text{aq})$ und $\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-(\text{aq})$.

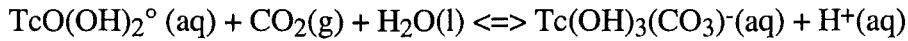
Eriksen et al. [27, 28] formulieren folgende Gleichgewichtsreaktionen und -konstanten:



mit

$$K'_{(121)} = [\text{Tc(OH)}_2(\text{CO}_3)^\circ] / [\text{TcO(OH)}_2^\circ] p\text{CO}_2 \quad (3.3)$$

und



mit

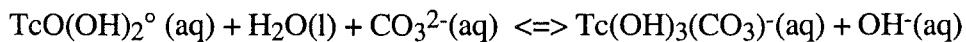
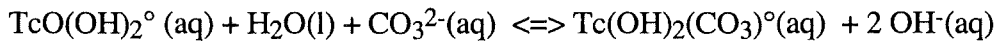
$$K'_{(131)} = [\text{Tc(OH)}_3(\text{CO}_3)^-] [\text{H}^+] / [\text{TcO(OH)}_2^\circ] p\text{CO}_2 \quad (3.4)$$

Sowohl die experimentellen Daten als auch die quantitative Interpretation mit $\log K'_{(121)} = 1.08 \pm 0.08$ und $\log K'_{(131)} = -7.18 \pm 0.07$ [27] erscheinen zuverlässig. Die NEA-TDB [5] empfiehlt folgende Gleichgewichtskonstanten für $I = 0$:

$$\log K^\circ_{(121)} = 1.1 \pm 0.3$$

$$\log K^\circ_{(131)} = -7.2 \pm 0.6$$

Unter Verwendung der Gleichgewichtsbeziehung zwischen H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} und dem CO_2 -Partialdruck (Kap. 1.2) lassen sich die obigen Reaktionsgleichungen und Gleichgewichtskonstanten umformulieren zu:



mit

$$*\beta^\circ_{(1y1)} = \frac{[\text{Tc(OH)}_y(\text{CO}_3)^{2-y}] [\text{OH}^-]^{4-y} \gamma_{\text{Tc(OH)}_y(\text{CO}_3)^{2-y}} (\gamma_{\text{OH}^-})^{4-y}}{[\text{TcO(OH)}_2^\circ] [\text{CO}_3^{2-}] a_w \gamma_{\text{TcO(OH)}_2^\circ} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (3.5)$$

und

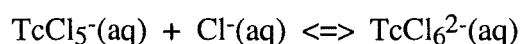
$$\log *\beta^\circ_{(121)} = -8.75 \pm 0.3$$

$$\log *\beta^\circ_{(131)} = -3.05 \pm 0.6$$

Für die tetravalenten Actiniden Np(IV) [28] und Th(IV) [32] wurde unter vergleichbaren Bedingungen der zu $\text{Tc(OH)}_3(\text{CO}_3)^-(\text{aq})$ analoge Komplex $\text{An(OH)}_3(\text{CO}_3)^-(\text{aq})$ als dominierende Lösungsspezies nachgewiesen.

3.2.3. Komplexe mit anderen anorganischen Liganden

In konzentrierten HCl-Lösungen liegt Tc(IV) als Hexachlorokomplex vor. Das TcCl_6^{2-} -Ion wurde sowohl in Lösung als auch in Form fester Alkali- und Erdalkalisalze identifiziert und charakterisiert [35 - 37]. Spektroskopische, chromatographische und elektrophoretische Befunde bei Erniedrigung der HCl-Konzentration von 12 auf 1 mol/l wurden qualitativ interpretiert mit der Hydratisierung bzw. Hydrolyse von $\text{TcCl}_6^{2-}(\text{aq})$ unter Bildung der Spezies $\text{TcCl}_5^-(\text{aq})$, $\text{TcCl}_4^0(\text{aq})$, $\text{TcCl}_3^+(\text{aq})$ und $\text{TcCl}_5(\text{OH})^{2-}(\text{aq})$ [36 - 41]. Quantitative Angaben existieren jedoch nur für das stufenweise Gleichgewicht



in 4 M HCl:

$$\log * \beta' = -0.10 \text{ bei } 75^\circ\text{C} \text{ bis } -0.14 \text{ bei } 90^\circ\text{C} \quad [40]$$

$$\log * \beta' = -0.10 \pm 0.04 \text{ bei } 25^\circ\text{C} \quad [41]$$

Meyer et al. [22] beobachteten, daß die Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in 0.05 - 2.6 M NaCl im Bereich pH = 6.9 - 9.3 keine Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration aufweist, d.h. daß Tc(IV)-Chlorokomplexe oder gemischte Hydroxo-Chloro-Komplexe keine oder höchstens untergeordnete Bedeutung besitzen gegenüber den reinen Hydrolysespezies. Im Vergleich zu Liganden wie OH^- oder CO_3^{2-} ist Cl^- ein äußerst schwacher Komplexbildner, so daß die Komplexbildung von Tc(IV) mit Chloridionen nur in stark saurer Lösung als Konkurrenz zur Hydrolyse auftreten kann. In natürlichen aquatischen Systemen spielt die Chloridkomplexbildung keine Rolle.

Der Fluorokomplex $\text{TcF}_6^{2-}(\text{aq})$ ist im Gegensatz zum analogen $\text{TcCl}_6^{2-}(\text{aq})$ auch in neutralen und alkalischen Lösungen stabil [34, 35]. Thermodynamische Daten sind jedoch nicht bekannt. Zu Tc(IV)-Sulfat- oder Phosphatkomplexen liegen ebenfalls keine thermodynamischen Daten vor [4, 5]. Elektrochemische Arbeiten zur Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) in H_2SO_4 oder sauren Phosphatlösungen lieferten zwar qualitative Hinweise auf die mögliche Existenz von schwachen Komplexen, diese konnten jedoch nicht identifiziert und schon gar nicht quantifiziert werden. Aufgrund der starken Hydrolyse kann die Bildung von Tc(IV)-Sulfatkomplexen bei pH > 3 ausgeschlossen werden.

3.2.4. Aktivitätskoeffizienten aquatischer Tc(IV)-Spezies - Abschätzung von Pitzer-Parametern

Weder für das $\text{TcO}^{2+}(\text{aq})$ -Ion noch für Tc(IV)-Hydrolyse- oder -Carbonatkomplexe existieren Daten (Aktivitätskoeffizienten, Ionenstärke-Abhängigkeiten von Gleichgewichten) aus denen Pitzer-Parameter für Tc(IV)-Spezies ermittelt werden könnten. Für verdünnte Lösungen können die Aktivitätskoeffizienten anhand der erweiterten Debye-Hückel Gleichung berechnet werden. Die Modellierung von Tc(IV)-Spezies in konzentrierten Salzlösungen erfordert jedoch einen Satz von Pitzer-Parametern für die Wechselwirkungen mit den Ionen des hexären Systems Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O (25°C). Die Wechselwirkungen zwischen hydratisierten Anionen und Kationen und den Lösungsmittelmolekülen hängen primär ab von

- Ladung des Ions, bzw. Valenztyp des Kation/Anion-Paares
- Größe und Struktur des Ions, d.h. im Falle eines Komplexions von der Natur der Liganden

Die binären Pitzer-Parameter $\beta^{(0)}$ und $\beta^{(1)}$ für die Wechselwirkungen von Tc(IV)-Spezies mit entgegengesetzt geladenen Ionen lassen sich demzufolge abschätzen anhand von Parametern für vergleichbare Spezies bzw. für analoge Kation/Anion-Paare. Die Triple-Wechselwirkungsparameter C^{ϕ}_{ij} und ψ_{ijk} kann man hingegen nicht ohne weiteres abschätzen. Sie werden gleich 0 gesetzt. Das gleiche gilt für die Mischungsparameter θ_{ij} . Letzere können im Falle von Spurenkomponenten in einem Elektrolyten MX ohnehin nicht separiert werden von den entsprechenden binären Parametern [42 - 45]. Die binären Parameter für ionische Tc(IV)-Spezies repräsentieren strenggenommen die Summen $(\beta^{(0)}_{\text{Tc(IV)}^{n+}/\text{X}} + \theta_{\text{Tc(IV)}^{n+}/\text{M}})$ bzw. $(\beta^{(0)}_{\text{Tc(IV)}^{n-}/\text{M}} + \theta_{\text{Tc(IV)}^{n-}/\text{X}})$.

Für die Tc(IV)-Hydrolysespezies, $\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n}(\text{aq})$ oder $\text{Tc}(\text{OH})_y^{4-y}(\text{aq})$, sind andere Hydrolysespezies mit Hydroxo- und/oder yl-Sauerstoffliganden am besten als Analoga geeignet. Entsprechendes gilt für die Tc(IV)-Carbonatkomplexe. Die binären Pitzer-Parameter von analogen Hydrolyse- und Carbonatspezies von Np(V) [42, 43], U(VI) [6, 44] und trivalenten Actiniden (Am, Cm) [45] sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch binäre Parameter für andere Kation/Anion-Paare des jeweiligen Valenztyps in Tabelle 3.2 aufgeführt. Pitzer-Parameter zwischen kationischen Tc(IV)-Spezies und Sulfationen können lediglich abgeschätzt werden anhand von Daten für Metallsulfate von analogem Valenztyp.

Löslichkeitsdaten in NaCl- und MgCl₂-Lösungen [17, 22] deuten darauf hin, daß der Aktivitätskoeffizient der Neutralspezies $\text{TcO}(\text{OH})_2^{\circ}(\text{aq})$ nur geringfügig von der Ionenstärke und Chloridkonzentration beeinflusst wird. Demzufolge ist der Wechselwirkungs-Parameter mit Cl⁻-Ionen etwas weniger negativ als die entsprechenden Werte für $\text{NpO}_2(\text{OH})^{\circ}(\text{aq})$ und $\text{Am}(\text{OH})_3^{\circ}(\text{aq})$. Für $\text{Tc}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^{\circ}(\text{aq})$ wird ein vergleichbarer Parameter angenommen.

Tabelle 3.2. Abschätzung binärer Pitzer-Parameter für Tc(IV)-Spezies anhand von Analoga

c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	Ref.
UO ₂ ²⁺	Cl ⁻	0.4274	1.644		- 0.0369	Pitzer [6]
Am(OH) ₂ ²⁺	Cl ⁻	0.055	1.81		0	Neck et al. [45]
M ²⁺ a)	Cl ⁻	0.31 ± 0.04	1.56 ± 0.10			Pitzer [6]
TcO ²⁺	Cl ⁻	0.3 ± 0.2	1.7 ± 0.2		0	diese Arbeit
M ²⁺ a)	SO ₄ ²⁻	0.21 ± 0.03	3.0 ± 0.3	-40 ± 7		Pitzer [6]
TcO ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.2 ± 0.1	3.0 ± 0.3	-40 ± 10	0	diese Arbeit
NpO ₂ ⁺	Cl ⁻	0.1415	0.281		0	Fanghänel et al.[42]
Am(OH) ₂ ⁺	Cl ⁻	- 0.414	0		0	Neck et al. [45]
M ⁺ b)	Cl ⁻	0.07 ± 0.04	0.20 ± 0.09			Pitzer [6]
TcO(OH) ⁺	Cl ⁻	0.1 ± 0.3	0.2 ± 0.2		0	diese Arbeit
M ⁺ b)	SO ₄ ²⁻	0.06 ± 0.04	1.0 ± 0.2			Pitzer [6]
TcO(OH) ⁺	SO ₄ ²⁻	0.1 ± 0.1	1.0 ± 0.2		0	diese Arbeit
Na ⁺	NpO ₂ (OH) ₂ ⁻	0.0	0.0		0	Fanghänel et al.[42]
Na ⁺	TcO ₄ ⁻	0.01111	0.1595		0.00236	Könnecke et al.[9]
K ⁺	TcO ₄ ⁻	- 0.0578	0.006		0	Neck et al. [10]
Na ⁺ , K ⁺	TcO(OH) ₃ ⁻	0.0 ± 0.1	0.1 ± 0.1		0	diese Arbeit
Na ⁺	NpO ₂ (CO ₃) ⁻	0.10	0.34		0	Fanghänel et al.[42]
K ⁺	NpO ₂ (CO ₃) ⁻	0.10	0.34		0	Novak et al [43]
Na ⁺	An(CO ₃) ₂ ⁻	- 0.24	0.224		0.0284	Neck et al. [45]
Na ⁺ , K ⁺	Tc(OH) ₃ (CO ₃) ⁻	0.0 ± 0.2	0.3 ± 0.1		0	diese Arbeit
Mg ²⁺	TcO ₄ ⁻	0.3138	1.840		0.0114	Neck et al. [10]
Ca ²⁺	TcO ₄ ⁻	0.2964	1.661		0	Neck et al. [10]
Mg ²⁺ , Ca ²⁺	TcO(OH) ₃ ⁻	0.3 ± 0.2	1.7 ± 0.2		0	diese Arbeit
Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Tc(OH) ₃ (CO ₃) ⁻	0.3 ± 0.2	1.7 ± 0.2		0	diese Arbeit
n		λ_{n/Na^+}	λ_{n/Cl^-}	λ_{n/ClO_4^-}		
NpO ₂ OH ^o		0	- 0.2	0		Fanghänel et al.[42]
Am(OH) ₃ ^o		- 0.2	- 0.2			Neck et al. [45]
UO ₂ (CO ₃) ^o		0.05		0.05		Pashalidis et al.[44]
TcO(OH) ₂ ^o		0	- 0.05 ± 0.05 ^{c)}			diese Arbeit
Tc(OH) ₂ (CO ₃) ^o		0	- 0.05 ± 0.05			diese Arbeit

a) M²⁺ = Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺

b) M⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺,

c) abgeschätzt aus der Löslichkeit von TcO₂·xH₂O bei pH = 6 - 10 in 0.05 - 2.6 M NaCl [22] und in konzentrierten NaCl- und MgCl₂-Laugen [17]

Die einfach negativen Komplexe $\text{TcO}(\text{OH})_3^-(\text{aq})$ und $\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-(\text{aq})$ lassen sich vergleichen mit $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-(\text{aq})$ bzw. $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)^-(\text{aq})$. Für die Wechselwirkung mit Mg^{2+} oder Ca^{2+} sind keine analogen Pitzer-Parameter bekannt. Betrachtet man primär die Ladung, so können die binären Parameter für $\text{TcO}(\text{OH})_3^-(\text{aq})$ und $\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-(\text{aq})$ auch mit den Parametern für TcO_4^- approximiert werden. Das Perthechnation ist von der Größe her vergleichbar mit Tc(IV)-Hydrolysespezies. Da zahlreiche Magnesiumsalze des Valenztyps 1:2, sowohl mit monoatomigen als auch mit komplexen Anionen (s. Ref. [6]), ähnliche $\beta^{(0)}$ und $\beta^{(1)}$ Werte aufweisen wie $\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}_4^-$, sollten diese Parameter auch für $\text{Mg}^{2+}/\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ und $\text{Mg}^{2+}/\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$ sinnvolle Abschätzungen darstellen.

In natürlichen MgCl_2 -haltigen Lösungen sind die Konzentrationen von OH^- und CO_3^{2-} aufgrund der Schwerlöslichkeit von Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und Magnesit $\text{MgCO}_3(\text{s})$ auf niedrige Werte beschränkt. Mit dem Parametersatz von Harvie et al. [8] (Appendix 3) berechnet man für MgCl_2 -Molalitäten im Bereich 0.1 - 5 m folgende Maximalkonzentrationen für OH^- und CO_3^{2-} :

$$m_{\text{OH}^-} \leq 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ bis } 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/kg H}_2\text{O} \quad [46]$$

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} \leq 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ bis } 4.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/kg H}_2\text{O} \quad [46]$$

Aus diesem Grund spielen die Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ und $\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$ keine Rolle in MgCl_2 -haltigen Salzlauge. Ähnliches gilt für Calcit-gesättigte Lösungen. Die Pitzer-Parameter für diese Spezies dürfen jedoch nicht gleich 0 gesetzt werden, da dies zu völlig unrealistischen Aktivitätskoeffizienten und fehlerhaften Modellrechnungen führen kann. Ähnliche Artefakte (die Bildung der Komplexe $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ und $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ in Mg-Laugen) wurden z.B. bei der Modellierung von Np(V) dadurch vermieden, daß für die Parameter zwischen Mg^{2+} und den Np(V)-Carbonatkomplexen vergleichbare Parameter benutzt werden wie für die Wechselwirkung mit Na^+ und K^+ [43]. Zur Berechnung der mittleren Aktivitätskoeffizienten von anionischen Tc(IV)-Spezies und Na^+ oder K^+ bzw. Mg^{2+} oder Ca^{2+} können in erster Näherung jeweils die gleichen Pitzer-Parameter verwendet werden.

Die anhand der beschriebenen Kriterien abgeschätzten Parameter für Tc(IV)-Spezies sind in Tabelle 3.2. kursiv eingetragen. Der komplette Satz von Pitzer-Parametern für Tc(IV)-Spezies im System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O (25°C) ist in Appendix 5 zusammengefaßt. Aufgrund der getroffenen Vereinfachungen, insbesondere der Vernachlässigung der Parameter C^{ϕ}_{ij} und ψ_{ijk} , wird die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten mit zunehmender Ionenstärke immer unsicherer. In konzentrierten Salzlauge, z.B. in gesättigter NaCl oder Q-Lauge, muß mit einem Fehler von ± 0.5 bis 1.0 logarithmischen Einheiten gerechnet werden.

3.3. Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

3.3.1. Löslichkeit in carbonatfreier Lösung

Abbildung 3.1 zeigt die von Meyer et al. [22] sowie Eriksen et al. [27, 28] bestimmte pH-abhängige Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in carbonatfreier Lösung. Mit Ausnahme der Daten in 1 M HCl [22] wurden sie in verdünnter HCl-NaCl bzw. NaOH bei Ionenstärken $I \leq 0.1 \text{ mol/L}$ ermittelt. Die Streuung der Ergebnisse wurde z.T. darauf zurückgeführt, daß das eingesetzte $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ auf unterschiedliche Art und Weise hergestellt wurde, zum einen durch chemische Reduktion mit Hydrazin zum anderen durch elektrolytische Abscheidung aus sauren oder alkalischen Tc(VII)-Lösungen. Dadurch können Festphasen mit unterschiedlichem Hydratwassergehalt oder Kristallinitätsgrad entstehen.

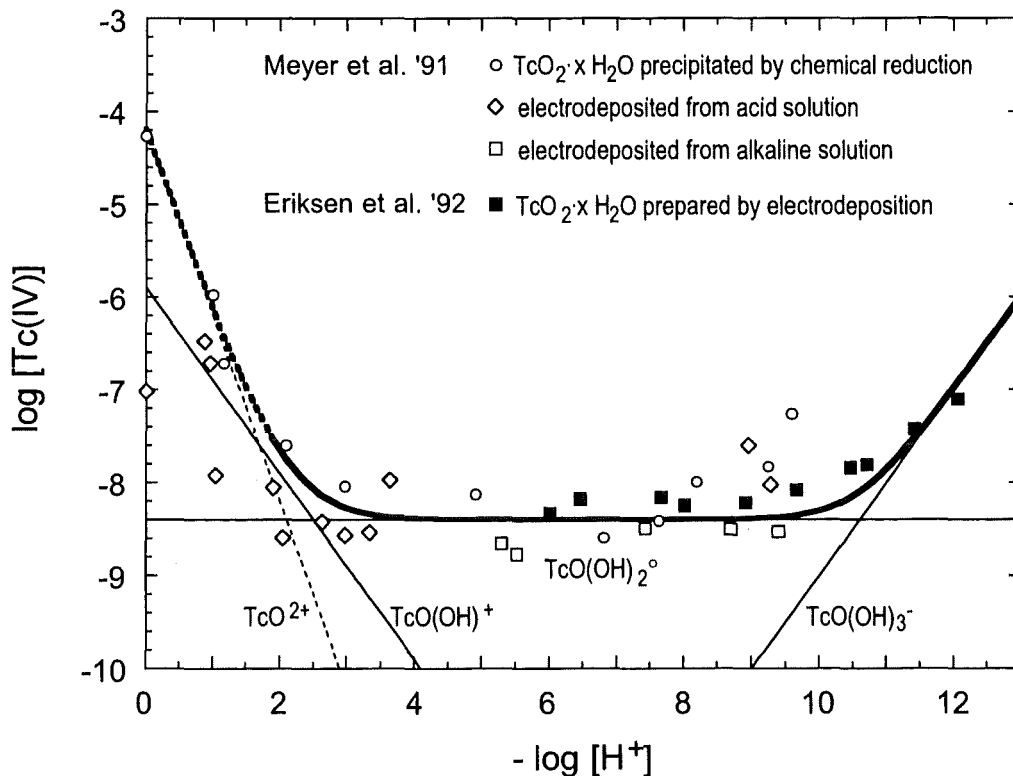


Abb. 3.1. Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ als Funktion der H^+ -Konzentration in carbonatfreier Lösung bei 25°C ; exp. Daten in 1 M HCl und bei $I \leq 0.1 \text{ M}$ aus Refs. [22, 27, 28] sowie mit den thermodynamischen Konstanten der NEA-TDB [5] berechnete Werte.
 — Konzentrationslinien der aquatischen Tc(IV)-Spezies
 - - - oberer Grenzwert für $\text{TcO}^{2+}(\text{aq})$

Meyer et al. [22] publizierten darüber hinaus Löslichkeitsdaten im Bereich $\text{pH} = 6.9 - 9.3$ in $0.05 - 2.6 \text{ M NaCl}$. Diese weisen unabhängig von pH und NaCl -Konzentration eine mittlere Tc(IV) -Konzentration von $10^{-(8.55 \pm 0.3)}$ mol/L auf.

Nguyen-Trung et al. [47] berichteten Löslichkeitsexperimente für $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O(s)}$, hergestellt aus einer NH_4TcO_4 -Lösung durch Reduktion mit Hydrazin, bei $I = 0.1 \text{ mol/L}$ (HCl , NaCl , NaOH). Experimentelle Daten sind nicht explizit angegeben. Die halb-quantitativen Angaben zur ermittelten Löslichkeit und Speziation:

- $\text{pH} = 1 - 3$: Abnahme der Tc(IV) -Konzentration von $10^{-6.0}$ zu $10^{-8.0}$ mol/L mit Steigung -1 ,
dominierende aquatische Spezies: Tc(OH)_3^+
- $\text{pH} = 3 - 10$: konstante Tc(IV) -Konzentration von $10^{-8.0}$ mol/L
dominierende aquatische Spezies: Tc(OH)_4°
- $\text{pH} = 10 - 13$: Zunahme der Tc(IV) -Konzentration von $10^{-8.0}$ zu $10^{-5.0}$ mol/L mit Steigung $+1$,
dominierende aquatische Spezies: Tc(OH)_5^-

stimmen in erster Näherung überein mit den Daten in Abbildung 3.1. In alkalischen Zementwässern mit $\text{pH} = 8 - 13$ [48] sowie in gesättigter Ca(OH)_2 -Lösung mit $\text{pH} = 12.5$ [49] wurden Tc(IV) -Löslichkeiten von $10^{-8.0} - 10^{-6.7}$ mol/L gemessen.

3.3.2. Löslichkeit in Carbonatlösung

Eriksen et al. [27, 28] bestimmten die Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O(s)}$ in verdünnten Lösungen ($I < 0.01 \text{ M}$) unter verschiedenen CO_2/N_2 -Atmosphären ($\text{pCO}_2 = 0.1, 0.3, 0.5$ und 1 bar) im Bereich $\text{pH} = 6.2 - 8.6$. Dabei wurde mit zunehmendem CO_2 -Partialdruck eine systematische Löslichkeitserhöhung beobachtet gegenüber den Werten in CO_2 -freier Lösung (Abbildung 3.2). Sie wurde quantitativ beschrieben mit der Bildung der gemischten Hydroxocarbonat-Komplexe $\text{Tc(OH)}_2(\text{CO}_3)^\circ(\text{aq})$ und $\text{Tc(OH)}_3(\text{CO}_3)^-(\text{aq})$.

Meyer et al. [22] beobachteten keine signifikante Erhöhung der Löslichkeit in $0.01 \text{ M Na(HCO}_3/\text{CO}_3)$ bei $\text{pH} 9.54$ und 9.70 ($\log [\text{Tc(IV)}] = -7.75$) sowie in einem Basalt-Grundwasser ($I \approx 0.015 \text{ M}$, $[\text{HCO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) bei $\text{pH} = 9.29, 9.32$ und 9.43 ($\log [\text{Tc(IV)}] = -8.13 \pm 0.36$). Unter diesen Bedingungen (entsprechend CO_2 -Partialdrucken $< 10^{-3.5} \text{ bar}$) ist jedoch auch nicht mit einer merklichen Löslichkeitserhöhung aufgrund von Carbonatspezies zu rechnen (vgl. Abb. 3.2., gestrichelte Kurve bei $\text{pH} < 10$).

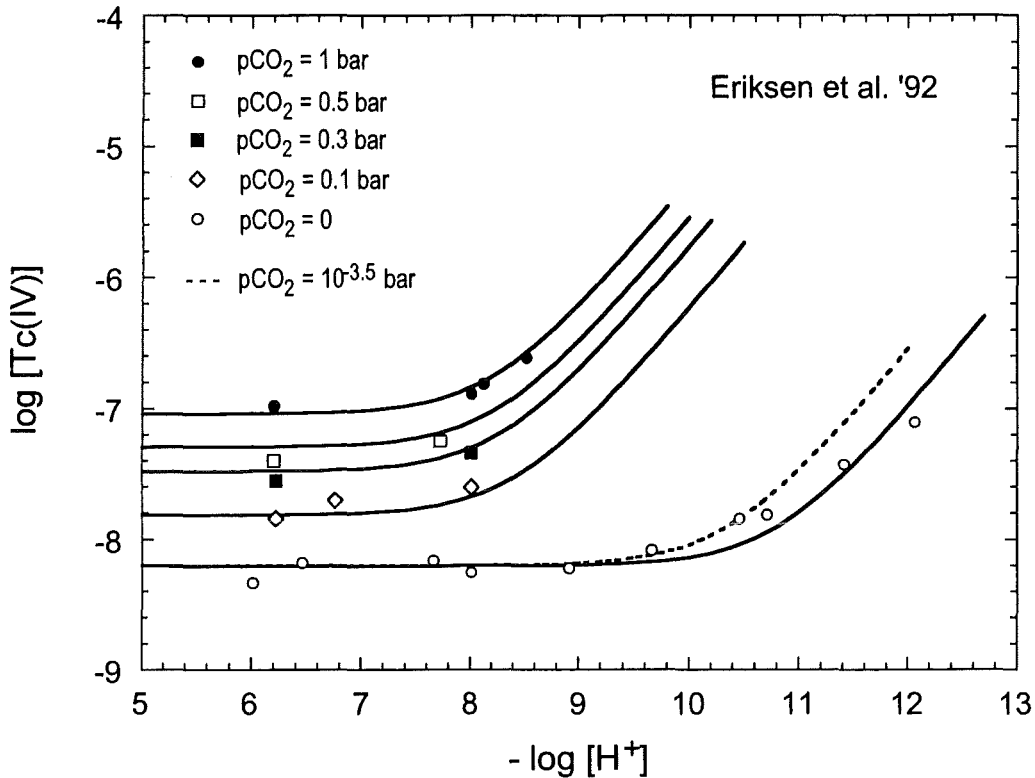


Abb. 3.2. Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in verdünnten Carbonatlösungen ($I \leq 0.01 \text{ mol/L}$) als Funktion der H^+ -Konzentration und des CO_2 -Partialdruckes (Eriksen et al. [27, 28]); — und - - - berechnet mit den Konstanten von Eriksen et al. [27] (Tab. 3.3))

3.3.3. Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten

Die Quantifizierung der Hydrolyse im Bereich $\text{pH} < 1.5$ ist mit einer großen Unsicherheit behaftet (s. Kap. 3.2.1). Die experimentellen Löslichkeitsdaten weisen speziell im sauren Bereich eine große Streuung auf und können - ähnlich wie bei den tetravalenten Aktiniden - stark von der Bildung metastabiler $\text{Tc}(\text{IV})$ -Kolloide beeinflusst werden. Aus diesen Gründen läßt sich aus den vorhandenen experimentellen Daten kein zuverlässiger Wert für das Löslichkeitsprodukt für $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ berechnen, weder entsprechend der Definition

$$K'_{\text{sp}} = [\text{TcO}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (3.6)$$

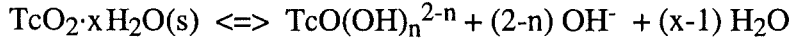
noch analog der Definition bei tetravalenten Actiniden, mit

$$K'_{\text{sp}} = [\text{Tc}^{4+}][\text{OH}^-]^4 \quad (3.7)$$

Kapitel 6.2 (Anhang) enthält eine theoretische Abschätzung des nach Gl.(3.8) definierten Löslichkeitsproduktes $\log K^{\circ}_{\text{sp}}$ und der Hydrolysekonstanten $\log \beta^{\circ}_{1n0}$ für das $\text{Tc}^{4+}(\text{aq})$ -Ion,

die Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ wird jedoch am zweckmäßigsten beschrieben anhand der folgenden Gleichgewichtsreaktionen und thermodynamischen Konstanten:

1.) Auflösung von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ unter Bildung von Hydrolysespezies $\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n} = (1n)$



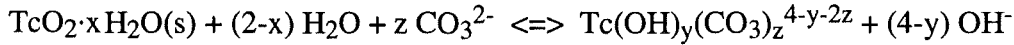
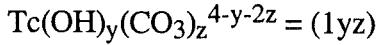
mit

$$K'_{s(1n)} = [\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n}][\text{OH}^-]^{(2-n)} \quad (3.8)$$

und

$$K^\circ_{s(1n)} = K'_{s(1n)} \gamma_{\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n}} (\gamma_{\text{OH}^-})^{(2-n)} (a_w)^{(x-1)} \quad (3.9)$$

2.) Auflösung von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ unter Bildung von Hydroxocarbonat-Komplexen



mit

$$K'_{s(1yz)} = [\text{Tc}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}][\text{OH}^-]^{(4-y)} / [\text{CO}_3^{2-}]^z \quad (3.10)$$

und

$$K^\circ_{s(1yz)} = K'_{s(1yz)} \gamma_{\text{Tc}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}} (\gamma_{\text{OH}^-})^{(4-y)} / (\gamma_{\text{CO}_3^{2-}})^z (a_w)^{(2-x)} \quad (3.11)$$

Unter Verwendung dieser (für tetravalente Actiniden üblichen) Nomenklatur entsprechen die Gleichgewichtskonstanten $K_{s(1n)}$ für reine Hydrolysespezies $(1n) = \text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n}$ den Werten $K_{s(1y0)}$ für die entsprechenden Spezies $(1y0) = \text{Tc}(\text{OH})_y^{4-y}$ mit $y = n + 2$.

$$K_{s(1n)} = K_{s(1y0)} \text{ für } y = n + 2 \quad (3.12)$$

Aus den experimentellen Daten von Meyer et al. [22] und Eriksen et al. [27, 28] im Bereich $\text{pH} = 3 - 9$ erhält man einen durch die pH-unabhängige Gleichgewichtskonzentration von $\text{TcO}(\text{OH})_2^\circ(\text{aq})$ gegebenen mittleren Wert von $\log K^\circ_{s(12)} = -8.4 \pm 0.5$ [5]. Durch Kombination mit den in Kap.3.2.1 und 3.2.2 diskutierten, von Rard et al. [5] selektierten Gleichgewichtskonstanten $\log * \beta^\circ_n$ für die Tc(IV)-Hydrolysespezies bzw. $\log * \beta^\circ_{(1yz)}$ für die Hydroxocarbonatkomplexe erhält man die in Tabelle 3.2 zusammengefaßten Konstanten. Für die Berechnung der Konzentrationen von $\text{TcO}(\text{OH})_3^-(\text{aq})$, $\text{Tc}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^\circ(\text{aq})$ und $\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-(\text{aq})$ im Gleichgewicht mit $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, empfiehlt es sich jedoch, die von Eriksen et al. [27] angegebenen Konstanten zu benutzen. Letztendlich beruhen die Gleichgewichtskonstanten für diese Spezies einzig auf den experimentellen Daten von Eriksen et al. [27, 28] - umgekehrt sollten diese auch exakt wiedergegeben werden. Entsprechend der Empfehlung von Rard et al. [5] werden jedoch größere Fehlergrenzen angenommen (s. Appendix 1).

Tabelle 3.3. Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten für die Bildung aquatischer Tc(IV)-Spezies bei der Auflösung von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

Spezies	Konstante	Rard et al. [5]	Eriksen et al. [27]
$\text{TcO}^{2+}(\text{aq})$	$\log K'_{s(10)} = \log K^\circ_{s(120)}$	$\leq - 32.4$	
$\text{TcO}(\text{OH})^+(\text{aq})$	$\log K'_{s(11)} = \log K^\circ_{s(130)}$	$- 19.9 \pm 0.6$	
$\text{TcO}(\text{OH})_2^\circ(\text{aq})$	$\log K'_{s(12)} = \log K^\circ_{s(140)}$	$- 8.4 \pm 0.5$	$- 8.17 \pm 0.05$
$\text{TcO}(\text{OH})_3^-(\text{aq})$	$\log K'_{s(13)} = \log K^\circ_{s(150)}$	$- 5.3 \pm 0.5$	$- 5.06 \pm 0.24$
$\text{Tc}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^\circ(\text{aq})$	$\log K'_{s(121)}$	$- 17.1 \pm 0.3$	$- 16.93 \pm 0.08$
$\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-(\text{aq})$	$\log K'_{s(131)}$	$- 11.4 \pm 0.6$	$- 11.19 \pm 0.07$

Die Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, d.h. die Tc(IV)-Gesamtkonzentration, gegeben durch die Summe der Hydrolysespezies und der gemischten Hydroxocarbonat-Komplexe:

$$[\text{Tc(IV)}]_{\text{tot}} = \sum [\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n}] + \sum [\text{Tc}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}] \quad (3.13)$$

und die Gleichgewichtskonzentrationen der Tc(IV)-Spezies lassen sich mit einer Hydratwasserzahl von $x = 1.6$ [5] wie folgt berechnen:

$$\log [\text{TcO}^{2+}] = \log K'_{s(10)} - 2 \log [\text{OH}^-] \quad (3.14)$$

$$\text{mit } \log K'_{s(10)} \leq - 32.4 - \log \gamma_{\text{TcO}^{2+}} - 2 \log \gamma_{\text{OH}^-} - 0.6 \log a_w$$

$$\log [\text{TcO}(\text{OH})^+] = \log K'_{s(11)} - \log [\text{OH}^-] \quad (3.15)$$

$$\text{mit } \log K'_{s(11)} = (- 19.9 \pm 0.6) - \log \gamma_{\text{TcO}(\text{OH})^+} - \log \gamma_{\text{OH}^-} - 0.6 \log a_w$$

$$\log [\text{TcO}(\text{OH})_2^\circ] = \log K'_{s(12)} \quad (3.16)$$

$$\text{mit } \log K'_{s(12)} = (- 8.4 \pm 0.5) - \log \gamma_{\text{TcO}(\text{OH})_2^\circ} - 0.6 \log a_w$$

$$\log [\text{TcO}(\text{OH})_3^-] = \log K'_{s(13)} + \log [\text{OH}^-] \quad (3.17)$$

$$\text{mit } \log K'_{s(13)} = (- 5.1 \pm 0.5) - \log \gamma_{\text{TcO}(\text{OH})_3^-} + \log \gamma_{\text{OH}^-} - 0.6 \log a_w$$

$$\log [\text{Tc}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^\circ] = \log K'_{s(121)} - 2 \log [\text{OH}^-] + \log [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3.18)$$

$$\text{mit } \log K'_{s(121)} = (- 16.9 \pm 0.3) - \log \gamma_{\text{Tc}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^\circ} - 2 \log \gamma_{\text{OH}^-} + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + 0.4 \log a_w$$

$$\log [\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-] = \log K'_{s(131)} - \log [\text{OH}^-] + \log [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3.19)$$

$$\text{mit } \log K'_{s(131)} = (- 11.2 \pm 0.6) - \log \gamma_{\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-} - \log \gamma_{\text{OH}^-} + \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + 0.4 \log a_w$$

Abbildung 3.3 zeigt die Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, berechnet anhand der Gln. 3.13 - 3.19 als Funktion der H^+ -Konzentration in 0.1 und 6.0 m NaCl. Die durchgezogenen Linien beschreiben die Löslichkeit in carbonatfreier Lösung, die gestrichelten Linien die Löslichkeit bei einem CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck von 0.01 bar. Die Aktivitätskoeffizienten der Tc(IV)-Spezies basieren auf den in Kapitel 3.2.4 abgeschätzten Pitzer-Parametern. Entsprechend der Wechselwirkungs-Parameter der Neutralspezies $\text{TcO}(\text{OH})_2^\circ(\text{aq})$ und $\text{Tc}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^\circ(\text{aq})$ mit Cl^- ($\lambda = -0.05 \pm 0.05$) ist für konzentrierte NaCl- und MgCl_2 -Laugen im Bereich $\text{pH} = 3 - 9$ eine um 0.3 - 0.5 logarithmische Einheiten erhöhte Löslichkeit zu erwarten gegenüber verdünnten Lösungen. Entsprechende Werte ($\log [\text{Tc}(\text{IV})] = -8.0 \pm 0.3$) wurden von Kunze et al. [17] auch gefunden. Meyer et al [22] beobachteten keine signifikante Abhängigkeit der Löslichkeit im Bereich $\text{pH} = 6.9 - 9.3$ in 0.05 - 2.6 M NaCl. Der erwartete Ionenstärke-Einfluß liegt innerhalb der Streubreite ihrer experimentellen Daten ($\log [\text{Tc}(\text{IV})] = -8.55 \pm 0.3$). In Magnesium-haltigen oder Calcit-gesättigten Lösungen sind die Konzentrationen von OH^- und CO_3^{2-} auf relativ niedrige Werte begrenzt. Die Bildung der anionischen Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ und $\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$ ist demzufolge nicht zu erwarten.

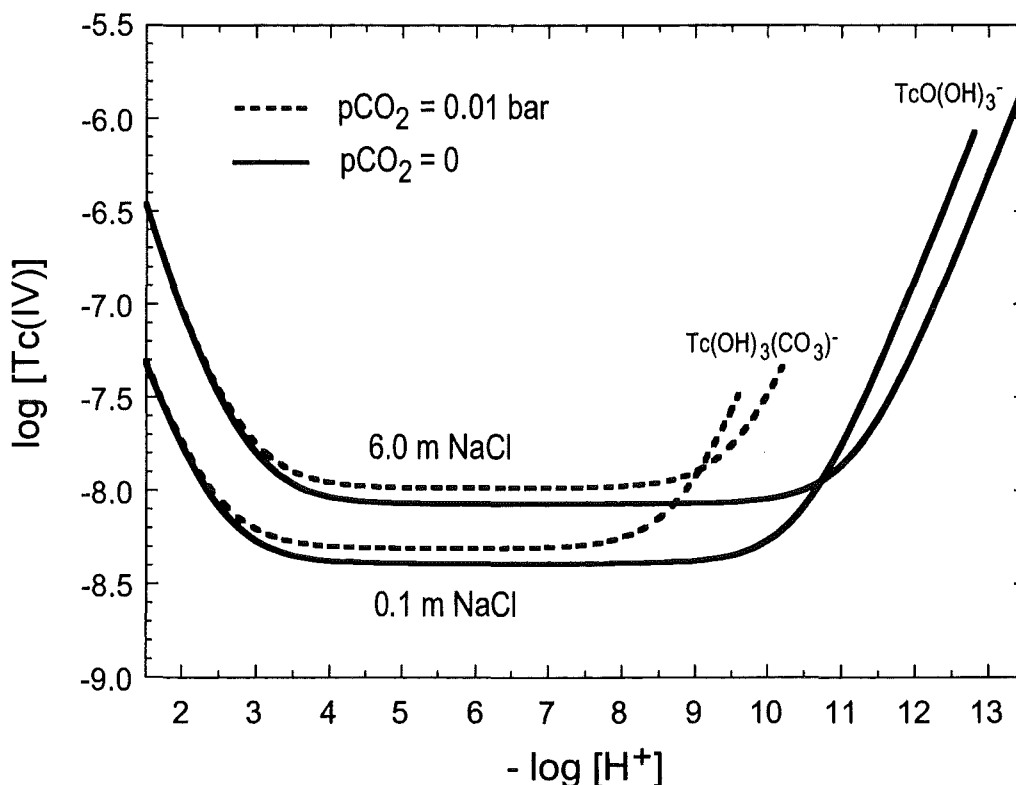
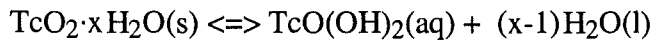


Abb. 3.3. Vergleich der Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in 0.1 und 6 m NaCl bei 25°C.

Die Berechnungen (— carbonatfreie Lösung; - - - $\text{pCO}_2 = 0.01$ bar) basieren auf den thermodynamischen Konstanten aus Appendix 1 und den Pitzer-Parametern in Appendix 5.

Anmerkung zur Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit

Zur Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Tc(IV), insbesondere für das in natürlichen aquatischen Systemen in der Regel maßgebliche Gleichgewicht



existieren keine experimentellen Daten. Aus diesem Grund beschränkt sich der vorliegende Bericht auf die thermodynamische Modellierung bei 25°C.

Puigdomenech und Bruno [50] publizierten einen kompletten Satz von thermochemischen Daten ($\Delta_f G^\circ$, S° , C_p°) für Tc-Festphasen und aquatische Spezies in den Oxidationsstufen Tc(II) - Tc(VII) zur Vorhersage von Löslichkeiten bis 300°C. Bei 25°C sind zwar nur Tc(IV) und Tc(VII) von Bedeutung, bei hohen Temperaturen könnten sich jedoch die Gleichgewichte theoretisch so stark verschieben, daß auch andere Spezies, (z.B. Chlorospezies von Tc(IV) und Tc(V)) eventuell eine Bedeutung erlangen könnten. Aus diesem Grund wurden auch Spezies in den Oxidationsstufen Tc(III), Tc(V) und Tc(VI) in die Datenbasis miteinbezogen. Die $\Delta_f G^\circ$ -Werte für Tc(III)-, Tc(V)- und Tc(VI)-Spezies sowie für Tc(IV)-Chlorospezies basieren jedoch allesamt auf Abschätzungen. Das gleiche gilt für die S° - und C_p° -Werte sämtlicher aquatischen Tc-Spezies. Die daraus abgeleitete Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten wurde bisher in keinsten Weise experimentell bestätigt. Die Abschätzung, daß z.B. die Gleichgewichtskonstante $K_{s(131)}$, und damit die Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ bei höheren pH-Werten und Carbonatkonzentrationen um ca. 3 Größenordnungen ansteigt bei einer Temperaturerhöhung von 25 auf 100°C [50], widerspricht sämtlichen Erfahrungswerten bezüglich der Temperaturabhängigkeit von Löslichkeiten. Darüber hinaus sind die Aktivitätskoeffizienten aquatischer Tc-Spezies bei hohen Temperaturen nicht ohne weiteres abschätzbar, schon gar nicht in konzentrierten Salzlösungen.

3.4. Löslichkeit von $\text{TcO}_2(\text{cr})$

Entsprechend den $\Delta_f G^\circ$ -Werten für $\text{TcO}_2(\text{cr})$, $\text{TcO}_2 \cdot 1.6 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (s. Appendix 1) ist für das wasserfreie, kristalline Tc(IV)dioxid eine etwa vier Größenordnungen niedrigere Löslichkeit zu erwarten als für $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$:

$$\begin{aligned} & \log K_{\text{sp}}^\circ (\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})) - \log K_{\text{sp}}^\circ (\text{TcO}_2(\text{cr})) & (3.20) \\ & = \{ \Delta_f G^\circ (\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})) - \Delta_f G^\circ (\text{TcO}_2(\text{cr})) - 1.6 \Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \} / RT \ln 10 \\ & = 4.0 \pm 2.5 \end{aligned}$$

Diese Erwartung konnte experimentell jedoch nicht verifiziert werden. Nguyen-Trung et al. [47] berichteten Löslichkeitsexperimente für $\text{TcO}_2(\text{cr})$, hergestellt durch thermische Dehydrierung von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, die in den Bereichen $\text{pH} = 1 - 3$ und $10 - 13$ jeweils ungefähr zwei Größenordnungen niedriger sind als die entsprechenden Daten für $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Die im Bereich $\text{pH} = 3 - 10$ beobachtete konstante Tc(IV)-Konzentration von $10^{-8.5} \text{ mol/L}$ entspricht in etwa der Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Vikis et al. [51] beobachteten im sauren Bereich ebenfalls eine niedrigere Löslichkeit von $\text{TcO}_2(\text{cr})$ im Vergleich zu $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, während im neutralen bis alkalischen Bereich die Löslichkeit von $\text{TcO}_2(\text{cr})$ ($\sim 10^{-8} \text{ mol/L}$) sogar oberhalb derjenigen von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ($\sim 10^{-9} \text{ mol/L}$) lag.

Ähnliche Beobachtungen wurden für Th(IV) berichtet [52]. Im sauren Bereich wurden mit $\text{ThO}_2(\text{cr})$ niedrigere Löslichkeiten erhalten als mit amorphem $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{s})$ bzw. $\text{ThO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Im Bereich $\text{pH} > 5$ sind die mit $\text{ThO}_2(\text{cr})$ ermittelten Löslichkeitsdaten hingegen vergleichbar mit der Löslichkeit des amorphen Bodenkörpers. Dies deutet darauf hin, daß sich auf der Oberfläche des kristallinen Bodenkörpers $\text{MO}_2(\text{cr})$ amorphes $\text{MO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ bildet, das mit der neutralen Lösungsspezies $\text{M}(\text{OH})_4^\circ(\text{aq})$ im Gleichgewicht steht.

4. Das Redoxgleichgewicht zwischen TcO_4^- (aq) und $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (s)

Aquatische Systeme mit Eisen(II)-haltigen Mineralien oder Sedimenten [2, 3, 53, 54] oder die Anwesenheit von korrodierendem Eisen (z.B. Behältermaterialien bei der direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente) [17] stellen eine Rückhalte-Barriere für Technetium dar. Das mobile Pertechneat-Anion wird reduziert zu schwerlöslichem $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (s), das an der Grenzfläche fest/flüssig sorbiert bleibt. Die Frage, ob Tc(VII) oder Tc(IV) die thermodynamisch stabile Oxidationsstufe in Lösung ist, hängt vom Redoxpotential (Eh-Wert) der Lösung ab:

$$E_h = p_e (RT \ln 10) / F \quad (4.1)$$

mit $p_e = -\log(e^-)$ und $(RT \ln 10)/F = 0.05915 \text{ V}$ bei 25°C .

Die Einstellung des Redoxgleichgewichtes zwischen TcO_4^- (aq) und aquatischen Tc(IV)-Spezies ist kinetisch gehemmt, da es die Abspaltung von Sauerstoffatomen vom Pertechneatation erfordert. Das reversible Redoxgleichgewicht zwischen TcO_4^- (aq) und $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (s), bzw. das Redoxpotential

$$E_{\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{3F} \ln \{ [\text{TcO}_4^-] \gamma_{\text{TcO}_4^-} ([\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+})^4 (a_w)^{(x-2)} \} \quad (4.2)$$

wurde hingegen von zahlreichen Autoren experimentell untersucht [23, 55 - 58]. Hierfür wurde $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (s) durch Reduktion auf einer Edelmetall-Elektrode, zumeist einer Pt-Elektrode, abgeschieden. Die angegebenen Standardpotentiale $E^\circ_{\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}}$ bei 25°C schwanken zwischen 0.71 und 0.78 V. Sie wurden in Refs [5, 23] ausführlich diskutiert. Der von Rard et al. [5] selektierte Wert:

$$E^\circ_{\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}} = 0.746 \pm 0.012 \text{ V}$$

stimmt gut überein mit den Ergebnissen von von Meyer und Arnold ($0.747 \pm 0.004 \text{ V}$ [23]). Dies entspricht einer Gleichgewichtskonstanten von $\log K^\circ = 37.8 \pm 0.6$ für die Reaktion



Mit den Gleichgewichtskonstanten zwischen $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (s) und TcO_4^- (aq) sowie zwischen $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (s) und den aquatischen Tc(IV)-Spezies (Appendix 1), sind auch sämtliche Gleichgewichtskonstanten (bzw. experimentell nicht zugänglichen Redoxpotentiale) zwischen TcO_4^- (aq) und den aquatischen Tc(IV)-Spezies gegeben. Die Pitzer-Parameter für die involvierten Spezies (Appendices 2 - 5) ermöglichen darüber hinaus auch die Berechnung der

Redoxpotentiale in konzentrierten Salzlösungen. Abbildung 4.1 zeigt die Stabilitätsbereiche von TcO_4^- (aq) und $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (s) in Abhängigkeit von pH- und Eh-Wert für eine verdünnte Lösung mit einer Technetium-Gesamtkonzentration von 10^{-5} mol/L (dicke gestrichelte Linie).

Kunze et al. [17] untersuchten die immobilisierende Wirkung der Matrixkomponenten bei direkter Endlagerung abgebrannter Brennelemente (Eisen, Zircaloy-4, UO_2) sowie bei der Endlagerung von verglastem HAW (Cogema-Glas R7T7, Edelstahl, UO_2). Die jeweils gemessenen Technetium-Konzentrationen, pH und Eh-Werte standen dabei in Einklang mit Abb. 4.1. Lediglich bei Anwesenheit von korrodierendem Eisen in den konzentrierten Salzlösungen (nicht aber in reinem Wasser) wurde, entsprechend der Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (s), eine Erniedrigung der Tc-Konzentration auf Werte ca. 10^{-8} mol/L beobachtet.

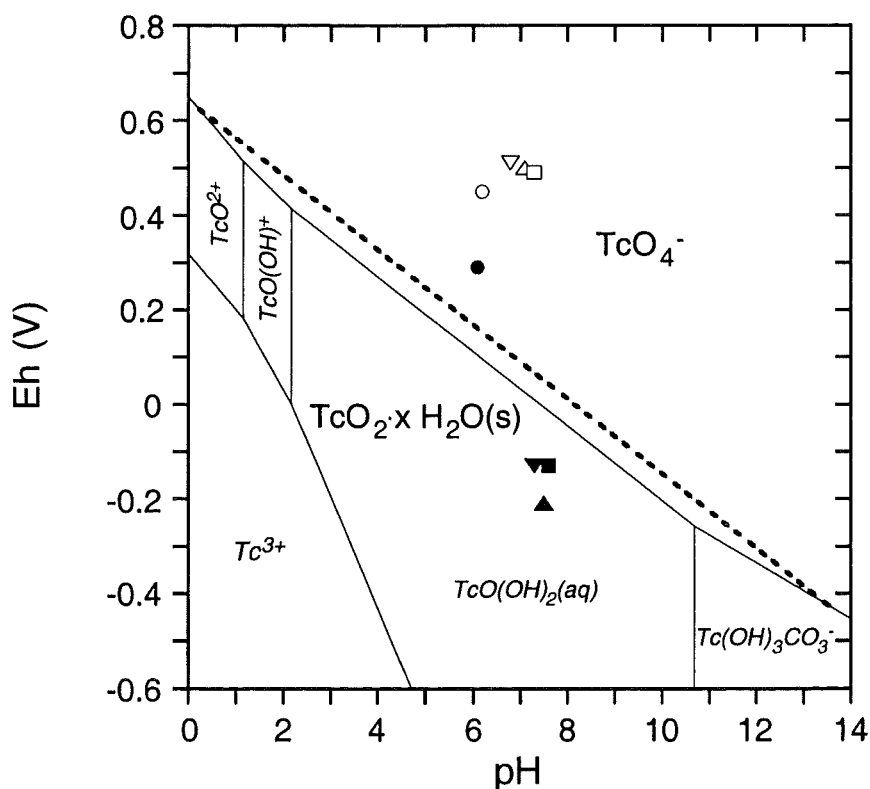


Abb. 4.1. Eh-pH Diagramm für Technetium bei 25°C (aus Ref. [17], berechnet mit thermodynamischen Konstanten aus Refs.[4, 22, 23, 27]).

- - - Stabilitätslinie zwischen TcO_4^- (aq) und $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (s) bei $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-5}$ mol/L.
- Stabilitätslinien zwischen aquatischen Tc-Spezies bei unendlicher Verdünnung ($[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-10}$ mol/L) und $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ atm.

Experimentelle Daten von Kunze et al. [17]: Eh-pH Werte in Lösungen versetzt mit festem Fe-Pulver, Zircaloy-4 und UO_2 (gefüllte Symbole) bzw. Edelstahl, UO_2 und HAW-Glassimulat (offene Symbole); Kreise: reines Wasser, Dreiecke: MgCl_2 -Lauge (Brine 1 und 2, Tab. 2.1), Quadrate: NaCl -Lauge (Brine 3, Tab. 2.1).

5. Literaturverzeichnis

1. Lieser, K.H., Bauscher, Ch., Nakashima, T.,
Dissolution of TcO_2 in Aqueous Solutions under Various Conditions;
Radiochim. Acta **42**, 191 (1987)
2. Lieser, K.H., Bauscher, Ch.,
Technetium in the Hydrosphere and in the Geosphere, I. Chemistry of Technetium
and Iron in Natural Waters and Influence of the Redox Potential on the Sorption of
Technetium;
Radiochim. Acta **42**, 205 (1987)
3. Lieser, K.H., Bauscher, Ch.,
Technetium in the Hydrosphere and in the Geosphere, II. Influence of pH, of
Complexing Agents and of Some Minerals on the Sorption of Technetium;
Radiochim. Acta **44/45**, 125 (1988)
4. Rard, J.A.,
Critical Review of the Chemistry and Thermodynamics of Technetium and Some of its
Inorganic Compounds and Aqueous Species;
Report UCRL-53440, Lawrence Livermore National Laboratory, California, 1983
5. Rard, J.A., Rand, M.H., Anderegg, G., Wanner, H. (OECD, NEA-TDB)
Chemical Thermodynamics of Technetium (Eds. M.C.A. Sandino, E. Östhols);
Draft (Oktober 1998), im Druck
6. Pitzer, K. S.,
Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Chap.3,
CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991
7. 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)
8. 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)
9. Könnecke, Th., Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J.I.,
Activity Coefficients and Pitzer Parameters in the Systems Na⁺/Cs⁺/Cl⁻/TcO₄⁻ or ClO₄⁻/
H₂O at 25°C;
J. Solution Chem. **26**, 561 (1997)

10. Neck, V., Könnecke, Th., Fanghänel, Th., Kim, J.I.,
Pitzer Parameters for the Pertechnetate Ion in the System
 $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{TcO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$ at 25°C;
J. Solution Chem., **27**, 107 (1998)
11. Neck, V., Könnecke, Th., Fanghänel, Th., Kim, J.I.,
Activity Coefficients and Pitzer Parameters for the Fission Product Ions Cs^+ and TcO_4^- in
the System $\text{Cs}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{TcO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$ at 25°C;
Radiochim. Acta **83**, 75 (1998)
12. Boyd, G. E.,
Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous NaTcO_4 and NaReO_4 Solutions at 25°C;
J. Solution Chem. **7**, 229 (1978)
13. Busey, R. H., Bevan, R. B. Jr., Gilbert, R. A.,
The heat capacity of potassium pertechnetate from 10 to 310 K. Entropy and Gibbs energy.
Entropy of the aqueous pertechnetate ion;
J. Chem. Thermodyn. **4**, 77 (1972)
14. Keller, C., Kanellakopulos, B.,
Darstellung und Untersuchung einiger Pertechnetate des Typs MeTcO_4 ;
Radiochim. Acta **1**, 107 (1963)
15. Rulfs, C.L., Meinke, W.W.,
Observations on Some Chemical and Physical Properties of Technetium and its
Compounds;
J. Am. Chem. Soc. **74**, 235 (1952)
16. Lee, S.Y., Bondietti, E.A.,
Technetium Behaviour in Sulfide and Ferrous Iron Solutions;
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **15**, 315 (1983)
17. Kunze, S., Neck, V., Gompper, K., Fanghänel, Th.,
Studies on the Immobilization of Technetium under Near Field Geochemical Conditions;
Radiochim. Acta **74**, 159 (1996)
18. McDonald, J.E., Cobble, J.W.,
The Heats of Combustion of ReS_2 and Re_2S_7 , and the Thermodynamic Functions for
Transition Metal Sulfides;
J. Phys. Chem. **66**, 791 (1962)
19. Grambow, B., Müller, R., Rother, A., Lutze, W.,
Release of Rare Earth Elements and Uranium from Glass in Low pH High Saline Brines;
Radiochim. Acta **52/53**, 501 (1991)

20. Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H. (OECD, NEA-TDB), Chemical Thermodynamics Vol. 1. Chemical Thermodynamics of Uranium, Elsevier Science Publ., North-Holland, Amsterdam (1992)
21. Cox, J.D., Wagmann, D.D., Medvedev, V.A.,
CODATA Key Values for Thermodynamics;
Hemisphere Publ. Corp., New York (1989)
22. Meyer, R.E., Arnold, W.D., Case, F.I., O'Kelley, G.D.,
Solubility of Tc(IV) Oxides;
Radiochim. Acta **55**, 11 (1991)
23. Meyer, R.E., Arnold, W.D.,
The Electrode Potential of the Tc(IV)-Tc(VII) Couple;
Radiochim. Acta **55**, 19 (1991)
24. Nelson, C.M., Boyd, G.E., Smith, W.T.,
Magnetochemistry of Technetium and Rhenium;
J. Am. Chem. Soc. **76**, 348 (1954)
25. Gorski, B., Koch, H.,
Zur Chemie des Technetium in wäßriger Lösung - I. Über den Zustand des vierwertigen Technetium in wäßriger Lösung;
J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3565 (1969)
26. Owunwanne, A., Marinski, J., Blau, M.,
Charge and Nature of Technetium Species Produced in the Reduction of Per technetate by Stannous Ion;
J. Nucl. Med. **18**, 1099 (1977)
27. Eriksen, T.E., Ndalamba, P., Bruno, J., Caceci, M.,
The Solubility of TcO₂·n H₂O in Neutral to Alkaline Solutions under Constant pCO₂;
Radiochim. Acta **58/59**, 67 (1992)
28. Eriksen, T.E., Ndalamba, P., Cui, D., Bruno, J., Caceci, M., Spahiu, K.,
Solubility of the Redox-Sensitive Radionuclides ⁹⁹Tc and ²³⁷Np Under Reducing Conditions in Neutral to Alkaline Solutions. Effect of Carbonate ;
SKB Technical Report, TR 93-18, Stockholm, 1993
29. Guénnec, J.Y., Guillaumont, R.,
Comportement du Tc(IV) à l'échelle des indicateurs en milieu non complexant;
Radiochem. Radioanal. Lett. **13**, 33 (1973)
30. Sundrehagen, E.,
Polymer Formation and Hydrolysis of ⁹⁹Tc(IV);
Int. J. Appl. Radiat. Isot. **30**, 739 (1979)

31. Naito, S., Sekine, T., Kino, Y., Kudo, H.,
Formation of Tc(IV) Colloids and Coagulation Processes;
Radiochim. Acta **82**, 129 (1998)
32. Östhols, E., Bruno, J., Grenthe, I.;
On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of
microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media;
Geochim. Cosmochim. Acta **58**, 613 (1994)
33. Vinogradov, I.V., Zaitseva, L.L., Konarev, M.I., Shepelkov, S.V.,
Solubility of Alkali Metal and Ammonium Hexachloro and Hexabromotechnetates;
Russ. J. Inorg. Chem. **19**, 1488 (1974)
34. Schwochau, K., Herr, W.,
Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von Kaliumhexafluorotechnetat(IV);
Angew. Chemie **75**, 95 (1963)
35. Jørgensen, C.K., Schwochau, K.,
Comparative Interpretation of Absorption Spectra of Technetium(IV) and Rhenium(IV)
Hexahalides;
Z. Naturforsch. **20a**, 65 (1965)
36. Koyama, M., Kanchiku, Y., Fujinaga, T.,
Photochemical Behaviour of the Hexachlorotechnetate(IV) Ion;
Coord. Chem. Rev. **3**, 285 (1968)
37. Kanchiku, Y.,
Separation and Identification of Chlorocomplexes of Technetium(IV) formed in
Hydrochloric Acid Solutions;
Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 2831 (1969)
38. Ossicini, L., Saracino, F., Lederer, M.,
The Solution Chemistry and Chromatographic Behaviour of Technetium in Aqueous HCl
and HBr;
Chromatogr. **16**, 524 (1964)
39. Ianovici, E., Kosinski, M., Lerch, P., Maddock, A.G.,
The Aquation of Hexachlorotechnetate(IV);
J. Radioanl. Chem. **64**, 315 (1981)
40. Kawashima, M., Koyama, M., Fujinaga, T.,
Aquation of Hexahalogenotechnetium(IV);
J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 819 (1976)
41. Rajec, P., Macásek, F.,
Electrochemical Reduction of Tc(V) Chloro Complexes in Acidic Medium;
J. Inorg. Nucl. Chem. **43**, 1607 (1981)

42. Fanghänel, Th., Neck, V., Kim, J.I.,
Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions. II. Ion Interaction
(Pitzer) Parameters for Np(V) Hydrolysis Species and Carbonate Complexes;
Radiochim. Acta **69**, 169 (1995)
43. Al Mahamid, I., Novak, C.F., Becraft, K.A., Carpenter, S.A., Hakem, N.,
Solubility of Np(V) in K-Cl-CO₃ and Na-K-Cl-CO₃ Solutions to High Concentrations:
Measurements and Thermodynamic Model Predictions;
Radiochim. Acta **81**, 93 (1998)
44. Pashalidis, I., Czerwinski, K.R., Fanghänel, Th., Kim, J.I.;
Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems.
Determination of Stability Constants;
Radiochim. Acta **76**, 55 (1997)
45. Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J.I.,
Aquatiscche Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden;
Report FZKA 6110, Forschungszentrum Karlsruhe, 1998
46. Könnecke, Th., Fanghänel, Th.,
Forschungszentrum Karlsruhe, INE, persönliche Mitteilung
47. Nguyen-Trung, C., Palmer, D.A., Giffaut, E.,
Solubility and Hydrolysis of Tc(IV) Oxides in Aqueous Solution at 25°C, 0.1 MPa;
4th Internat. Conf. on Nucl. and Radiochem. (NRC4), St. Malo, France, 8 - 13 Sept.,
Abstract Book, Vol.2, E-04
48. Pilkington, N.J.,
The Solubility of Technetium in the Near Field Environment of a Radioactive Waste
Repository;
J. Less-Common Met. **161**, 203 (1990)
49. Guppy, R.M., Atkinson, A., Valentine, T.M.,
Studies of the Solubility of Technetium under a Range of Redox Conditions;
Report DOE/RW/89/102, Harwell Laboratories, UK, 1989
50. Puigdomenech, I., Bruno, J.,
A thermodynamic data base for Tc to calculate equilibrium solubilities at temperatures up to
300°C ;
SKB Technical Report, TR 95-09, Stockholm, 1995
51. Vikis, A.C., Garisto, F., Lemire, R.J., Paquette, J., Sagert, N.H., Saluja, P.P.S.,
Sunder, S., Taylor, P.,
Chemistry Research for the Canadian Nuclear Fuel Waste Management Program;
Proc. Internat. Symp. on Uranium and Electricity, p. 2/18, Saskatoon, Sept. 1988

52. Moon, H.C.,
Equilibrium Ultrafiltration of Hydrolized Thorium(IV) Solutions;
Bull. Korean Chem. Soc. **10**, 270 (1989)
53. Bondietti, E.A., Francis, C.W.,
Geologic Migration Potentials of Technetium-99 and Neptunium-237;
Science **203**, 1337 (1979)
54. Allard, B., Kigatsi, H., Torstenfelt, B.,
Technetium Reduction and Sorption in Granitic Bedrock;
Radiochem. Radioanal. Lett. **37**, 223 (1979)
55. Cobble, J.W., Smith, W.T., Boyd, G.E.,
Thermodynamic Properties of Technetium and Rhenium Compounds.
II. Heats of Formation of Technetium Heptoxide and Pertechnetic Acid, Potential of the
Tc(IV)-Tc(VII) Couple, and a Potential Diagram for Technetium;
J. Am. Chem. Soc. **75**, 5777 (1953)
56. Cartledge, G.H., Smith, W.T.,
Revision of the Electrode-Potential Diagram for Technetium;
J. Phys. Chem. **59**, 1111 (1955)
57. Spitsyn, V.I., Kuzenia; A.T., Zanoschinkova, N.N., Oblova, A.A.,
Chemical and Electrochemical Properties of Technetium in Aqueous Solution;
Third United Nations Internat. Conf. in the Peaceful Use of Atomic Energy,
Vol. **10**, 561 (1964)
58. Liebscher, I., Münze, R.,
Bestimmung des Standardpotentials der Halbkette $\text{TcO}_4^- / \text{TcO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$;
Report ZfK-294, Zentralinstitut für Kernforschung, Rossendorf, 1975
59. Neck, V., Kim, J.I.,
An Electrostatic Approach for the Prediction of Actinide Complexation Constants;
Seventh Internat. Conf. Migration '99, Incline Village - Lake Tahoe, USA, 1999
Report FZKA, in Vorbereitung
60. Shannon, R.D.,
Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides
and Chalcogenides;,
Acta Cryst. **A32**, 751 (1976)
61. Almahamid, I., Bryan, J.C., Bucher, J.J., Burell, A.K., Edelstein, N.M., Hudson, E.A.,
Kaltsoyannis, N., Lukens, W.W., Shuh, D.K., Nitsche, H., Reich, T.,
Electronic and Structural Investigations of Technetium Compounds by X-ray Absorption
Spectroscopy;
Inorg. Chem. **34**, 193 (1995)

62. Choppin, G.R., Rizkalla, E.N.,
Solution Chemistry of the Actinides,
in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Eds.: K.A. Gschneidner Jr,
L. Eyring), Vol. 18 (Chapter 128), 559,
Elsevier Science, North Holland, Amsterdam, 1994
63. Fuger, J.,
Thermodynamic Properties of Actinide Aqueous Species Relevant to Geochemical
Problems;
Radiochim. Acta **58/59**, 81 (1992)
64. 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)
65. Baes, Mesmer.,
The Hydrolysis of Cations,
Wiley-Interscience, New York, 1976
66. Duplessis, J., Guillaumont, R.,
Hydrolyse du Neptunium tetravalent;
Radiochem. Radioanal. Lett. **31**, 293 (1977)
67. Metivier, H., Guillaumont, R.,
Hydrolyse du Plutonium tetravalent;
Radiochem. Radioanal. Lett. **10**, 27 (1972)

6. Anhang

6.1. Thermodynamische Daten und Pitzer-Parameter (Tabellen)

Appendix 1. Endlagerrelevante Festphasen und aquatische Spezies von Tc(VII) und Tc(IV); Gleichgewichtskonstanten bei I = 0 und Gibbs'sche Standardbildungsenergien (molale Skala, 25°C)

Festphasen	$\log K^{\circ}_{sp}$	$\Delta_f G^{\circ}$ (kJ/mol)	Ref.
Tc ₂ O ₇ (cr)		- 950.28 ± 15.56	NEA-TDB [5]
KTcO ₄ (cr)	- 2.288 ± 0.026	- 932.92 ± 7.60	NEA-TDB [5]
TcO ₂ ·1.6H ₂ O(s)	≤ - 32.4 a) - 69.8 ± 1.9 b)*	- 758.48 ± 8.37 - 758.48 ± 8.37	NEA-TDB [5] diese Arbeit
TcO ₂ (cr)	- 73.8 ± 3.1 b)*	- 401.85 ± 11.76 - 401.85 ± 11.76	NEA-TDB [5] diese Arbeit
aquatische Spezies	$\log K^{\circ}_s$	$\Delta_f G^{\circ}$ (kJ/mol)	Ref.
TcO ₄ ⁻ (aq)		- 637.41 ± 7.62	NEA-TDB [5]
TcO ²⁺ (aq)	≤ - 32.4 c) - 33.8 ± 1.0 c)*	≥ - 116.80 - 108.83 ± 10.13 *	NEA-TDB [5] diese Arbeit
TcO(OH) ⁺ (aq)	- 19.9 ± 0.6 c)	- 345.38 ± 9.05	NEA-TDB [5]
TcO(OH) ₂ ^o (aq)	- 8.4 ± 0.5 c)	- 568.25 ± 8.85	NEA-TDB [5]
TcO(OH) ₃ ⁻ (aq)	- 5.1 ± 0.5 c)	- 744.31 ± 8.85	diese Arbeit
Tc(OH) ₂ (CO ₃) ^o (aq)	- 16.9 ± 0.3 d)	- 970.33 ± 8.55	diese Arbeit
Tc(OH) ₃ (CO ₃) ⁻ (aq)	- 11.2 ± 0.6 d)	- 1160.09 ± 9.05	diese Arbeit

a) $K^{\circ}_{sp} = (\text{TcO}^{2+})(\text{OH}^-)^2(a_w)^{(x-1)}$

entsprechend der Reaktion $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{TcO}^{2+} + 2 \text{OH}^- + 0.6 \text{H}_2\text{O}$

b) $K^{\circ}_{sp} = (\text{Tc}^{4+})(\text{OH}^-)^4(a_w)^{(x-2)}$

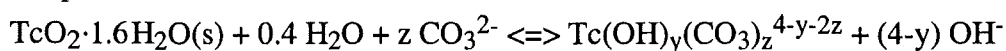
entsprechend der Reaktion $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + (2-x) \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Tc}^{4+} + 4 \text{OH}^-$

c) $K^{\circ}_{s(1n)} = (\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n})(\text{OH}^-)^{(2-n)}(a_w)^{0.6}$

entsprechend der Reaktion $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n} + (2-n) \text{OH}^- + 0.6 \text{H}_2\text{O}$

d) $K^{\circ}_{s(1yz)} = (\text{Tc}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z})(\text{OH}^-)^{(4-y)} / (\text{CO}_3^{2-})^z(a_w)^{0.4}$

entsprechend der Reaktion



* basierend auf theoretisch abgeschätzten Konstanten (s. Kap. 6.2)

Die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K° sind mit den Gibbs'schen Standardreaktionsenergien ΔG°_R bzw. den Gibbs'schen Standardbildungsenergien $\Delta_f G^\circ$ der beteiligten Spezies wie folgt verknüpft:

$$-RT \ln K^\circ = \Delta G^\circ_R = \sum \Delta_f G^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{Edukte}) \quad (6.1)$$

bzw.

$$\log K^\circ = -\Delta G^\circ_R / RT \ln 10 \quad (6.2)$$

mit $RT \ln 10 = 5.708 \text{ kJ/mol}$ bei 298.15 K . Für die Gibbs'schen Standardbildungsenergien aquatischer Spezies mit Relevanz in der Endlagermatrix empfiehlt die NEA-TDB [20] folgende Referenzdaten, größtenteils übernommen von Cox et al. [21]:

	$\Delta_f G^\circ(\text{kJ/mol})$		$\Delta_f G^\circ(\text{kJ/mol})$
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		
HSO ₄ ⁻ (aq)	- 755.315 ± 1.342	Si(OH) ₄ (aq)	-1307.735 ± 1.156
SO ₄ ²⁻ (aq)	- 744.004 ± 0.418	SiO(OH) ₃ ⁻ (aq)	-1251.740 ± 1.162
H ₃ PO ₄ (aq)	-1149.367 ± 1.576	SiO ₂ (OH) ₂ ²⁻ (aq)	-1175.651 ± 1.265
H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	-1137.152 ± 1.567	H ₂ S(aq)	- 27.648 ± 2.115
HPO ₄ ²⁻ (aq)	-1095.985 ± 1.567	HS ⁻ (aq)	12.243 ± 2.115
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1025.491 ± 1.576	S ²⁻ (aq)	- 120.695 ± 11.610
HF(aq)	- 299.675 ± 0.702		
F ⁻ (aq)	- 281.523 ± 0.692		

Appendix 2. Pitzer-Parameter im System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O bei 25°C
(Harvie et al. [8])

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 3a. Pitzer-Parameter für H⁺, OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ und CO₂(aq) im System
Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O bei 25°C (Harvie et al. [8])

Binäre Parameter

c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C\phi$
H ⁺	Cl ⁻	0.1775	0.2945		0.0008
H ⁺	SO ₄ ²⁻	0.0298			0.0438
Na ⁺	OH ⁻	0.0864	0.253		0.0044
K ⁺	OH ⁻	0.1298	0.320		0.0041
Mg ²⁺	OH ⁻	0	0		0
Ca ²⁺	OH ⁻	-0.1747	-0.2303	5.72	0
Na ⁺	HCO ₃ ⁻	0.0277	0.0411		0
K ⁺	HCO ₃ ⁻	0.0296	-0.13		-0.008
Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	0.329	0.6072		0
Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	0.4	2.977		0
Na ⁺	CO ₃ ²⁻	0.0399	1.389		0.0044
K ⁺	CO ₃ ²⁻	0.1488	1.43		-0.0015
Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	0	0		0
Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻	0	0		0

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
H ⁺	K ⁺	0.005	-0.011	0.197	0	0	0
H ⁺	Mg ²⁺	0.10	-0.011	0	0	0	0
H ⁺	Ca ²⁺	0.092	-0.015	0	0	0	0
Na ⁺	K ⁺	-0.012	-0.0018	-0.010	0	-0.003	0.003

a	a'	$\theta_{aa'}$	$\Psi_{aa'c}$			
			c = Na ⁺	c = K ⁺	c = Mg ²⁺	c = Ca ²⁺
OH ⁻	CO ₃ ²⁻	0.10	-0.017	-0.01	0	0
OH ⁻	HCO ₃ ⁻	0	0	0	0	0
OH ⁻	Cl ⁻	-0.050	-0.006	-0.006	0	-0.025
OH ⁻	SO ₄ ²⁻	-0.013	-0.009	-0.050	0	0
HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	0.03	-0.015	0	-0.096	0
HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	0.01	-0.005	0	-0.161	0
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	-0.04	0.002	0.012	0	0
CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	-0.02	0.0085	0.004	0	0
CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	0.02	-0.005	-0.009	0	0

Appendix 3a. Fortsetzung

 Parameter λ_{ni} zwischen Neutralspezies $\text{CO}_2(\text{aq})$ und Ion i

	$i = \text{H}^+$	$i = \text{Na}^+$	$i = \text{K}^+$	$i = \text{Mg}^{2+}$	$i = \text{Ca}^{2+}$	$i = \text{Cl}^-$	$i = \text{SO}_4^{2-}$
λ_{ni}	0 *	0.100	0.051	0.183	0.183	- 0.005	0.097

* per Konvention gleich 0 gesetzt

 Appendix 3b. Gibbs'sche Standardbildungsenergien einiger wichtigen hydroxidischen und carbonathaltigen Mineralien (Harvie et al. [8]), molale Skala, 25°C

		$\Delta_f G^\circ / RT$	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)
Brucit	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	- 335.4	- 831.5
Magnesiumoxychlorid	$\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	- 1029.6	- 2552.4
Magnesit	MgCO_3	- 414.45	- 1027.5
Calcit	CaCO_3	- 455.6	- 1129.5

Appendix 4. Pitzer-Parameter für das TcO_4^- -Ion im System $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C (Könnecke et al. [9], Neck et al. [10])

Binäre Parameter

c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ
Na^+	TcO_4^-	0.01111	0.1595	0.00236
K^+	TcO_4^-	-0.0578	0.006	0
Mg^{2+}	TcO_4^-	0.3138	1.840	0.0114
Ca^{2+}	TcO_4^-	0.2964	1.661	0

Mischungsparameter

c	c'	$\theta_{c/c'}$	$\Psi_{c/c'/\text{TcO}_4^-}$
Na^+	K^+	-0.012 a)	0 b)
Na^+	Mg^{2+}	0.07 a)	-0.020
Na^+	Ca^{2+}	0.07 a)	0 b)
K^+	Mg^{2+}	0.00 a)	0 b)
K^+	Ca^{2+}	0.032 a)	0 b)
Mg^{2+}	Ca^{2+}	0.007 a)	0 b)

a	a'	$\theta_{a/a'}$	$\Psi_{c/\text{TcO}_4^-/a'}$			
			c = Na^+	c = K^+	c = Mg^{2+}	c = Ca^{2+}
TcO_4^-	Cl^-	0.067	-0.0085	-0.011	-0.0115	-0.033
TcO_4^-	SO_4^{2-}	0.179	-0.003	0.002	-0.030	0 b)

a) Harvie et al. [8]

b) Aufgrund begrenzter Löslichkeiten im System der ozeanischen Salze kann dieser Parameter vernachlässigt (= 0 gesetzt werden) bei der Berechnung von $\gamma_{\text{TcO}_4^-}$.

Appendix 5. Abgeschätzte Pitzer-Parameter für Tc(IV)-Spezies im System
Na⁺/K⁺/Mg²⁺/Ca²⁺/Cl⁻/SO₄²⁻/H₂O bei 25°C (diese Arbeit)

Binäre Parameter

c	a	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ
TcO ²⁺	Cl ⁻	0.3	1.7		0
TcO ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.2	3.0	- 40	0
TcO(OH) ⁺	Cl ⁻	0.1	0.2		0
TcO(OH) ⁺	SO ₄ ²⁻	0.1	1.0		0
Na ⁺ ,K ⁺	TcO(OH) ₃ ⁻	0.0	0.1		0
Mg ²⁺ ,Ca ²⁺	TcO(OH) ₃ ⁻	0.3	1.7		0
Na ⁺ ,K ⁺	Tc(OH) ₃ (CO ₃) ⁻	0.0	0.3		0
Mg ²⁺ ,Ca ²⁺	Tc(OH) ₃ (CO ₃) ⁻	0.3	1.7		0

n	$\lambda_{n/c}$	$\lambda_{n/a}$	
	c = Na ⁺ ,K ⁺ ,Mg ²⁺ ,Ca ²⁺	i = Cl ⁻	i = SO ₄ ²⁻
TcO(OH) ₂ [°]	0	- 0.05	0
Tc(OH) ₂ (CO ₃) [°]	0	- 0.05	0

Mischungsparameter

kationische Tc(IV)-Spezies

$$\theta_{\text{Tc(IV)}^{n+}/c} = 0 \quad \text{für } c = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+} \text{ und } a, a' = \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$$

$$\psi_{\text{Tc(IV)}^{n+}/c/a} = 0 \quad \text{und } a, a' = \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$$

$$\psi_{\text{Tc(IV)}^{n+}/a/a'} = 0$$

anionische Tc(IV)-Spezies

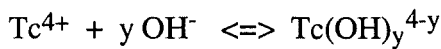
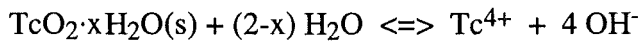
$$\theta_{\text{Tc(IV)}^{n-}/a} = 0 \quad \text{für } a = \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$$

$$\psi_{\text{Tc(IV)}^{n-}/a/c} = 0 \quad \text{und } c, c' = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$$

$$\psi_{\text{Tc(IV)}^{n-}/c/c'} = 0$$

6.2. Theoretische Abschätzung der Hydrolysekonstanten von $Tc^{4+}(aq)$ sowie des Löslichkeitsproduktes von $TcO_2 \cdot xH_2O(s)$

Wie in Kapitel 3 beschrieben, sind die verfügbaren experimentellen Daten zur Hydrolyse und Löslichkeit von Tc(IV) im Bereich $pH < 1.5$ mit einer großen Unsicherheit behaftet. Im folgenden wird der Versuch unternommen, die experimentell nicht zugänglichen thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten anhand eines elektrostatischen Modellansatzes [59] theoretisch abzuleiten. Die Gleichgewichtsreaktionen und -konstanten für die Auflösung von $TcO_2 \cdot xH_2O(s)$ und die Hydrolyse von $Tc^{4+}(aq)$ werden hierfür wie folgt formuliert:



mit

$$K^{\circ}_{sp} = (Tc^{4+})(OH^-)^4(a_w)^{(x-2)} \quad (6.3)$$

und

$$\beta^{\circ}_{1y0} = (Tc(OH)_y^{4-y}) / (Tc^{4+})(OH^-)^y \quad (6.4)$$

In dem elektrostatischen Ansatz von Neck [59] wird die Komplexbildung eines hydratisierten Metallions M als Austausch von H_2O -Molekülen durch Ligandionen L aufgefaßt (mit $L = OH^-$ bei Hydrolysereaktionen). Für die thermodynamischen Bildungskonstanten mononuklearer Komplexe ML_n gilt unter gewissen Annahmen folgende Beziehung:

$$\log \beta^{\circ}_n = n \log \beta^{\circ}_1 - {}^{rep}E_L(ML_n) / RT \ln 10 \quad (6.5)$$

Der Term ${}^{rep}E_L$ beschreibt die Coulomb-Abstoßungsenergie zwischen den Liganden:

$${}^{rep}E_L = K \cdot 1/2 \sum_L \frac{z_L z_{L'}}{d_{L-L'} \epsilon_{L-L'}} \quad (6.6)$$

$K = 1389 \text{ kJ/mol}$ (universelle Konstante, enthält N_A , e^2 und Umrechnungsfaktoren)

$z_L, z_{L'}$ Ladungszahl der Ligandionen (-1 für F^- , OH^- , -2 für CO_3^{2-} , SO_4^{2-})

$d_{L-L'}$ Abstand zwischen den Zentren der Liganden L und L' (in Å)

$\epsilon_{L-L'}$ elektrostatische Abschirmung zwischen den Liganden L und L'

Der Abstand $d_{L-L'}$ hängt ab von den effektiven Ionenradien bzw. vom Abstand $d_{M-L} = r_M + r_L$ und dem Winkel $\Theta_{L-M-L'}$ zwischen L, M und L':

$$d_{L-L'} = \{ (d_{M-L})^2 + (d_{M-L'})^2 - 2 d_{M-L} d_{M-L'} \cos \Theta_{L-M-L'} \}^{1/2} \quad (6.7)$$

Die Winkel $\Theta_{L-M-L'}$ ergeben sich aus der Annahme elektrostatisch günstiger Symmetrien für die Komplexe ML_2 (linear), ML_3 (trigonal planar), ML_4 (tetraedrisch), ML_5 (trigonal bipyramidal) und ML_6 (oktaedrisch).

Die elektrostatische Abschirmung durch das Metallion und Hydratwasser zwischen den Liganden L und L' wird semi-empirisch beschrieben:

$$\epsilon_{L-L'} = C^{(0)}_{L-M-L'} + C^{(1)}_{L-M-L'} (\Theta_{L-M-L'}/180^\circ) + C^{(20)}_{L-M-L'} (\Theta_{L-M-L'}/180^\circ)^2 \quad (6.8)$$

$C^{(0)}_{L-M-L'}$, $C^{(1)}_{L-M-L'}$ und $C^{(20)}_{L-M-L'}$ sind spezifische Parameter für die jeweiligen Liganden. Bei der Anwendung der Gln. (6.5) - (6.8) auf Carbonat-, Sulfat-, Fluorid- und Hydroxokomplexe von Actiniden wurde festgestellt, daß diese Abschirmungsparameter jedoch nicht vom Actinidion und dessen Oxidationsstufe abhängen. Mit $C^{(0)}_{OH-M-OH} = -16$, $C^{(1)}_{OH-M-OH} = 81$ und $C^{(20)}_{OH-M-OH} = -15$ konnten die bekannten Hydrolysekonstanten von Am(III), Cm(III) und Pu(IV), aber auch diejenigen von Übergangsmetallionen wie Fe(III) gut beschrieben werden [59], so daß auch ihre Anwendung für Tc(IV) gerechtfertigt erscheint.

Der Abstand d_{Tc-O} ist ebenfalls bekannt, zum einen aus den Kristallradien ($d_{Tc-O} = r_{Tc^{4+}} + r_{O^{2-}} = 2.02 \text{ \AA}$ [60], zum anderen aus EXAFS-Untersuchungen an $TcO_2(s)$: ($d_{Tc-O} = 1.98 \text{ \AA}$ [61]). Für die Berechnung der Abstände zwischen den OH-Liganden in Tc(IV)-Hydroxokomplexen nach Gl.(6.7) wird ein mittlerer Wert von $d_{Tc-OH} = 2.00 \pm 0.02 \text{ \AA}$ benutzt. Die berechneten Energieterme für die Coulomb-Abstoßung zwischen den OH-Liganden der Spezies $Tc(OH)_y^{4-y}$ sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

Kombiniert man die aus experimentellen Löslichkeitsdaten ermittelten Konstanten $\log K^\circ_{s(1yO)}$

$$\log K^\circ_{s(1yO)} = \log K^\circ_{sp} + \log \beta^\circ_{1y0} \quad (6.9)$$

mit Gl.(6.5), angewandt auf Tc(IV)-Hydrolysespezies:

$$\log \beta^\circ_{1y0} = y \log \beta^\circ_{110} - {}^{rep}E_L(Tc(OH)_y^{4-y})/RT \ln 10 \quad (6.10)$$

so erhält man folgende Beziehung als lineare Funktion von y (Anzahl der OH-Liganden):

$$Y = \log K^\circ_{s(1yO)} + {}^{rep}E_L(Tc(OH)_y^{4-y})/RT \ln 10 = \log K^\circ_{sp} + y \log \beta^\circ_{110} \quad (6.11)$$

Die Konstanten $\log K^\circ_{s(1yO)}$ sind für y = 3, 4 und 5 bekannt, für y = 2 existiert ein oberer Grenzwert. Die erwartete lineare Beziehung bei Auftragung der Summe $\{\log K^\circ_{s(1yO)} + {}^{rep}E_L(Tc(OH)_y^{4-y})/RT \ln 10\}$ als Funktion von y wird auch tatsächlich beobachtet (Abb. 6.1), was die Anwendbarkeit des zugrunde liegenden elektrostatischen Ansatzes bestätigt.

Tabelle 6.1. Anwendung des elektrostatischen Modellansatzes von Neck und Kim [59] zur Abschätzung thermodynamischer Daten im System Tc(IV)-OH bei 25°C

Spezies	${}^{\text{rep}}E_L(\text{Tc}(\text{OH})_y^{4-y})/RT \ln 10$	$\log K_{s(1yO)}^\circ = \log K_{\text{sp}}^\circ + \log \beta_{1yO}^\circ$	
		experim. ^{a)}	calc. ^{b)}
Tc ⁴⁺ (aq)	0		- 69.8 (= log K _{sp} ^o)
Tc(OH) ³⁺ (aq)	0		- 51.2
Tc(OH) ₂ ²⁺ (aq)	1.2 ± 0.1 ^{c)}	≤ - 32.4	- 33.8
Tc(OH) ₃ ⁺ (aq)	5.6 ± 0.2 ^{c)}	- 19.9 ± 0.6	- 19.6
Tc(OH) ₄ ^o (aq)	13.5 ± 0.6 ^{c)}	- 8.4 ± 0.5	- 8.8
Tc(OH) ₅ ⁻ (aq)	28.0 ± 2.0 ^{c)}	- 5.1 ± 0.5	- 4.8
Tc(OH) ₆ ²⁻ (aq)	46.1 ± 3.8 ^{c)}		- 4.2

a) s. Appendix 1

b) nach Gl.(6.11) mit Y aus linearer Regression in Abb. 6.1

c) entsprechend der Abschätzung von Unsicherheiten für Hydroxokomplexe in Ref. [59]

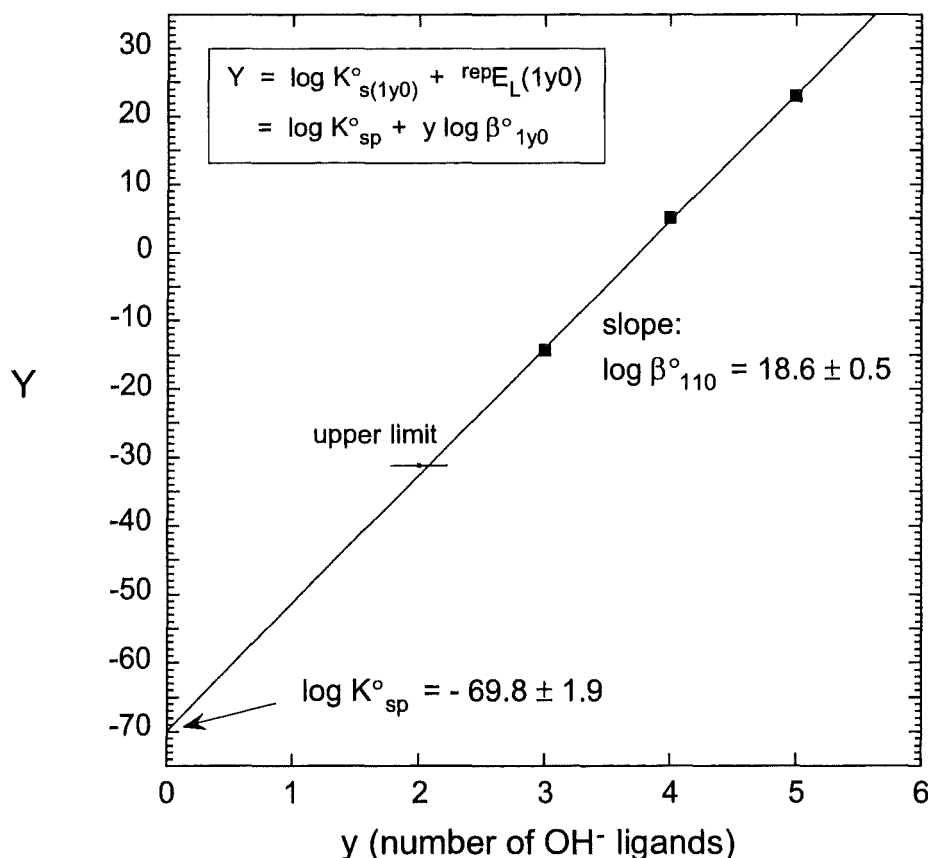


Abb. 6.1. Abschätzung thermodynamischer Konstanten für Tc(IV)-Hydrolysespezies und $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ anhand Gl. (6.11)

Das thermodynamische Löslichkeitsprodukt $\log K_{sp}^{\circ}(\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(s))$ ergibt sich aus dem Schnittpunkt mit der Y-Achse und die erste Hydrolysekonstante $\log \beta_{110}^{\circ}$ aus der Steigung; $\log \beta_{120}^{\circ}$ läßt sich anhand Gl.(6.10) berechnen und alle weiteren Konstanten $\log \beta_{ly0}^{\circ}$ aus den experimentellen Werten $\log K_{s(lyO)}^{\circ}$ nach Gl.(6.9). Die auf diese Weise ermittelten thermodynamischen Konstanten sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt. Entsprechend dieser Hydrolysekonstanten kann das $\text{Tc}^{4+}(\text{aq})$ -Ion lediglich bei (nicht realisierbaren) H^+ -Aktivitäten oberhalb 10^5 mol/L ($\text{pH} < -5$) existieren.

Die empirische Korrelation in Abbildung 6.2 unterstreicht, daß die Konstante $\log \beta_{110}^{\circ}$ durchaus in einer realistischen Größenordnung liegt. Die Hydrolysekonstanten von Actinid- und Übergangsmetallionen steigen in erster Näherung proportional mit der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen M^{x+} und OH^- , d.h. mit steigendem Quotienten $z_M/d_{\text{M-OH}}$ (wobei z_M = Ladung des Metallions, $d_{\text{M-OH}}$ = Abstand zwischen Metallion und OH^-). Die ermittelte Konstante für Tc(IV) entspricht der Erwartung aus dieser linearen Korrelation.

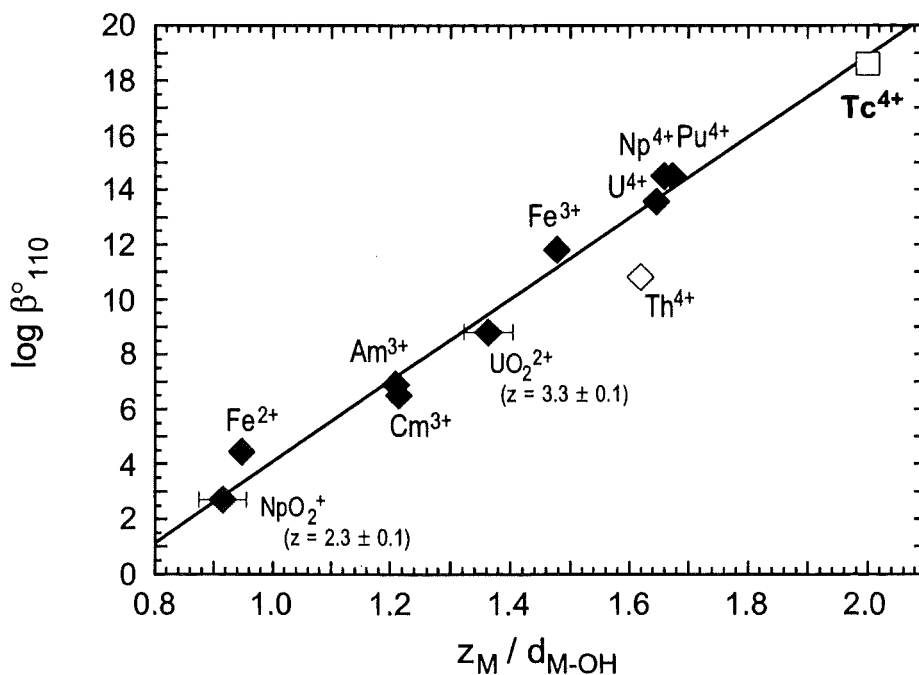


Abb. 6.2. Hydrolysekonstanten $\log \beta_{110}^{\circ}$ von Actinid- und Übergangsmetallionen als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Metall- und OH^- -Ion. Die Daten für $\log \beta_{110}^{\circ}$ stammen aus folgenden Refs.: Am^{3+} [63], Cm^{3+} [64], Fe^{2+} , Fe^{3+} , Th^{4+} [65], U^{4+} , UO_2^{2+} [20, 63], Np^{4+} [66], Pu^{4+} [67], NpO_2^+ [42]; effektive Ladungen z_M für NpO_2^+ (2.3 ± 0.1) und UO_2^{2+} (2.3 ± 0.1) aus [62]; experimentelle Abstände $d_{\text{M-OH}_2}$ aus der Kompilation in Ref. [59]

Das thermodynamische Löslichkeitsprodukt von $\text{TcO}_2 \cdot 1.6 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und die von Rard et al. [5] ermittelte Gibbs'sche Standardbildungenergie $\Delta_f G^\circ(\text{TcO}_2 \cdot 1.6 \text{H}_2\text{O}(\text{s})) = -758.48 \pm 8.37 \text{ kJ/mol}$ ermöglichen auch die Abschätzung der molaren Gibbs'schen Standardbildungenergie für das (hypothetische) $\text{Tc}^{4+}(\text{aq})$ -Ion:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(\text{Tc}^{4+}(\text{aq})) & \quad (6.12) \\ & = \Delta_f G^\circ(\text{TcO}_2 \cdot 1.6 \text{H}_2\text{O}(\text{s})) + 0.4 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 4 \Delta_f G^\circ(\text{OH}^-(\text{aq})) - RT \ln K_{\text{sp}}^\circ \\ & = + 173.96 \pm 13.70 \end{aligned}$$

Mit $\Delta_f G^\circ(\text{Tc}^{4+}(\text{aq})) = 173.96 \pm 13.70 \text{ kJ/mol}$ lassen sich über Gl.(6.1) auch die molaren Gibbs'schen Standardbildungenergien der Hydrolysespezies $\text{Tc}(\text{OH})_y^{4-y}(\text{aq})$ berechnen. Das Löslichkeitsprodukt für kristallines $\text{Tc}(\text{IV})$ -Dioxid ergibt sich aus $\Delta_f G^\circ(\text{TcO}_2(\text{cr})) = -401.85 \pm 11.76 \text{ kJ/mol}$ [5]. Die thermodynamischen Daten im System $\text{Tc}(\text{IV})$ -OH sind in Tab. 6.2 aufgelistet.

Tabelle 6.2. Thermodynamische Konstanten und molare Gibbs'sche Standardbildungenergien für $\text{Tc}(\text{IV})$ -Hydrolysespezies sowie $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und $\text{TcO}_2(\text{cr})$ bei 25°C

Festphasen	$\log K_{\text{sp}}^\circ$ a)	$\Delta_f G^\circ(\text{kJ/mol})$
$\text{TcO}_2 \cdot 1.6 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-69.8 ± 1.9	-758.48 ± 8.37 (NEA-TDB [5])
$\text{TcO}_2(\text{cr})$	-73.8 ± 3.1	-401.85 ± 11.76 (NEA-TDB [5])
aquatische Spezies	$\log \beta_{1y0}^\circ$ b)	$\Delta_f G^\circ(\text{kJ/mol})$
$\text{Tc}^{4+}(\text{aq})$	0	$+173.96 \pm 13.70$
$\text{Tc}(\text{OH})^{3+}(\text{aq})$	18.6 ± 0.5	-89.43 ± 11.98
$\text{Tc}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq})$	36.0 ± 1.0	-345.97 ± 10.13
$\text{Tc}(\text{OH})_3^+(\text{aq})$	49.9 ± 2.0	-582.53 ± 9.05 c)
$\text{Tc}(\text{OH})_4^0(\text{aq})$	61.4 ± 2.0	-805.39 ± 8.85 c)
$\text{Tc}(\text{OH})_5^-(\text{aq})$	64.7 ± 2.0	-981.45 ± 8.85 c)

a) $K_{\text{sp}}^\circ = (\text{Tc}^{4+})(\text{OH}^-)^4 (a_w)^{(x-2)}$

entsprechend der Reaktion $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + (2-x) \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Tc}^{4+} + 4 \text{OH}^-$

b) $\beta_{1y0}^\circ = (\text{Tc}(\text{OH})_y^{4-y}) / (\text{Tc}^{4+})(\text{OH}^-)^y$

entsprechend der Reaktion $\text{Tc}^{4+} + y \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Tc}(\text{OH})_y^{4-y}$

c) s. Appendix 1 für die Spezies $\text{TcO}(\text{OH})_n^{2-n}$ (entsprechend $\text{Tc}(\text{OH})_y^{4-y}$ für $n = y - 2$)

7. Verzeichnis der Tabellen

- Tabelle 2.1. Experimentelle Daten zur Immobilisierung von Tc(VII) durch Fällung mit Na_2S
- Tabelle 2.2. Experimentelle und vorhergesagte Löslichkeit von KTcO_4 in Multikomponent-Salzlösungen bei 25°C (Neck et al. [10])
- Tabelle 3.1. Experimentell bestimmte stufenweise Hydrolysekonstanten von Technetium(IV); molare Skala
- Tabelle 3.2. Abschätzung binärer Pitzer-Parameter für Tc(IV)-Spezies anhand von Analoga
- Tabelle 3.3. Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten für die Bildung aquatischer Tc(IV)-Spezies bei der Auflösung von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- Appendix 1. Endlagerrelevante Festphasen und aquatische Spezies von Tc(VII) und Tc(IV); Gleichgewichtskonstanten bei $I = 0$ und Gibbs'sche Standardbildungsenergien (molale Skala, 25°C)
- Appendix 2. Pitzer-Parameter im System $\text{Na-K-Mg-Ca-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C (Harvie et al. [8])
- Appendix 3. a) Pitzer-Parameter für H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} und $\text{CO}_2(\text{aq})$ im System $\text{Na-K-Mg-Ca-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C (Harvie et al. [8])
b) Gibbs'sche Standardbildungsenergien einiger wichtigen hydroxidischen und carbonathaltigen Mineralien (Harvie et al. [8]), molale Skala, 25°C
- Appendix 4. Pitzer-Parameter für das TcO_4^- -Ion im System $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C (Könnecke et al. [9], Neck et al. [10])
- Appendix 5. Abgeschätzte Pitzer-Parameter für Tc(IV)-Spezies im System $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C (diese Arbeit)
- Tabelle 6.1. Anwendung des elektrostatischen Modellansatzes von Neck und Kim [59] zur (App. 6) Abschätzung thermodynamischer Daten im System Tc(IV)-OH bei 25°C
- Tabelle 6.2. Thermodynamische Konstanten und molare Gibbs'sche Standardbildungsenergien (App. 6) für Tc(IV)-Hydrolysespezies sowie $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und $\text{TcO}_2(\text{cr})$ bei 25°C

8. Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 2.1. Löslichkeit von KTcO_4 und CsTcO_4 als Funktion der MgCl_2 -Molalität bei 25°C ; exp. Daten [10, 11] und mit dem Pitzer-Modell berechnete Löslichkeiten.
- Abb. 3.1. Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ als Funktion der H^+ -Konzentration in carbonatfreier Lösung bei 25°C ; exp. Daten in 1 M HCl und bei $I \leq 0.1$ M (aus Refs. [22, 27, 28]) sowie mit den thermodynamischen Konstanten der NEA-TDB [5] berechnete Werte.
 — Konzentrationslinien der aquatischen Tc(IV)-Spezies
 - - - oberer Grenzwert für $\text{TcO}^{2+}(\text{aq})$
- Abb. 3.2. Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ als Funktion der H^+ -Konzentration und des CO_2 -Partialdruckes (Eriksen et al. [27, 28]).
- Abb. 3.3. Vergleich der Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in 0.1 und 6 m NaCl bei 25°C . Die Berechnungen (— carbonatfreie Lösung; - - - $p\text{CO}_2 = 0.01$ bar) basieren auf den thermodynamischen Konstanten aus Appendix 1 und den Pitzer-Parametern in Appendix 5.
- Abb. 4.1. Eh-pH Diagramm für Technetium bei 25°C (aus Ref. [17], berechnet mit thermodynamischen Konstanten aus Refs. [4, 22, 23, 27]).
- Abb. 6.1. Abschätzung thermodynamischer Konstanten für Tc(IV)-Hydrolysespezies und $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.
- Abb. 6.2. Hydrolysekonstanten $\log \beta^\circ_{110}$ von Actinid- und Übergangsmetallionen als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Metall- und OH^- -Ion.

9. Symbolverzeichnis

[]	Konzentration
c_i	molare Konzentration von i (mol/Liter Lösung)
m_i	molale Konzentration von i (mol/kg H_2O)
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Spezies i
()	Aktivität $m_i \gamma_i$
a_w	Aktivität des Wassers
\ln	natürlicher Logarithmus
\log	dekadischer Logarithmus
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Aktivität; $pH = -\log ([H^+] \gamma_{H^+})$
Eh	Redoxpotential einer Lösung; $Eh = pe (RT \ln 10) / F$
pe	negativer dekadischer Logarithmus der e^- -Aktivität; $pe = -\log (e^-)$
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_2O)
$\Delta_f G^\circ$	molare Gibbs'sche Standardbildungsenergie (= Freie Standardbildungsenthalpie, chemisches Potential μ°)
ΔG°_R	molare Gibbs'sche Standardreaktionsenergie
$\Delta_f H^\circ$	molare Standardbildungsenthalpie
S°	molare Standardentropie
C_p°	molare Standardwärmekapazität
K_{sp}°	Löslichkeitsprodukt bei unendlicher Verdünnung
K'_{sp}	Löslichkeitsprodukt in gegebenem Medium
K_s°	Konstante für ein Auflösegleichgewicht bei unendlicher Verdünnung
K'_s	Konstante für ein Auflösegleichgewicht in gegebenem Medium
* K	stufenweise Gleichgewichtskonstante
β°	Komplexbildungskonstante bei unendlicher Verdünnung
β'	Komplexbildungskonstante in gegebenem Medium
* β	stufenweise Komplexbildungskonstante
$\beta^{(0)}_{ij}, \beta^{(1)}_{ij}, \beta^{(2)}_{ij}, C^\phi_{ij}$	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

T	Temperatur
R	universelle Gaskonstante ($8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
F	Faraday-Konstante
(s)	fest
(cr)	kristallin
(am)	amorph
(aq)	in wässriger Lösung
(l)	flüssig
(g)	gasförmig