

THEREDA

Thermodynamische Referenzdatenbasis

Handbuch Teil 3

Richtlinien zur Datenauswahl

(Version 1.0 vom 18. April 2011)

V. Neck (†)

H. Moog

V. Brendler

S. Wilhelm



Vorwort

Integraler Bestandteil des Gesamtprojektes „THEREDA – Thermodynamische Referenzdatenbasis“ ist eine ausführliche Dokumentation. Diese umfasst eine direkt an die Datenbank gebundene Online-Hilfe sowie ein Handbuch. Dieses Handbuch geht über eine bloße Beschreibung der Datenbank und der Nutzerschnittstelle hinaus. Es enthält sowohl Informationen zum Hintergrund und der Entstehung des THEREDA-Projektes als auch die technischen Informationen, wie etwa zu Qualitätsrichtlinien, Konsistenzanforderungen, Schätzverfahren und zur Frage der Datenrückverfolgbarkeit.

Der vorliegende Teil 3 des Handbuchs beinhaltet die Richtlinien, auf deren Basis im THEREDA-Projekt die Auswahl geeigneter thermodynamischer Daten und Wechselwirkungsparameter erfolgt.

Zielgruppen der Dokumentation sind sowohl die Nutzer der Datenbank, als auch der Personenkreis, welcher thermodynamische Daten aus veröffentlichten experimentellen Ergebnissen ableitet, in der Datenbank erfasst und bewertet, d.h. Editoren und Administratoren. Letzteres ist insofern wichtig, als dass die langfristige Nutzbarkeit nicht lediglich durch den bloßen Fortbestand der Datenbank gewährleistet werden kann. Auch über das initiale Stadium des THEREDA-Projektes hinaus soll - dann mit eventuell verminderten materiellen Ressourcen und teilweise oder gänzlich geänderten personellen Strukturen - über lange Zeit eine Weiterentwicklung gesichert sein. Es werden daher detailliert die generelle Struktur der Datenbank und die Arbeitsabläufe im Projekt erläutert. Die Richtlinien für die Auswahl der Daten und die Arbeitsschritte bei der Erfassung und Bewertung der Daten werden ebenfalls beschrieben. Weitere interne Dokumentationen ergänzen die Informationen zu den administrativen Strukturen und Arbeitsabläufen.

Die Dokumentation gliedert sich in die folgenden sieben Teile, welche über das Portal www.THEREDA.de als separate Dateien zur Verfügung stehen, zusätzlich hilft ein Glossar verschiedene technische und physikochemische Termini zu erläutern:

1. THEREDA – Hintergrund
2. Grundlegende Konventionen und Strukturen
3. Richtlinien zur Datenauswahl
4. Qualitätssicherung

5. Technische Grundlagen der Datenbank

6. Dateneingabe

7. Datenausgabe

Anhang: Glossar

Inhaltsverzeichnis

3	Richtlinien (Guidelines) zur Datenauswahl	7
3.1	Die NEA-TDB der OECD Nuclear Energy Agency als Basis für THEREDA	7
3.1.1	Guidelines der NEA-TDB.....	7
3.1.2	Systematische Abweichungen von Datensätzen für SIT und Pitzer-Modell.....	12
3.1.3	Unterschiedliche bzw. vereinfachende chemische Speziationsmodelle ...	15
3.2	Richtlinien für Analogie- und Schätzwerte.....	19
3.2.1	Bildungskonstanten für aquatische Komplexe.....	21
3.2.1.1	Analogiewerte für Actinidionen derselben Oxidationsstufe.....	23
3.2.1.2	Schätzwerte basierend auf Korrelationen und semi-empirischen Modellen.....	24
3.2.2	Löslichkeitskonstanten von Festphasen.....	35
3.2.3	Ion-Wechselwirkungsparameter.....	36
3.2.3.1	Analogiewerte.....	37
3.2.3.2	Abschätzung unbekannter SIT-Koeffizienten	39
3.2.3.3	Abschätzung unbekannter Pitzer-Parameter.....	42
3.2.3.4	Problemfälle.....	45
3.3	Weitere von der NEA-TDB abweichende Richtlinien für THEREDA	45
3.3.1	Nomenklatur	45
3.3.2	Löslichkeitsbestimmende metastabile Festphasen	48
3.3.3	Hydratwasserhaltige Festphasen wie $AnO_2(s, hyd)$	50
3.3.4	Polymere (kolloidale) Hydrolysespezies.....	51
3.3.5	Modellierung in Chloridlösung.....	53
3.3.5.1	Metallionen in Chloridlösung.....	54
3.3.5.2	Kationische Hydrolysespezies in Chloridlösung	57
3.3.5.3	Datenauswahl in THEREDA	60
3.4	Redoxreaktionen.....	62
3.4.1	Reaktionsformulierungen	62
3.4.2	Primäre und sekundäre Basisspezies	64
3.4.3	Irreversible und kinetisch gehemmte Redoxreaktionen.....	65

3.5	Temperaturfunktionen und –koeffizienten	66
3.5.1	Thermodynamische Bildungsdaten	67
3.5.2	Thermodynamische Reaktionsdaten.....	67
3.5.3	Wechselwirkungskoeffizienten	71
3.5.3.1	SIT-Koeffizienten	71
3.5.3.2	Pitzer-Parameter.....	73
3.5.3.3	Wechselwirkungsparameter für feste Lösungen	73
3.6	Druckfunktionen und –koeffizienten	73
3.7	Fehlerbetrachtung, Fehlerfortpflanzung	73
3.8	Literatur	78
Abbildungsverzeichnis.....		88
Tabellenverzeichnis.....		91

3 Richtlinien (Guidelines) zur Datenauswahl

3.1 Die NEA-TDB der OECD Nuclear Energy Agency als Basis für THEREDA

THEREDA enthält zahlreiche thermodynamische Daten aus der NEA-TDB (Thermochemical Database of the Nuclear Energy Agency) der OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development). Dies betrifft insbesondere Daten für die Actiniden Uran, Neptunium, Plutonium und Americium sowie für Technetium, die übernommen wurden aus [GUI/FAN2003], einem Update der früheren Reviews zu den Elementen Uran [GRE/FUG1992], Americium [SIL/BID1995], Technetium [RAR/RAN1999], Neptunium und Plutonium [LEM/FUG2001]. Für die Elemente Nickel [GAM/BUG2005], Selen [OLI/NOL2005], Zirkonium [BRO/CUR2005] und Thorium [RAN/FUG2008] existieren ebenfalls NEA-TDB Reviews (ein Review zu thermodynamischen Daten für Eisen-Verbindungen und -Komplexe ist derzeit in Bearbeitung), welche als Grundlage in der THEREDA übernommen wurden. Die in der NEA-TDB zusammengestellten ausgewählten thermodynamischen Standarddaten ("Selected Values"), basierend auf "CODATA Auxiliary Data" [COX/WAG1989], und Ion-Wechselwirkungskoeffizienten bilden eine in sich konsistente Datenbasis. Die Auswahlkriterien und Richtlinien bei der Erstellung der NEA-TDB sind im Kapitel 3.1.1 kurz zusammengefasst.

3.1.1 Guidelines der NEA-TDB

Die Guidelines TDB-0 bis TDB-6 sind auf der Internetseite der OECD-NEA frei zugänglich und, soweit sie essenzielle Definitionen und verwendete Berechnungsmethoden betreffen (TDB-2 bis TDB-5), auch in den Büchern [GRE/FUG1992] bis [RAN/FUG2008] an entsprechender Stelle beschrieben.

TDB-0: The NEA thermochemical data base project

Dieser Bericht beschreibt den Hintergrund und die Ziele des NEA-TDB Projektes sowie den historischen Ablauf und die Organisationsstruktur der NEA.

TDB-1: Guidelines for the review procedure and data selection

Hier wird die Vorgehensweise festgelegt, wie die Reviewer aus den verfügbaren Literaturdaten eine konsistente Datenbasis thermodynamischer Standarddaten für Reinkomponenten und gelöste Spezies erstellen sollen. Dies beinhaltet Auswahlkriterien, Hinweise auf mögliche experimentelle Fehlerquellen und entsprechende Korrekturen. Ebenfalls behandelt werden notwendige Umrechnungen von angegebenen Ergebnissen aufgrund von "auxiliary data", die zur Wahrung der Konsistenz innerhalb der NEA-TDB inklusive der festgelegten Definitionen und Standardzustände mit einfließen. Die Beurteilung von Literaturdaten und die notwendigen Umrechnungen sind in einem Appendix (Appendix A) explizit schriftlich festzuhalten, damit die Auswahl der "Selected values" nachvollziehbar ist. Auf Schätzwerte soll in der NEA-TDB verzichtet werden.

TDB-2: Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength

In dieser Richtlinie wird festgelegt, dass Ionenstärkekorrekturen zur Ermittlung von thermodynamischen Standarddaten für Reaktionen in Lösung im Rahmen der NEA-TDB Reviews mit der "Specific ion interaction theory (SIT)" durchzuführen sind. Andere Ion-Wechselwirkungsmodelle werden zwar beschrieben, zur Wahrung der Konsistenz sollen sie jedoch nicht angewandt werden. Das Problem der Behandlung schwacher Komplexe, d.h. die Abgrenzung zwischen Ion-Wechselwirkung (Variation des Aktivitätskoeffizienten bei variabler Lösungszusammensetzung) gegenüber realer Komplexbildung wird hier ebenfalls erwähnt. Die Handhabung dieser Problematik in den verschiedenen Büchern ist jedoch nicht einheitlich.

TDB-3: Guidelines for the assignment of uncertainties

Die Berechnung der Fehlerangaben, je nach Verfügbarkeit von Literaturdaten, und der Fehlerfortpflanzung werden hier diskutiert. Im Idealfall soll das 95%-Wahrscheinlichkeitsintervall ($\pm 2\sigma$) abgedeckt werden, entweder über einen nicht gewichteten Mittelwert, was bei einer geringen Anzahl von Daten zu großen Fehlerangaben führen kann, oder einen gewichteten Mittelwert, in dem die unterschiedlichen Fehler (oder Fehlerangaben) der Einzeldaten in der Rechnung berücksichtigt werden. Die Berechnung eines gewichteten Mittelwertes führt jedoch oftmals zu sehr kleinen Fehlerangaben, die weit unterhalb nicht zu vermeidender systematischer Fehlergrenzen liegen. Im Falle von nur wenigen (ein oder zwei) verfügbaren Werten kann der Fehler auch so gewählt werden, dass der komplette mögliche Fehlerbereich abgedeckt wird.

Im Zweifelsfall kann die Fehlerangabe auch über die Expertise der Reviewer abgeschätzt werden.

TDB-4: Guidelines for temperature corrections to thermodynamic data and enthalpy calculations

Dieser Bericht diskutiert verschiedene Näherungsverfahren zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Reaktionen und kalorimetrischen Daten sowie Schätzmethoden und Gleichungen zur Abschätzung von Wärmekapazitäten und Entropien für feste Phasen und gelöste Spezies. (Detailliertere Ausführungen zu diesen Themen sind in einem weiteren Buch der OECD Nuclear Energy Agency, "Modelling in Aquatic Chemistry" [ALL/BAN1997] beschrieben.) Insbesondere die Schätzmethoden für gelöste Spezies werden eher skeptisch beurteilt und in den NEA-TDB Reviews nicht benutzt.

TDB-5: Standards and conventions for TDB publications

In dieser Richtlinie sind die Bezeichnungen für die verwendeten Abkürzungen, Nomenklatur und Symbole für physikalische Größen, chemische Formeln und Reaktionen, Gleichgewichtskonstanten, Phasenbezeichnungen sowie der Code für Literaturzitate festgelegt.

TDB-6: Guidelines for independent peer review of TDB reports

Sämtliche Bücher der Serie "Chemical Thermodynamics" unterliegen einem Peer Review durch mehrere unabhängige Experten.

Spezifische Randbedingungen und Anforderungen an THEREDA:

Die NEA-Richtlinien TDB-1 bis TDB-5 sollen auch im Rahmen des THEREDA-Projektes zur Evaluierung neuerer experimenteller Daten verwendet werden, damit die Konsistenz und Nachvollziehbarkeit der Datenbasis gewährleistet ist. Die spezifischen Randbedingungen der von der THEREDA abzudeckenden Anwendungsgebiete erfordern jedoch zusätzliche Richtlinien, die zum Teil von den Guidelines der NEA-TDB abweichen müssen. Aufgrund der restriktiven Handhabung der Auswahlkriterien stellen die "Selected Values" der NEA-TDB eine unvollständige Datenbasis dar. Für die praktische Anwendung ist die Schließung von Datenlücken anhand wohlbegründeter

Schätzwerte (Kapitel 3.3) oder die Miteinbeziehung von weniger gut abgesicherten Daten z.T. dringend notwendig (s. Nagra-PSI Datenbasis [HUM/BER2002]). Diese zusätzlichen Daten müssen jedoch konsistent sein mit der NEA-TDB.

Ein weiterer signifikanter Unterschied der THEREDA gegenüber der NEA-TDB ist die zusätzliche Zusammenstellung von Ion-Wechselwirkungsparametern zur Anwendung der Pitzer-Gleichungen für Ionenstärkekorrekturen (s. Kapitel 3.2.33.2). Dies ergibt sich aus der spezifischen Anforderung, dass THEREDA auch die geochemische Modellierung in konzentrierten Salzlösungen ermöglichen muss, was mit der SIT nur begrenzt oder mit großen Fehlern möglich ist. Aufgrund dieser Anforderung muss auch das Problem der Behandlung schwacher Komplexe (Ion-Wechselwirkung oder Komplexbildung) anders umgesetzt werden. Dies betrifft insbesondere die Vorgehensweise bei Modellrechnungen in Chloridlösungen (s. Kapitel 3.3.5). In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass das Hauptaugenmerk der NEA-TDB bei der Auswertung von Reaktionsdaten in wässriger Lösung auf der Ermittlung der Konstanten bei unendlicher Verdünnung liegt. Darüber hinaus wurde traditionell primär auf experimentelle Daten in nicht-komplexierendem NaClO_4 -Medium zurückgegriffen; die experimentellen Daten in Chloridlösung fanden erst in späteren Reviews verstärkte Berücksichtigung [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008] und die Behandlung dieser Daten (als Ion-Wechselwirkung oder Komplexbildung) ist teilweise unterschiedlich für die verschiedenen Metallionen.

Die Anwendung der THEREDA zur Modellierung von chemischen Gleichgewichten in konzentrierten Salzlösungen mit entsprechend stark von $a_w = 1$ abweichenden Wasseraktivitäten erfordert darüber hinaus eine differenzierte Bezeichnung von hydratwasserhaltigen Festphasen wie $\text{AnO}_2(\text{s, hyd})$ (s. Kapitel 0). Im Falle solcher chemisch nicht exakt definierten metastabilen Oxyhydroxid-Festphasen hängen Wassergehalt und Partikelgröße und damit auch die thermodynamischen Eigenschaften in der Regel von der Präparationsmethode und dem Alterungszustand ab. Die ausgewählten Gleichgewichtskonstanten und thermodynamischen Daten repräsentieren lediglich einen "mittleren Wert". Ähnliches gilt für polymere Hydrolysespezies (Kolloide $< 3 \text{ nm}$), die im neutralen und alkalischen Bereich oftmals die Gesamtmetallkonzentration in Lösung bestimmen (s. Kapitel 3.3.4). Für diese Spezies sind in der NEA-TDB keine thermodynamischen Daten angegeben.

Die Reviews der NEA-TDB enthalten "Tables of Selected Values" zu Reaktionsdaten (für Gleichgewichtsreaktionen in wässriger Lösung), zu thermodynamischen Daten (für

festen, flüssigen und gasförmigen Elementen und Verbindungen sowie gelösten Spezies) sowie eine Zusammenstellung der verwendeten SIT-Koeffizienten. Bei den thermodynamischen Daten für Festphasen wird jedoch nicht differenziert zwischen thermodynamischen Daten für löslichkeitsbestimmende (z.T. metastabile) Festphasen, die aus Gleichgewichtsreaktionen in wässriger Lösung gewonnen wurden, und thermodynamischen Daten aus kalorimetrischen Messungen mit wohl-definierten stabilen kristallinen Festphasen. Letztere resultieren in der Regel aus thermochemischen Präparationen und sind oftmals nicht geeignet zur Vorhersage von Löslichkeitsdaten. Aus kinetischen Gründen sind häufig hydratisierte Oberflächen oder kleine amorphe Anteile der kristallinen Festphasen löslichkeitsbestimmend (s. Kapitel 3.3.2). Vor dem Hintergrund der Anwendung zur Vorhersage von Löslichkeiten wird eine solche Differenzierung in THEREDA angestrebt (s. Handbuch 4, Kapitel 4.2.2 „Datenklassen“). Die Problematik kinetisch gehemmter bzw. irreversibler Reaktionen erfordert auch eine Reihe von Anmerkungen bezüglich der Modellierung von Redoxreaktionen (s. Kapitel 3.4).

Die Unterschiede in Vorgehensweise und Richtlinien von NEA-TDB und THEREDA werden in den Kapiteln 3.1 - 3.3 näher erläutert und anhand von Beispielen demonstriert.

THEREDA-Datensätze zur Verwendung mit SIT und Pitzer-Modellen:

Thermodynamische Standarddaten, sowohl Gleichgewichtskonstanten ($\log K^\circ$) im Standardzustand und die molaren Standardreaktionsgrößen ($\Delta_r G^\circ_m$, $\Delta_r H^\circ_m$, $\Delta_r S^\circ_m$ und $\Delta_r C^\circ_{p,m}$), als auch die Standardbildungsgrößen ($\Delta_f G^\circ_m$ und $\Delta_f H^\circ_m$ sowie S°_m und $C^\circ_{p,m}$) hängen per Definition nicht davon ab, welches Ion-Wechselwirkungsmodell zur Beschreibung der Exzessgrößen und Aktivitätskoeffizienten gelöster Spezies verwendet wird. Im Idealfall enthält die Datenbasis für jede Reaktion und jede feste, flüssige, gasförmige oder gelöste Komponente jeweils einen festen, mit beiden Wechselwirkungsmodellen kompatiblen Wert für den jeweiligen thermodynamischen Parameter. Aus Gründen, die in den folgenden Abschnitten (Kapitel 3.1.2 - 3.1.3) geschildert werden, muss jedoch in Ausnahmefällen von dieser Richtlinie abgewichen werden. Die Gleichgewichtskonstanten bei $I = 0$ sind dann nicht unabhängig von den simultan bestimmten Ion-Wechselwirkungskoeffizienten, sondern bilden zusammen einen Gesamtdatensatz für die Modellierung der betreffenden Reaktion oder gar eines umfangreichen Systems. In diesen Fällen dürfen z.B. die in der NEA-TDB mit der SIT zu $I = 0$ extrapolierten $\log K^\circ$ -Werte nicht mit anderswo publizierten Pitzer-Parametern kombiniert werden für Modellrechnungen in Lösungen hoher Ionenstärke. Umgekehrt dürfen die simultan mit

diesen Pitzer-Parametern gefitteten $\log K^\circ$ -Werte natürlich auch nicht mit den SIT-Koeffizienten der NEA-TDB kombiniert werden.

Die THEREDA beinhaltet deshalb zwei parallele Datenbasen, eine zur geochemischen Modellierung anhand der SIT [CIA1980] - im Wesentlichen basierend auf der NEA-TDB - und eine zur geochemischen Modellierung unter Verwendung der Pitzer-Gleichungen [PIT1991]. In den Datenblättern wird daher explizit mit angegeben für welchen der beiden optionalen Rechen-codes die jeweils enthaltenen thermodynamischen Daten gültig sind.

3.1.2 Systematische Abweichungen von Datensätzen für SIT und Pitzer-Modell

Die SIT- und Pitzer-Gleichungen beinhalten unterschiedliche Terme sowohl zur Beschreibung der spezifischen Wechselwirkungen als auch für die Beschreibung des Debye-Hückel-Terms. Die unterschiedlichen spezifischen Wechselwirkungsterme führen primär bei höheren Ionenstärken zu Abweichungen in der Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten gelöster Ionen. Die Verwendung konstanter Werte für ϵ_{ij} und $Ba_j = 1.5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ im Debye-Hückel-Term der SIT kann jedoch auch bei niedriger Ionenstärke ($I < 0.1 \text{ mol/kg}$) zu systematischen Abweichungen in den Aktivitätskoeffizienten führen, insbesondere im Falle von hochgeladenen Ionen mit einer Ladung des Betrages $|z| > 3$ (siehe [GUI/FAN2003], Appendix D). Das gleiche gilt in noch stärkerem Maß für die Anwendung der extrem vereinfachenden Davies-Gleichung. Die semi-empirischen Funktionen der Pitzer-Gleichungen mit den binären Parametern $\beta^{(0)}_{ij}$, $\beta^{(1)}_{ij}$ und $\beta^{(2)}_{ij}$ erlauben einen exakteren Fit zur Beschreibung von experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten oder Aktivitätskoeffizienten bei niedriger Ionenstärke, insbesondere für 3:1- und 2:2-Elektrolyte. Bei der Verwendung der SIT oder der Pitzer-Gleichungen zur Extrapolation experimenteller Gleichgewichtskonstanten in realen Lösungen zu $I = 0$ führt dies zwangsläufig zu unterschiedlichen Standard-Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$. In der Regel liegen die Abweichungen zwischen den mit der SIT oder dem Pitzer-Modell berechneten $\log K^\circ$ -Werten (auf Basis derselben experimentellen Eingangsdaten) im Bereich der experimentellen Fehler. In diesem Fall wird in THEREDA ein einziger $\log K^\circ$ -Wert benutzt und auf eine optimale Anpassung für jeweils beide Modelle verzichtet bzw. entsprechende Ungenauigkeiten bei der Rückrechnung auf reale Systeme in Kauf genommen. Im Beispiel der Bildungskonstanten für die Hydroxidkomplexe und Carbonatkomplexe von Np(V) (Tabelle 3-1 wurden

die Werte aus der NEA-TDB (in [LEM/FUG2001] berechnet unter Verwendung der SIT) sowohl für die Modellierung mit der SIT als auch für die Modellierung mit den Pitzer-Gleichungen von THEREDA übernommen.

Tabelle 3-1 Bildungskonstanten $\log \beta^\circ(I = 0, 25^\circ\text{C})$ der Hydroxid- und Carbonatkomplexe von Np(V), berechnet mit der SIT und dem Pitzer-Modell [FAN/NEC1995].

Lösungsspezies	$\log \beta^\circ(\text{PITZER})$ [FAN/NEC1995]	$\log \beta^\circ(\text{SIT})^*$ [FAN/NEC1995]	$\log \beta^\circ(\text{SIT})^*$ [LEM/FUG2001]
$\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$	2.69 ± 0.13	2.7 ± 0.2	2.7 ± 0.7
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$	4.46 ± 0.06	4.35 ± 0.15	4.4 ± 0.4
$\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	5.03 ± 0.06	4.83 ± 0.15	4.96 ± 0.06
$\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	6.47 ± 0.14	6.55 ± 0.23	6.53 ± 0.10
$\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	5.37 ± 0.36	5.54 ± 0.09	5.50 ± 0.15

* Die Unterschiede zwischen den $\log \beta^\circ(\text{SIT})$ -Werten in [FAN/NEC1995] und [LEM/FUG2001] basieren auf der unterschiedlichen Berücksichtigung der verfügbaren Literaturdaten.

In Ausnahmefällen, insbesondere für einige Reaktionen mit hochgeladenen Ionen, beträgt der Unterschied zwischen den mit der SIT und dem Pitzer-Modell (aus denselben experimentellen Eingangsdaten) berechneten $\log K^\circ$ -Werten mehr als ± 0.2 log-Einheiten. Weitere Beispiele aus [GUI/FAN2003] sind nachfolgend aufgeführt. In Fällen, in denen die Rückrechnung mit einem festen $\log K^\circ$ -Wert für beide Ion-Wechselwirkungsmodelle zu konditionellen Konstanten führt, die deutlich von den experimentellen Werten abweichen (d.h. außerhalb des experimentellen Fehlerbereichs liegen) bevorzugt das THEREDA-Projekt eine pragmatische Lösung und benutzt für ein und dieselbe Reaktion zwei unterschiedliche Standard-Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ(\text{SIT})$ und $\log K^\circ(\text{PITZER})$.

Beispiele:

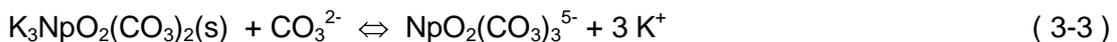
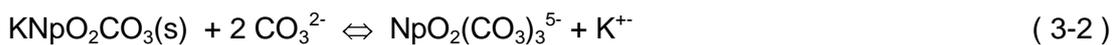
Fanghänel et al. [FAN/WEG1998], [FAN/KÖN1999] führten spektroskopische Untersuchungen zur stufenweisen Bildung des Cm(III)-Tetracarbonatkomplexes durch:



Die lineare SIT-Extrapolation der Daten in 1 - 6 m NaCl gegen $I = 0$ (Abbildung 3-1a) erscheint gerechtfertigt zu sein und führt zu $\log K^{\circ}_4 = -1.6 \pm 0.2$. Mit einem fixen Wert von $\log K^{\circ}_4 = -1.6$ ist jedoch mit den Pitzer-Gleichungen kein sinnvoller Fit der experimentellen Daten möglich. Unter Verwendung der Pitzer-Gleichungen für die Extrapolation gegen $I = 0$ wurde ein merklich unterschiedlicher Wert von $\log K^{\circ}_4 = -2.16$ berechnet [FAN/KÖN1999] (Abbildung 3-1b).

Basierend auf experimentellen Daten, die in [GRE/FUG1992] als zuverlässig beurteilt wurden, berechneten Pashalidis et al. [PAS/CZE1997] mit dem Pitzer-Modell einen Wert von $\log \beta^{\circ}_3(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}) = 21.3$. Dieser Wert ist etwas niedriger als $\log \beta^{\circ}_3 = 21.60 \pm 0.05$ [GRE/FUG1992], berechnet aus den gleichen Daten unter Verwendung der SIT.

Die Anwendung der SIT auf experimentelle Daten von [NOV/ALM1997] und [ALM/NOV1998] für die Reaktionen



führt zu $\log K^{\circ}_{s,3}(3-2) = -7.65 \pm 0.11$ und $\log K^{\circ}_{s,3}(3-3) = -9.96 \pm 0.06$, während [NOV/ALM1997] mit den Pitzer-Gleichungen Werte von $\log K^{\circ}_{s,3}(3-2) = -8.2 \pm 0.1$ und $\log K^{\circ}_{s,3}(3-3) = -10.5 \pm 0.1$ berechneten.

Ein weiteres Beispiel liefert die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



Die Verwendung der Pitzer-Gleichungen ist sicherlich mitverantwortlich für die Abweichung zwischen der von Rai et al. [RAI/FEL1998] bestimmten Gleichgewichtskonstanten, $\log K^{\circ}_{s,5}(3-4) = -22.15$, und dem Wert von $\log K^{\circ}_{s,5}(3-4) = -20.5 \pm 1.3$, der sich aus folgenden Konstanten in der NEA-TDB ergibt: $\log_{10} K^{\circ}_{s,0}(\text{UO}_2(\text{am, hyd})) = -54.5 \pm 1.0$ [GUI/FAN2003] und $\log \beta^{\circ}_5(\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}) = 34.0 \pm 0.9$ [GRE/FUG1992]. Diese Konstanten basieren auf unterschiedlichen experimentellen Methoden und Ionenstärke-Korrekturen mit der SIT.

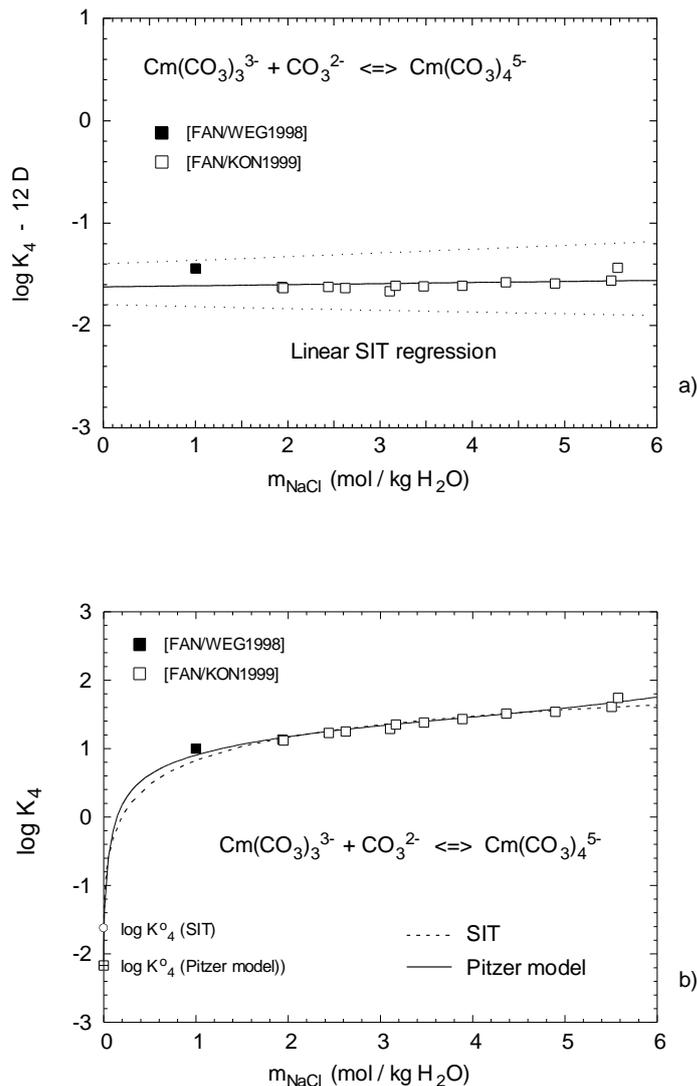


Abbildung 3-1 Anwendung (a) der linearen SIT-Regression und (b) der Pitzer-Gleichungen auf experimentelle Daten für die Reaktion $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ [FAN/WEG1998], [FAN/KÖN1999]

3.1.3 Unterschiedliche bzw. vereinfachende chemische Speziationsmodelle

In der Literatur existiert eine Reihe von Pitzer-Datensätzen zur Modellierung von Actinidlöslichkeiten in einem begrenzten chemischen System, die auf stark vereinfachenden Speziationsmodellen (und z.T. inkorrekten thermodynamischen Daten) basieren. Diese pragmatischen Modellansätze beinhalten ein Minimum an erforderlichen Lösungsspezies und dienen lediglich zur Beschreibung der Löslichkeitsdaten. Informationen zur aquatisch-chemischen Speziation, die aus anderen experimentellen Untersuchungsmethoden gewonnen wurden, werden in diesen Ansätzen häufig ignoriert. Ein

Paradebeispiel hierfür liefert der in [RAI/FEL1997] vorgeschlagene Datensatz zur Beschreibung der Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$ bzw. $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ bei 20-25°C in NaCl- und MgCl_2 -Lösungen im pH-Bereich 3 - 5. In diesem pH-Bereich bildet das Th^{4+} eine Vielzahl mononuklearer und polynuklearer Hydroxidkomplexe, deren Stöchiometrien stark von der Thorium-Gesamtkonzentration, pH, Medium und Ionenstärke abhängen [BAE/MES1976]. Dies ist seit einigen Jahrzehnten aus einer Vielzahl potentiometrischer Messungen und Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimenten bekannt. In einem umfangreichen Review der NEA-TDB [RAN/FUG2008] wurde (basierend auf allen verfügbaren Literaturdaten) mit der SIT ein umfangreicher und konsistenter Satz von Gleichgewichtskonstanten und Ion-Wechselwirkungskoeffizienten ermittelt (s. Tabelle 3-2). Für diese Spezies existieren jedoch keine Pitzer-Parameter und speziell für einige kationische Spezies mit hoher Ladung lassen sich die Pitzer-Parameter auch nicht näherungsweise abschätzen.

Der in [RAI/FEL1997] vorgeschlagene pragmatische Modellansatz zur Beschreibung der Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$ in NaCl- und MgCl_2 -Lösungen ignoriert die Th(IV)-Hydrolyse im pH-Bereich 3 - 5 und beschreibt die Variation der stark streuenden Löslichkeitsdaten ausschließlich mit dem Löslichkeitsprodukt von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$ und einem Satz von Pitzer-Parametern für das Th^{4+} -Ion. Allein schon aufgrund dieses extrem vereinfachenden (inkorrekten) chemischen Modells müssen die in der NEA-TDB und in [RAI/FEL1997] aus den Löslichkeitsdaten berechneten Werte für das Löslichkeitsprodukt von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$ stark voneinander abweichen (s. Tabelle 3-2). Darüber hinaus weichen auch die mit dem SIT-Koeffizienten der NEA-TDB und den Pitzer-Parametern aus [RAI/FEL1997] berechneten Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{Th}^{4+}}$ enorm voneinander ab (s. Abbildung 3-2). Der SIT-Koeffizient von $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg mol}^{-1}$ ([CIA1980], [RAN/FUG2008]) basiert auf osmotischen Koeffizienten von ThCl_4 -Lösungen [ROB1955]. Aus denselben Daten berechneten Pitzer und Mayorga [PIT/MAY1973] auch die binären Pitzer-Parameter in Tabelle 3-3. Rai et al. [RAI/FEL1997] benutzten hingegen die binären Pitzer-Parameter von Roy et al. [ROY/VOG1992], die auf emf (a_{HCl})-Messungen in wässrigen HCl- ThCl_4 -Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung (bis $\text{pH} \geq 3$) basieren. Sie enthalten einen $\beta^{(2)}$ -Parameter aufgrund dessen der berechnete Spurenaktivitätskoeffizient $\log \gamma_{\text{Th}^{4+}}$ in NaCl-Lösungen niedriger Ionenstärke erheblich vom Debye-Hückel-Gesetz abweicht. Die Hydrolyse des Th^{4+} -Ions wurde in [ROY/VOG1992] ebenfalls nicht berücksichtigt. Unter Benutzung dieser binären Parameter berechneten Rai et al. [RAI/FEL1997] ternäre Parameter für Th^{4+} - Na^+ -

Cl⁻ und Th⁴⁺-Mg²⁺-Cl⁻ durch Anpassung an ihre Löslichkeitsdaten für ThO₂(am, hyd) bei pH 3.5 - 5.5 in 0.6 - 6.0 m NaCl und 1.0 - 3.0 m MgCl₂.

Tabelle 3-2 Gleichgewichtskonstanten^{a)} und Ion-Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung der Löslichkeit von ThO₂(am, hyd) ≡ Th(OH)₄(am) in NaCl- und MgCl₂-Lösung

SIT-Modell, NEA-TDB [RAN/FUG2008]		Pitzer-Modell [RAI/FEL1997]		
log*K [°] _{s,0} (ThO ₂ (am, hyd)) = 8.5 ± 0.9		log*K [°] _{s,0} (ThO ₂ (am, hyd)) = 10.5		
Spezies	log*β [°]	ε(Th _m (OH) _n ^{4m-n} , Cl ⁻)	log*β [°]	Pitzer-Parameter
Th ⁴⁺		0.25 ± 0.03		siehe Tabelle 3-3
Th(OH) ³⁺	- 2.5 ± 0.5	0.19 ± 0.05	-	-
Th(OH) ₂ ²⁺	- 6.2 ± 0.5	0.13 ± 0.05	-	-
Th(OH) ₃ ⁺	-	0.06 ± 0.05	-	-
Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺	- 5.9 ± 0.5	0.40 ± 0.16	-	-
Th ₂ (OH) ₃ ⁵⁺	- 6.8 ± 0.2	0.29 ± 0.09	-	-
Th ₄ (OH) ₈ ⁸⁺	- 20.4 ± 0.4	0.70 ± 0.20	-	-
Th ₄ (OH) ₁₂ ⁴⁺	- 26.6 ± 0.2	0.25 ± 0.20	-	-
Th ₆ (OH) ₁₄ ¹⁰⁺	- 26.6 ± 0.2	0.25 ± 0.20	-	-
Th ₆ (OH) ₁₅ ⁹⁺	- 36.8 ± 1.5	0.72 ± 0.30	-	-
Th(OH) ₄ (aq)	- 17.4 ± 0.7	ε(Th(OH) ₄ (aq), j) = 0	(-19 ± 1) ^{b)}	λ(Th(OH) ₄ (aq), j) = 0

- a) log*K[°]_{s,0} für die Reaktion Th(OH)₄(am) + 4H⁺ <=> Th⁴⁺ + 2 H₂O(l)
log*β[°] für die Reaktion mTh⁴⁺ + nH₂O <=> Th_m(OH)_n^{4m-n} + nH⁺
- b) Zur Beschreibung der pH-unabhängigen Gleichgewichtskonzentration log [Th] in neutraler und alkalischer Lösung (nach Ultrafiltration oder Ultrazentrifugation):
Th(OH)₄(am) <=> Th(OH)₄(aq), mit log K[°]_{s,4} = log [Th(OH)₄(aq)] = - 8.5 ± 1.0

Tabelle 3-3 Pitzer-Parameter für das Th^{4+} -Ion bei 25°C

Binäre Wechselwirkungsparameter $\text{Th}^{4+}\text{-Cl}^-$				
$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	Quelle
1.014	13.33		- 0.1034	[PIT/MAY1973]
1.092	13.7	- 160	- 0.112	[ROY/VOG1992], [RAI/FEL1997]
$(\alpha_1 = 2), (\alpha_2 = 12)$				
Ternäre Wechselwirkungsparameter				
	θ		ψ	Quelle
$\text{Th}^{4+}\text{-H}^+$	0.60	$\text{Th}^{4+}\text{-H}^+\text{-Cl}^-$	0.37	[ROY/VOG1992]
$\text{Th}^{4+}\text{-Na}^+$	0.42	$\text{Th}^{4+}\text{-Na}^+\text{-Cl}^-$	0.21	[RAI/FEL1997]
$\text{Th}^{4+}\text{-Mg}^{2+}$	0.60	$\text{Th}^{4+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$	0.21	[RAI/FEL1997]

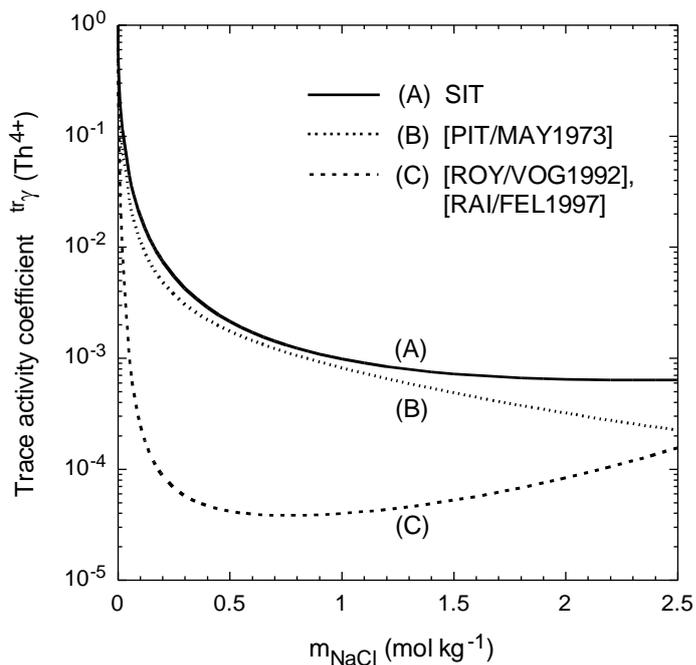


Abbildung 3-2 Spurenaktivitätskoeffizienten von Th^{4+} in NaCl -Lösung bei 25°C, berechnet mit dem SIT-Koeffizient $\epsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [CIA1980], [RAN/FUG2008] sowie mit den Pitzer-Parametern von Pitzer und Mayorga [PIT/MAY1973] und Rai et al. [RAI/FEL1997].

Das chemische Modell sowie die thermodynamischen Daten und Parameter in [RAI/FEL1997] und der NEA-TDB [RAN/FUG2008] sind somit weder konsistent noch miteinander kompatibel. Sie dürfen daher in keinem Fall miteinander kombiniert werden. Modellrechnungen mit den in der NEA-TDB (aus der gesamten verfügbaren Literatur) ausgewählten Gleichgewichtskonstanten und SIT-Parametern für $\text{ThO}_2(\text{am, hyd})$, Th^{4+} und die Th(IV)-Hydroxidkomplexe stimmen mit den Löslichkeitsdaten in [RAI/FEL1997] im Rahmen der Fehler überein. Für die Hydroxidkomplexe existieren jedoch keine Pitzer-Parameter. Die Miteinbeziehung dieser Spezies in Modellrechnungen mit den Pitzer-Gleichungen kann speziell für die hochgeladenen Spezies zu extremen Rechenartefakten führen, d.h. zu Löslichkeitsvorhersagen die um mehrere Größenordnungen falsch sind. Es scheint daher sinnvoller, neben dem SIT-Datensatz der NEA-TDB, vorerst den Pitzer-Datensatz des vereinfachenden Speziationsmodells von Rai et al. [RAI/FEL1997] (mit inkorrekten Gleichgewichtskonstanten und thermodynamischen Daten und einem pragmatisch angepassten Satz von Pitzer-Parametern) in der THEREDA zu übernehmen. Damit lässt sich zumindest die Löslichkeit beschreiben.

In solchen Fällen stellt THEREDA die Notwendigkeit heraus, den Pitzer-Datensatz zu überarbeiten. Mittelfristig sollte ein Satz von Pitzer-Parametern erarbeitet werden, der die geochemische Modellierung anhand der SIT und der Pitzer-Gleichungen mit einem möglichst einheitlichen und korrekten Satz von Spezies und thermodynamischen Daten ermöglicht.

3.2 Richtlinien für Analogie- und Schätzwerte

Die Verwendung direkter Schätzwerte für unbekannte thermodynamische Bildungsdaten, d.h. von molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^\circ_m$ oder molaren Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ_m$ für feste, flüssige, gasförmige und gelöste Verbindungen und Komplexe ist für geochemische Modellrechnungen nur dann sinnvoll, wenn die Unsicherheit unterhalb $\pm (5 - 10) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt. (Ein Fehler von $5.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in $\Delta_f G^\circ_m$ entspricht einer Unsicherheit von einer Größenordnung für die entsprechende Gleichgewichtskonstante.) Dies ist nach derzeitigem Kenntnisstand in der Regel nicht möglich. Ausnahmen beschränken sich auf feste Lösungen mit gut bekannten Daten für die Endglieder.

Ebenso wie die Autoren der NEA-TDB Reviews stehen auch die THEREDA- Partner der Abschätzung von Parametern zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von thermodynamischen Daten für feste und gelöste Komponenten sowie für Reaktionsdaten mit Skepsis gegenüber. Die Anwendung von semi-empirischen Ansätzen und Gleichungen zur Abschätzung von Standardwärmekapazitäten $C_{p,m}^\circ$ und -Entropien S_m° für feste Phasen und insbesondere für gelöste Spezies ist im THEREDA-Projekt derzeit nicht vorgesehen. Die in der NEA-TDB enthaltenen Schätzwerte für die Standardentropien einiger Actinidionen und -Verbindungen basieren weitestgehend auf wohlbegründeten Analogieschlüssen.

Die Einbeziehung von Analogie- und Schätzwerten zur Schließung von relevanten Datenlücken für die geochemische Modellierung betrifft in erster Linie Ion-Wechselwirkungsparameter für gelöste Spezies und Standardreaktionsdaten (Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$). Diese Daten basieren auf ausgeprägten Oxidationsstufen-Analogien und systematischen Trends in der Actiniden- und Lanthanidenreihe. Die meisten chemischen Eigenschaften der Actinidenelemente in den Oxidationsstufen An(III, IV, V oder VI), mit Ausnahme des Redox-Verhaltens, weisen ausgeprägte Ähnlichkeiten und Analogien auf [CHO1983], [GRE/PUI1997], [GUI/FAN2003]. Ähnliches gilt für die Lanthanide und, mit gewissen Einschränkungen, auch für andere Metallionen. Die systematischen Trends in den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und den Ion-Wechselwirkungsparametern korrelieren in der Regel mit der effektiven Ladung, Struktur und Radius der Aquoionen und ionischen Komplexe. Dieses wohlbekannte chemische Prinzip der Oxidationsstufen-Analogien und systematischer Trends in der Actinidenreihe kann man heranziehen zur Beurteilung oder Abschätzung von:

- Gleichgewichtskonstanten
 - a) Bildungskonstanten für aquatische Komplexe von Metallionen
 - b) Löslichkeitskonstanten für isostrukturelle Festphasen
- Ion-Wechselwirkungsparameter (SIT- und Pitzer-Koeffizienten)

Aufgrund spezifischer experimenteller Schwierigkeiten oder wegen des Mangels an geeigneten experimentellen und analytischen Methoden im Bereich von Spurenkonzentrationen ist eine Reihe von thermodynamischen Daten nicht experimentell zugänglich. In solchen Fällen ist es notwendig, auf geeignete Analoga zurückzugreifen. Cm(III)

besitzt beispielsweise Fluoreszenz-Eigenschaften, die spektroskopische Untersuchungen bei Konzentrationen unterhalb 10^{-7} mol/L ermöglichen. Die mittels TRLFS (time-resolved laser fluorescence spectroscopy) bestimmten Gleichgewichtskonstanten für Cm(III) sind oftmals genauer als die entsprechenden, auf unsicheren experimentellen Methoden basierenden Daten für Am(III) [FAN/KIM1998], [GUI/FAN2003]. Aus Gründen der einfacheren Handhabung werden oftmals auch die nicht-radioaktiven Lanthaniden Nd(III) and Eu(III) als Analoga für Am(III) untersucht. Im Falle der penta- und hexavalenten Actiniden sind die aquatische Chemie und die Gleichgewichtskonstanten von Np(V) bzw. U(VI) sehr gut bekannt und experimentell abgesichert. Dagegen sind zuverlässige Untersuchungen mit Pu(V) und Am(V) oder mit Np(VI) und Pu(VI) sehr selten, weil die experimentelle Bestimmung thermodynamischer Daten für Actiniden in den zuletzt genannten Oxidationsstufen wegen der z.T. unvermeidlichen Überlagerung von Redox-Reaktionen außerordentlich schwierig ist. In solchen Fällen sind Modellrechnungen basierend auf abgesicherten Daten von Oxidationsstufen-Analoga oftmals vorzuziehen.

3.2.1 Bildungskonstanten für aquatische Komplexe

Zahlreiche experimentell abgesicherte Bildungskonstanten aquatischer Metallionkomplexe weisen eine Reihe von Regelmäßigkeiten und Abhängigkeiten auf, die zur Abschätzung unbekannter Gleichgewichtskonstanten herangezogen werden können.

1.) Die Komplexbildungskonstanten von Metallionen mit vergleichbarer Elektronenkonfiguration korrelieren mit der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ${}^{\text{el}}E_{\text{M-L}}$ zwischen dem Metallion und den negativ geladenen Liganden [BAE/MES1976], [CHO1983], [CHO/RIZ1994], [GRE/PUI1997]:

$$\log \beta^{\circ}_{(\text{M})} \propto {}^{\text{el}}E_{\text{M-L}} \propto (z_{\text{M}} / d_{\text{M-L}}) \quad (3-5)$$

z_{M} = effektive Ladung des Metallions

$d_{\text{M-L}}$ = Abstand zwischen den Zentren von Metallion und Ligand

Diese empirische Korrelation mit effektiven Ladungen von $z_{\text{M}} = 2.3 \pm 0.1$ bzw. 3.2 ± 0.1 für die penta- und hexavalenten Actinidionen AnO_2^+ bzw. AnO_2^{2+} [CHO1983], [CHO/RIZ1994] ist in Abbildung 3-3 veranschaulicht für die Bildungskonstanten der Monohydroxokomplexe der Actinidionen An^{3+} (An = Pu, Am, Cm), An^{4+} (An = Th, U, Np, Pu), NpO_2^+ und UO_2^{2+} sowie einiger Übergangsmetallionen. Ähnliche Korrelationen

lassen sich für die Bildungskonstanten der Komplexe mit anderen Liganden erstellen (siehe Beispiele in [GRE/PUI1997], [HUM/BER2002]). Zur Darstellung der Korrelation zwischen den Komplexbildungskonstanten von M^{z+} -Ionen und der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie wird $\log \beta^\circ_{(M)}$ in der Literatur auch häufig einfach gegen z_M/r_M oder $(z_M)^2/r_M$ aufgetragen.

2.) Die Komplexbildungsstärke verschiedener Liganden unterliegt einer, mit gewissen Einschränkungen für alle Actinid- und Übergangsmetallionen gültigen Systematik.

3.) Die stufenweisen Komplexbildungskonstanten ($\log K^\circ_n$ für die Reaktionen $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$). nehmen mit zunehmender Ligandenanzahl systematisch ab.

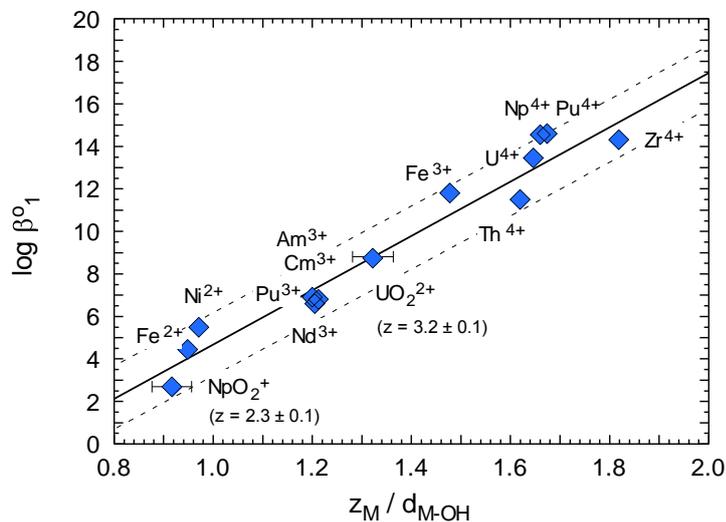


Abbildung 3-3 Bildungskonstanten der Monohydroxokomplexe von Actinidionen sowie einiger Übergangsmetallionen als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit OH^- ($\log \beta_1^0$ -Werte für die Reaktionen $M^{z+} + OH^- \rightleftharpoons M(OH)^{z-1}$ für Actinidionen, Ni^{2+} , Zr^{4+} und Th^{4+} aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [GAM/BUG2005], [BRO/CUR2005], [RAN/FUG2008], für Fe^{2+} und Fe^{3+} aus [BAE/MES1976] und für Nd^{3+} aus [NEC/ALT2009]; experimentelle Abstände d_{M-OH} bzw. d_{M-OH_2} aus [MAR1988], [NEC/KIM2000], [CHO/WAL2005]).

3.2.1.1 Analogiewerte für Actinidionen derselben Oxidationsstufe

Trivalente Actiniden und Lanthaniden

Aufgrund der ähnlichen Ionenradien der dreiwertigen Actinidionen Pu^{3+} , Am^{3+} und Cm^{3+} (112, 110 und 109 pm bei der Koordinationszahl $\text{CN} = 8$ [SHA1976], [CHO/RIZ1994]) sowie der Lanthanidionen Nd^{3+} , Sm^{3+} und Eu^{3+} mit Ionenradien von 111, 108 und 107 pm bei $\text{CN} = 8$ sind die realen Unterschiede zwischen den Bildungskonstanten von analogen Komplexen dieser Ionen kleiner als die Unsicherheiten der experimentellen Daten [NEC/FAN1998], [NEC/ALT2009]. Während für aquatische Am(III) - und/oder Cm(III) -Komplexe zuverlässige Daten vorliegen, abgesichert anhand zahlreicher und umfangreicher experimenteller Untersuchungen, liegen im Falle von Pu(III) nur für sehr wenige aquatische Komplexe verlässliche Daten vor. Diese Lücken können jedoch durch die Verwendung der Bildungskonstanten analoger Am(III) -, Cm(III) - oder Nd(III) -Komplexe geschlossen werden. Ähnliches gilt für Sm(III) , für das im Rahmen von THEREDA ebenfalls entsprechende Daten analoger Am(III) -, Cm(III) - oder Nd(III) -Komplexe empfohlen werden.

Tetravalente Actiniden

In der Reihe der tetravalenten Actiniden besitzt das Prinzip der Oxidationsstufenanalogie nur qualitative Gültigkeit. Die hohe Ladung und die deutliche Abnahme der Ionenradien in der Reihe Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} und Pu^{4+} (105, 100, 98 und 96 pm bei der Koordinationszahl $\text{CN} = 8$ [SHA1976], [CHO/RIZ1994]) bewirkt eine deutliche Abnahme des Quotienten z_M / d_{M-L} . Die Bildungskonstanten analoger Komplexe steigen dementsprechend in der Reihe $\text{Th(IV)} < \text{U(IV)} < \text{Np(IV)} \leq \text{Pu(IV)}$.

Pentavalente Actiniden

Bei den pentavalenten Actiniden ist die Oxidationsstufenanalogie praktisch perfekt. Die bekannten Bildungskonstanten analoger AnO_2^+ -Komplexe, z.B. analoger Hydroxid- und Carbonatkomplexe von Np(V) und Am(V) sind im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten gleich [RUN/KIM1994], [RUN/NEU1996]. Man kann daher davon ausgehen, dass dies auch für die experimentell nur schwer zugänglichen analogen Komplexe von Pu(V) gilt. Eine Ausnahme bildet das Protactinium, das in der fünfwertigen Oxidationsstufe nicht als Dioxokation, sondern als (bereits in saurer Lösung) partiell

hydrolysiertes Mono-Oxokation, $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$, vorliegt und dementsprechend völlig andere Eigenschaften besitzt.

Hexavalente Actiniden

Das Prinzip der Oxidationsstufenanalogie gilt auch für mononukleare U(VI)-, Np(VI)- und Pu(VI)-Komplexe mit einzähnigen Liganden [GUI/FAN2003]. Daher scheint es sinnvoll, die Bildungskonstanten der im alkalischen Bereich dominierenden Komplexe $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ und $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ als Analoga für die entsprechenden Np(VI)- und Pu(VI)-Komplexe zu benutzen. Letztere sind zwar unter oxidierenden Bedingungen im alkalischen Bereich als dominierende Lösungsspezies zu erwarten, es existieren jedoch keine quantitativen Untersuchungen hierzu. Die Oxidationsstufen-Analogie gilt jedoch nicht generell für alle An(VI)-Komplexe. Im Falle der zweizähnigen Carbonatkomplexe sind aus sterischen Gründen (die Abstände $\text{PuO}_2^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ sind ca. 3 pm kleiner als bei $\text{UO}_2^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$) die Bildungskonstanten des zweiten und dritten Pu(VI)-Carbonatkomplexes deutlich niedriger als diejenigen für U(VI) [PAS/CZE1997]. Die Bildungskonstanten der polynuklearen An(VI)-Hydrolysespezies nehmen ebenfalls ab in der Reihe $\text{U(VI)} > \text{Np(VI)} > \text{Pu(VI)}$ [CAS/MAG1972].

3.2.1.2 Schätzwerte basierend auf Korrelationen und semi-empirischen Modellen

Korrelationen zwischen den Komplexbildungskonstanten verschiedener Metallionen mit einem Liganden L und der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen M und L

Die bereits oben beschriebene empirische Korrelation zwischen $\log \beta_{(M)}^\circ$ und dem Quotienten (z_M / d_{M-L}), wird üblicherweise angewandt auf die erste Komplexbildungskonstante verschiedener Metallionen M mit einem bestimmten Liganden L. Die Einordnung der penta- und hexavalenten Actinidionen AnO_2^+ bzw. AnO_2^{2+} in diesen Korrelationen ergab sogenannte "effektive" Ladungen von $z_M = 2.3 \pm 0.1$ bzw. 3.2 ± 0.1 [CHO1983], [CHO/RIZ1994]. Die lineare Korrelation zwischen Komplexbildungskonstanten und elektrostatischer Wechselwirkung ist nicht auf Komplexe mit einem Liganden beschränkt, sondern lässt sich auch auf Komplexe mit höheren Ligandenzahlen anwenden. In Abbildung 3-4 und Abbildung 3-5 ist dies für Bildungskonstanten von Hydroxid- und Carbonatkomplexen veranschaulicht, Abbildung 3-4 zeigt jedoch auch, dass die einfache Korrelation zwischen $\log \beta_n^\circ$ und der elektrostatischen Wechselwirkung keine

allgemeingültige Möglichkeit zur Abschätzung unbekannter Hydrolysekonstanten aller Metallionen darstellt. Die deutlich niedrigeren Bildungskonstanten für die Th(IV)-Komplexe $\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}$ mit $n > 1$, im Vergleich zu den Werten für U(IV), Np(IV) und Pu(IV), lassen sich nicht allein mit den Unterschieden in den Ionenradien der An^{4+} -Ionen erklären, sondern resultieren auch aus Unterschieden in der für kovalente Anteile verantwortlichen Elektronenkonfiguration [NEC/KIM2001]. Ähnliches gilt auch für die Komplexe von Zr(IV).

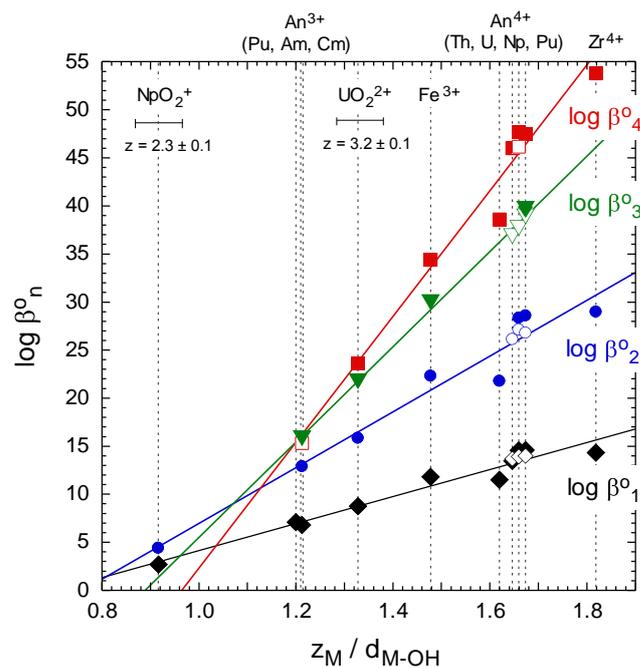


Abbildung 3-4 Bildungskonstanten mononuklearer Hydroxidkomplexe von Actinidionen, Fe^{3+} und Zr^{4+} ($\log \beta_n^0$ für die Reaktionen $\text{M}^{z+} + n \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_n^{z-n}$) als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit OH^- . (Gefüllte Symbole: Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [BRO/CUR2005], [RAN/FUG2008], für Fe^{3+} aus [BAE/MES1976]; offene Symbole: Daten aus neueren Arbeiten zur Hydrolyse von U(IV) [FUJ/YAM2003], Np(IV) [FUJ/KOH2008] und Pu(IV) [YUN/CHO2007], die erst nach dem Review [GUI/FAN2003] erschienen sind.)

Aus der anlogen Korrelation zwischen den bekannten Bildungskonstanten von Actinid-, Fe(II)- und Fe(III)-Carbonatkomplexen (Abbildung 3-5) lassen sich durch Inter- bzw. Extrapolation z.B. die unbekannt Werte für die An(IV)-Carbonatkomplexe $\text{An}(\text{CO}_3)_n^{4-2n}$ mit $n = 1 - 3$ oder für die Fe(II)- und Fe(III)-Komplexe $\text{Fe}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO}_3)^+$ und

$\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-$ abschätzen. Auch wenn diese Komplexe keine Dominanzbereiche besitzen, kann ihre Abschätzung bei der Auswertung und Beurteilung experimenteller Daten durchaus hilfreich sein (siehe weiter unten diskutiertes Beispiel aus [GRI2005]). Abbildung 3-5 demonstriert weiterhin die mit zunehmender Ligandenanzahl immer stärker werdenden Unterschiede zwischen den Bildungskonstanten der U(VI)- und Pu(VI)-Carbonatkomplexe. Die Abstände $\text{PuO}_2^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ sind ca. 3 pm kürzer, als bei $\text{UO}_2^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$; offensichtlich wirken bei den zweizähligen CO_3^{2-} -Liganden sterische Effekte dem rein elektrostatischen Effekt entgegen. Die Abstände $d_{\text{M-CO}_3}$ stammen aus der Kompilation in [NEC/KIM2000]).

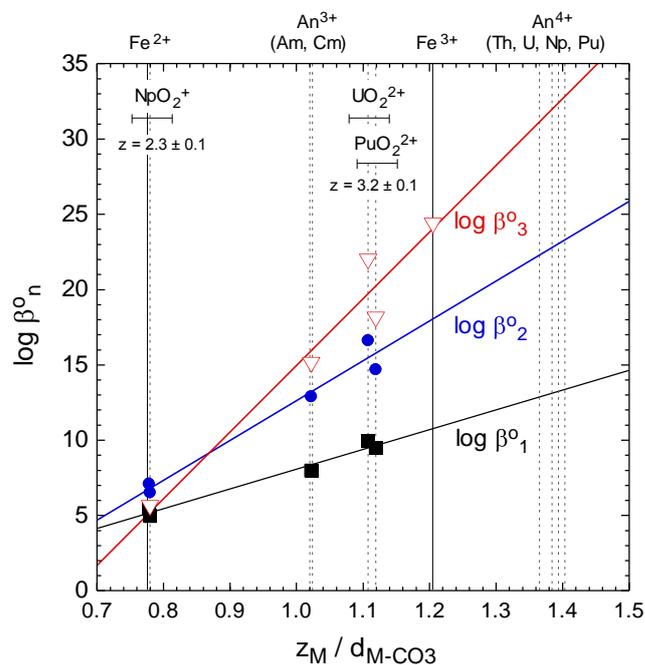


Abbildung 3-5 Bildungskonstanten der Mono-, Di- und Tricarbonatkomplexe von Actinidionen [GUI/FAN2003], Fe^{2+} [BRU/WER1992], und Fe^{3+} [GRI2005] als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit CO_3^{2-} ($\log \beta_n$ für die Reaktionen $\text{M}^{z+} + n \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{M}(\text{CO}_3)_n^{z-2n}$).

Korrelation zwischen den Bildungskonstanten analoger Komplexe verschiedener Metallionen

Für die meisten Metallionen nehmen die Komplexbildungskonstanten in erster Näherung in folgender Reihenfolge der Liganden zu:



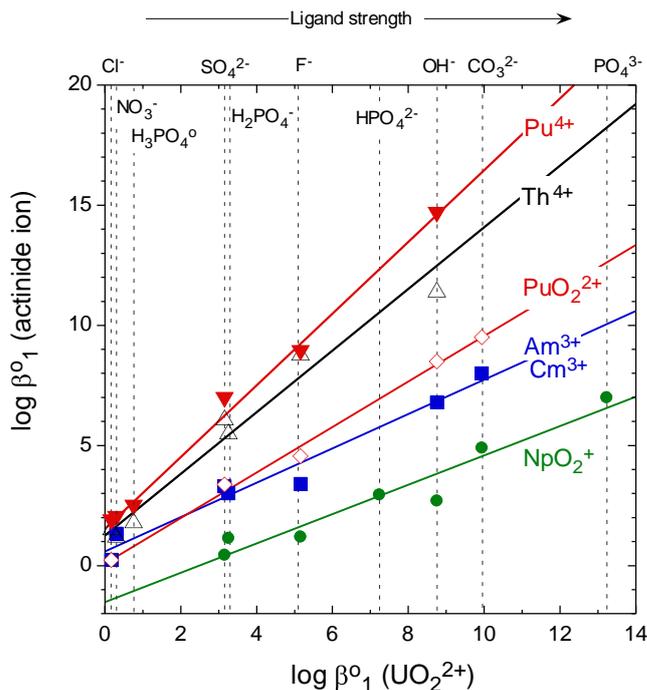


Abbildung 3-6 Korrelationen zwischen $\log \beta^{\circ}_1$ -Werten bekannter Komplexe der Actinidionen NpO_2^+ , Am^{3+} bzw. Cm^{3+} , Th^{4+} und Pu^{4+} und den $\log \beta^{\circ}_1$ -Werten der entsprechenden Komplexe des UO_2^{2+} -Ions. Außer dem Wert für $\text{NpO}_2(\text{PO}_4)^{2-}$ [MOR/KIM1996] stammen alle Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008].

Die Beobachtung, dass die Komplexierungsstärke verschiedener Liganden L^A , L^B , L^C , usw. einer gewissen Systematik unterliegt, ermöglicht eine größenordnungsmäßige Abschätzung unbekannter Daten. Die Auftragung der $\log \beta^{\circ}$ -Werte der Komplexe ML^A , ML^B , ML^C usw. eines gegebenen Metallions M gegen die entsprechenden $\log \beta^{\circ}$ -Werte der Komplexe $\text{M}'L^A$, $\text{M}'L^B$, $\text{M}'L^C$ usw. eines anderen Metallions M' ergibt in der Regel einen linearen Zusammenhang. Mit Hilfe eines bekannten $\log \beta^{\circ}$ -Wertes $\text{M}'L^D$ läßt sich dann die unbekannte Komplexbildungskonstante $\log \beta^{\circ}$ für den Komplex ML^D näherungsweise abschätzen. Abbildung 3-6 zeigt eine solche Korrelation exemplarisch für die $\log \beta^{\circ}_1$ -Werte bekannter Komplexe der Actinidionen NpO_2^+ , Am^{3+} bzw. Cm^{3+} , Th^{4+} und Pu^{4+} , aufgetragen gegen die $\log \beta^{\circ}_1$ -Werte der entsprechenden Komplexe des UO_2^{2+} -Ions. Außer dem Wert für $\text{NpO}_2(\text{PO}_4)^{2-}$ [MOR/KIM1996] stammen alle Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008]. Der Wert von $\log \beta^{\circ}_1(\text{NpO}_2(\text{PO}_4)^{2-}) = 7.0$, mit der SIT für $I = 0$ berechnet aus dem experimentellen Wert in 0.1 M NaClO_4 ($\log \beta_1 = 6.33 \pm 0.08$) [MOR/KIM1996], wurde im NEA-Review [LEM/FUG2001] nicht berücksichtigt, weil keine weitere Arbeit zu diesem Komplex existiert. Die Korrelation in

Abbildung 3-6 deutet jedoch darauf hin, dass diese Konstante durchaus realistisch ist. Der in [BYR/SHO1996] geschätzte Wert für $\text{Nd}(\text{PO}_4)(\text{aq})$, $\log \beta_1 = 8.88$ in 0.7 m NaCl, entsprechend $\log \beta^{\circ}_1 = 12.3$ bei $I = 0$, ist hingegen etwas außerhalb des Bereiches der für Am(III)/Cm(III) entsprechend dieser Korrelation zu erwartenden Bildungskonstante von $\log \beta^{\circ}_1 = 10.0 \pm 1.5$.

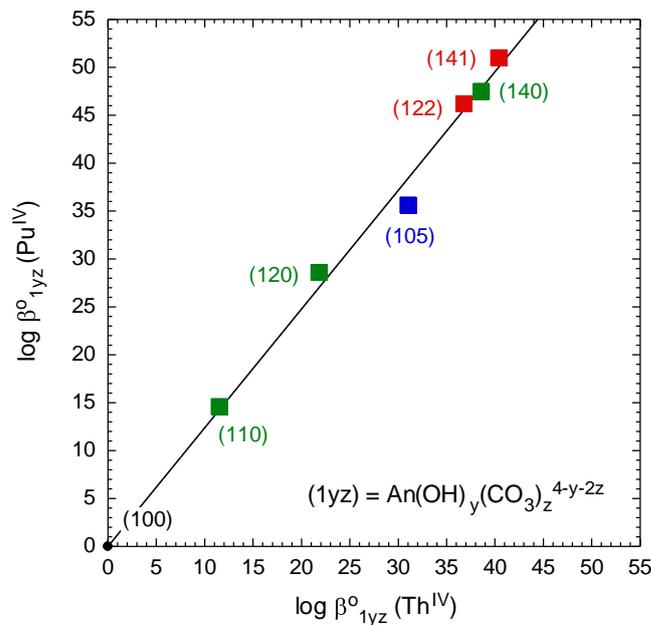


Abbildung 3-7 Korrelationen zwischen den Bildungskonstanten für Hydroxid-, Carbonat- und ternäre Hydroxocarbonatkomplexe von Pu(IV) und Th(IV) ($\log \beta^{\circ}_{1yz}$ für die Reaktionen $\text{An}^{4+} + y \text{OH}^- + z \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{An}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}$; mit Daten für Th(IV) aus [RAN/FUG2008] und für Pu(IV) aus [GUI/FAN2003] und [NEC/FAN2001] (siehe Text).

Die Korrelation zwischen den Bildungskonstanten $\log \beta^{\circ}$ analoger Komplexe von Metallion M und M' kann man ebenfalls anwenden auf Komplexe mit mehreren Liganden. Abbildung 3-7. zeigt die lineare Korrelation zwischen den Bildungskonstanten $\log \beta^{\circ}_{1yz}$ für Hydroxid-, Carbonat- und ternäre Hydroxocarbonatkomplexe $\text{An}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}$ von Pu(IV) und Th(IV). Bis auf die Bildungskonstanten für die ternären Pu(IV)-Komplexe (122) und (141) stammen die Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008]. Die in der FZK-INE Datenbasis [NEC/FAN2001] aufgenommenen, in [GUI/FAN2003] aufgrund mangelnder Absicherung der Komplexstöchiometrie jedoch nicht ausgewählten Konstanten für $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$ basieren auf experimentellen Daten von Rai et al. [RAI/HES1999b]. Sie

zeigen den entsprechend der analogen Th(IV)-Komplexe erwarteten Trend in Abbildung 3-7. Dieser Befund unterstützt die Auswahl der entsprechenden Komplexstöchiometrien und Bildungskonstanten zur Modellierung der Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ in carbonathaltigen Lösungen.

Systematischer Zusammenhang zwischen den Bildungskonstanten der Komplexe ML , ML_2 , ML_n eines Metallions M mit zunehmender Anzahl der Liganden L

Die systematische Abnahme der stufenweisen Komplexbildungskonstanten $\log K^\circ_n$ (für die Reaktionen $\text{ML}_{n-1} + \text{L} \leftrightarrow \text{ML}_n$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$) bzw. der Zusammenhang zwischen den Komplexbildungskonstanten $\log \beta^\circ_1 = \log K^\circ_1$ und $\log \beta^\circ_n = \log K^\circ_1 + \dots + \log K^\circ_n$ (für die Bildungsreaktionen $\text{M} + n \text{L} \leftrightarrow \text{ML}_n$) lässt sich mit Hilfe eines relativ einfachen elektrostatischen Ansatzes [NEC/KIM2000] beschreiben. Die Bildungskonstanten $\log \beta^\circ_n$ mononuklearer Komplexe eines Actinidions sind verknüpft über einen Term ${}^{\text{rep}}E_L$, der die Coulomb-Abstoßung zwischen den Liganden beschreibt, wobei die empirischen Parameter zur Beschreibung der Dielektrizitätskonstanten zwischen den Liganden zwar spezifisch für einen jeweiligen Liganden (OH^- , F^- , CO_3^{2-} , usw.), aber unabhängig vom Metallion sind [NEC/KIM2000], [NEC/KIM2001]:

$$\log \beta^\circ_n = n \log \beta^\circ_1 - {}^{\text{rep}}E_L / RT \ln 10 \quad (3-6)$$

Da die Summe der Abstoßungsenergien zwischen den Liganden mit zunehmender Ligandenanzahl n immer größer wird, nehmen die stufenweisen Konstanten $\log K^\circ_n = \log \beta^\circ_n - \log \beta^\circ_{n-1}$ mehr und mehr ab. Abbildung 3-8 zeigt die Anwendung von Gl. (3-6) mit den entsprechenden Parametern für CO_3^{2-} -Liganden [NEC/KIM2000] und OH^- -Liganden [NEC/KIM2001] zur Beschreibung der Bildungskonstanten $\log \beta^\circ_n$ der mononuklearen Carbonat- bzw. Hydroxidkomplexe der Actiniden.

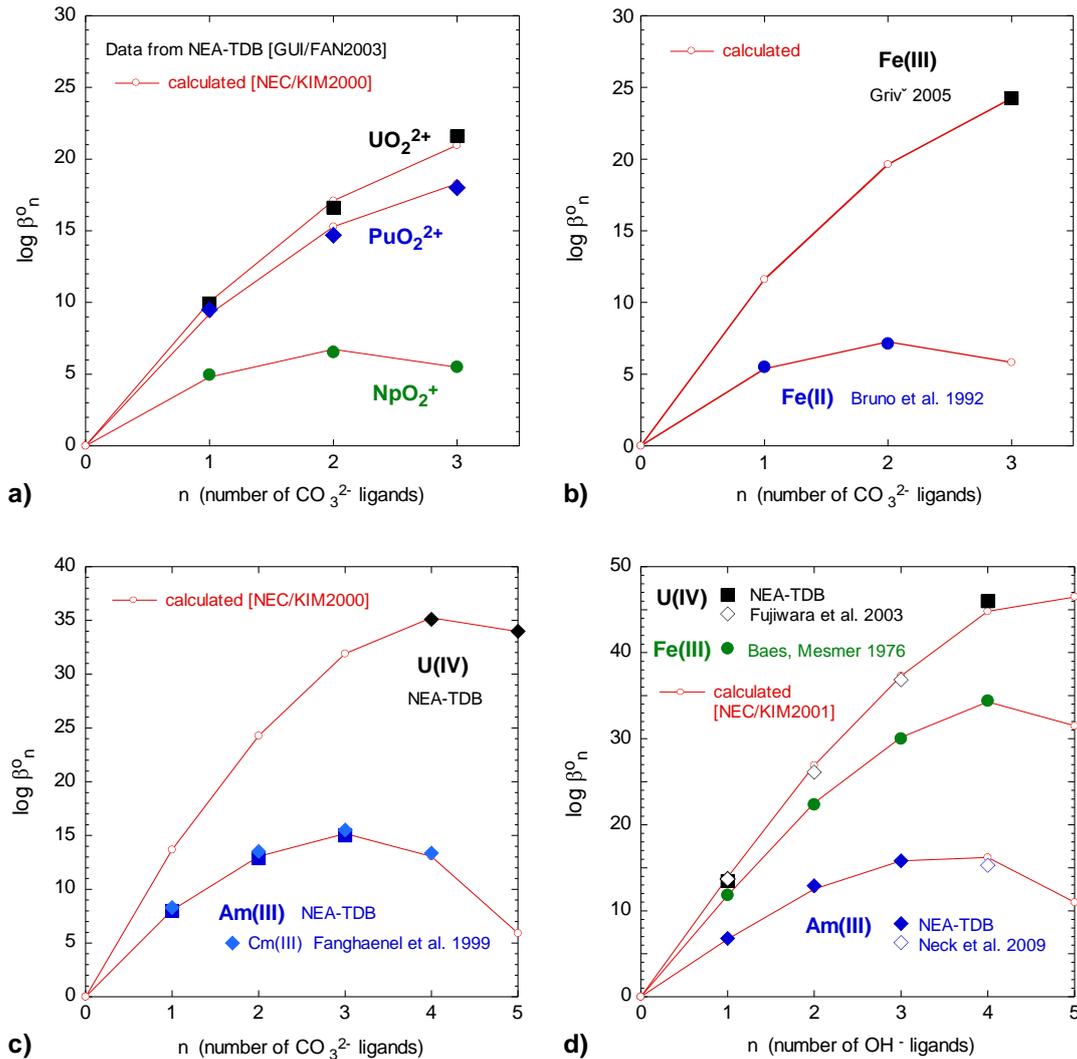


Abbildung 3-8 Anwendung des elektrostatischen Ligandenabstoßungs-Ansatzes von Neck und Kim [NEC/KIM2000], [NEC/KIM2001] zur Beschreibung der Komplexbildungskonstanten $\log \beta_n^\circ$ als Funktion der Anzahl von CO_3^{2-} - bzw. OH^- -Liganden (durchgezogene Linien).

a) Carbonatkomplexe der Actinylionen NpO_2^+ , UO_2^{2+} und PuO_2^{2+} (Daten aus [GUI/FAN2003]);

b) Carbonatkomplexe von Fe(II) und Fe(III) (Daten aus [BRU/WER1992] und [GRI2005]);

c) Carbonatkomplexe von Am(III) / Cm(III) (Daten aus [GUI/FAN2003] und [FAN/KÖN1999]) und U(IV) (Daten aus [GUI/FAN2003])

d) Hydroxidkomplexe von Am(III) (Daten aus [GUI/FAN2003] und [NEC/ALT2009]), Fe(III) (Daten aus [BAE/MES1976]) sowie U(IV) (Daten aus [GUI/FAN2003] und [FUJ/YAM2003]).

Dieser Zusammenhang bietet die Möglichkeit zur Beurteilung experimentell unsicherer Daten oder zur Abschätzung unbekannter Gleichgewichtskonstanten, z.B. für die U(IV)-Komplexe $U(CO_3)_n^{4-2n}$ mit 1, 2 und 3 Carbonatliganden [NEC/KIM2000], für den potenziell möglichen Fe(II)-Carbonatkomplex $Fe(CO_3)_3^{4-}$ [NEC/KIM2000], die Fe(III)-Carbonatkomplexe $Fe(CO_3)_n^{3-2n}$ mit $n = 1$ und 2 [GRI2005] oder die An(IV)-Hydroxidkomplexe $Th(OH)_3^+$, $U(OH)_2^{2+}$, $U(OH)_3^+$ und $Np(OH)_3^+$ [NEC/KIM2001], für die in den entsprechenden NEA-TDB Reviews keine thermodynamischen Daten empfohlen werden, weil die verfügbaren experimentellen Daten keine zweifelsfreie Evaluierung ermöglichten.

Semi-empirische Modelle

Verschiedene semi-empirische Modelle beinhalten den Versuch, die oben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Abhängigkeit von der effektiven Ladung des Metallions, Ionenradien und Ligandenstärke sowie der systematischen Abnahme stufenweiser Komplexbildungskonstanten umfassend zu beschreiben. So z. B. die "unified theory of metal ion complexation" von Brown und Sylva [BRO/SYL1987] und Brown und Wanner [BRO/WAN1987], die zur Vorhersage von Actinidionkomplexen mit einer Vielzahl unterschiedlicher Liganden benutzt werden, oder die "hard sphere models" von Moriyama et al. [MOR/PRA1994], [MOR/SAS2005], [MOR/SAS2006] zur Vorhersage der Bildungskonstanten von Actinidhydroxid- und -carbonatkomplexen. Diese Modelle erfordern die Einführung zahlreicher Fitparameter wie effektive Ladungen für Metallionen und Liganden, effektive Dielektrizitätskonstanten, spezifisch für Metallionen und Liganden [MOR/PRA1994], oder "hardness / softness parameters" und andere spezifische Parameter für die jeweiligen Metallionen und Liganden [BRO/SYL1987], [BRO/WAN1987]. Je umfassender und allgemeingültiger die Modelle, d.h., je mehr spezifische Parameter das Modell zur Beschreibung bekannter Komplexbildungskonstanten benötigt, desto schwieriger ist die generelle Anwendbarkeit zur Vorhersage der Bildungskonstanten unbekannter Komplexe, da dann zumeist spezifische Parameter fehlen. Diese Modelle haben durchaus eine gewisse Vorhersagekraft, allerdings weichen oftmals die vorhergesagten Bildungskonstanten für Komplexe mit drei oder mehr Liganden um zwei und mehr Größenordnungen von den experimentellen Werten ab. Insbesondere die Vorhersage von Bildungskonstanten polynuklearer Hydroxidkomplexe [MOR/SAS2005], [MOR/SAS2006] eignet sich bestenfalls für qualitative Betrachtungen, nicht jedoch für belastbare geochemische Modellrechnungen. Schätzwerte, die unter Zuhilfenahme einer der drei oben beschriebenen Korrelationen und Gesetzmäßigkeiten abgeleitet wurden, erscheinen daher zuverlässiger als die

Verwendung komplexer Modelle. Eine Unsicherheit unterhalb ± 1 log-Einheit lässt sich jedoch bestenfalls dann erzielen, wenn zwei unterschiedliche, auf verschiedenen Eingangsdaten und Zusammenhängen basierende Korrelationen zu übereinstimmenden Schätzwerten führen.

In diesem Kapitel sei zusätzlich angemerkt, dass die beschriebenen Korrelationen und Modellansätze zur Abschätzung unbekannter Komplexbildungskonstanten entweder direkt von den in der Korrelation verwendeten Literaturdaten abhängen oder auf empirischen Parametern basieren, die ihrerseits anhand bekannter Literaturwerte für Komplexbildungskonstanten ermittelt wurden. Die Qualität der Schätzwerte hängt also direkt von der Qualität der benutzten Eingangsdaten ab. Diese repräsentieren jedoch oftmals nicht den aktuellen Kenntnisstand bzw. wurden zum Teil sogar unkritisch aus der Literatur übernommen. Solche Schätzwerte dürfen nicht unkontrolliert in geochemische Modellrechnungen einfließen. In THEREDA ist daher nicht vorgesehen, Schätzwerte aus der Literatur ungeprüft zu übernehmen oder gar sämtliche Lücken im Falle fehlender Komplexbildungskonstanten durch Schätzwerte aufzufüllen. Analogie- oder Schätzwerte für Komplexbildungskonstanten sollten dann verwendet werden, wenn sie zur geochemischen Modellierung eines Systems zwar erforderlich sind, für die entsprechenden Randbedingungen jedoch keine experimentell bestimmten Werte vorliegen. Die Berücksichtigung eines aquatischen Komplexes mit einer geschätzten Bildungskonstante erfordert stets eine Überprüfung hinsichtlich der Kompatibilität mit existierenden Primärdaten (insbesondere Löslichkeitsdaten) im entsprechenden System. Dies wird im Rahmen von THEREDA nachvollziehbar dokumentiert, falls eine solche Überprüfung nicht bereits in der Literatur durchgeführt wurde.

Beispiel 1

Die Verwendung von Am(III)- und Cm(III)-Analoge für die unbekanntenen Hydrolysekonstanten von Pu(III) erwiesen sich als gut geeignet zur Beschreibung der Löslichkeit von Plutonium unter reduzierenden Bedingungen [NEC/ALT2007c], [NEC/ALT2009]. Unter stark oxidierenden Bedingungen in alkalischen Lösungen sind - analog zu Uran(VI) - die Komplexe $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$ und $\text{PuO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ zu erwarten, für die jedoch keine Daten vorliegen. Modellrechnungen sollten daher mit Analogiewerten der entsprechenden U(VI)-Komplexe durchgeführt werden.

Beispiel 2

Zur Modellierung tetravalenter Actiniden in carbonathaltigen Lösungen wurde auch in der Nagra/PSI Datenbasis [HUM/BER2002] die Verwendung von Schätzwerten empfohlen. In diesen Systemen war zwar bekannt, dass die Löslichkeit und die Speziation von ternären An(IV)-Hydroxocarbonatkomplexen bestimmt werden, die exakten Komplexstöchiometrien und Bildungskonstanten für die Komplexe von U(IV), Np(IV) und Pu(IV) wurden jedoch in der NEA-TDB [GRE/FUG1992], [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003] als nicht abgesichert eingestuft. Zur näherungsweisen Beschreibung der verfügbaren Löslichkeitsdaten wurden daraufhin, basierend auf einem Literaturwert für den Komplex $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$ [ÖST/BRU1994] und, unter Berücksichtigung des zu erwartenden Trends in der Reihe tetravalenter Actiniden, Schätzwerte für die analogen U(IV)-, Np(IV)- und Pu(IV)-Komplexe in die Datenbasis miteinbezogen [HUM/BER2002]. Spätere Arbeiten [ALT/NEC2005], [ALT/NEC2006] zeigten zwar, dass unter den entsprechenden Bedingungen nicht der Komplex $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$, sondern $\text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (analoge Komplexe wurden von Rai et al. auch für U(IV) [RAI/FEL1998], Np(IV) [RAI/HES1999a] und Pu(IV) [RAI/HES1999b] vorgeschlagen) sowie $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$ dominant sind, die in der Nagra/PSI Datenbasis [HUM/BER2002] eingefügten Schätzwerte für die Komplexe $\text{An}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$ beschreiben jedoch zumindest näherungsweise den löslichkeitserhöhenden Effekt von ternären An(IV)-Hydroxocarbonatkomplexen. In diesem Zusammenhang sei allerdings darauf hingewiesen, dass in THEREDA die aus den entsprechenden Löslichkeitsdaten abgeleiteten Bildungskonstanten für die Komplexe $\text{An}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{An}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{2-}$ empfohlen werden (vgl. dazu auch Abbildung 3-7).

Beispiel 3

Im Falle der mononuklearen Hydroxidkomplexe der tetravalenten Actiniden, $\text{An}(\text{OH})_n^{4-n}$, wurden in den Reviews der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008] lediglich für Pu(IV) ein vollständiger Satz von Bildungskonstanten für $n = 1 - 4$ ausgewählt. Für die Komplexe $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{U}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Np}(\text{OH})_3^+$, ließen die verfügbaren experimentellen Daten keine zweifelsfreie Evaluierung zu. Diese Bildungskonstanten lassen sich jedoch aus den $\log \beta^{\circ}_1$ - und $\log \beta^{\circ}_4$ -Werten für U(IV) sowie den $\log \beta^{\circ}_1$ -, $\log \beta^{\circ}_2$ - und $\log \beta^{\circ}_4$ -Werten für Th(IV) und Np(IV) anhand der oben beschriebenen Schätzmethoden (Abbildung 3-4 und Abbildung 3-3d) interpolieren [NEC/KIM2001]. Die Miteinbeziehung dieser Schätzwerte führt zu einer besseren Beschreibung der Löslichkeitsdaten für die entsprechenden amorphen Oxyhydroxide [NEC/KIM2001]. An dieser Stel-

le sei ferner angemerkt, dass der in [NEC/KIM2001] für U(IV) empfohlene Wert von $\log \beta^{\circ}_1 = 13.6 \pm 0.2$ (NEA-TDB: 13.46 ± 0.06) sowie die Schätzwerte $\log \beta^{\circ}_2 = 26.9 \pm 1.0$ und $\log \beta^{\circ}_3 = 37.3 \pm 1.0$ im Rahmen der Fehlerangaben übereinstimmen mit den in einer späteren Arbeit von Fujiwara et al. [FUJ/YAM2003] experimentell ermittelten Werten von $\log \beta^{\circ}_1 = 13.71 \pm 0.31$, $\log \beta^{\circ}_2 = 26.12 \pm 0.21$ und $\log \beta^{\circ}_3 = 36.85 \pm 0.36$.

Beispiel 4

Als weiteres Beispiel für die Verwendung bzw. Überprüfung von Schätzwerten seien an dieser Stelle Daten für die Carbonatkomplexe von Fe(II) und Fe(III) aufgeführt. Bruno et al. [BRU/WER1992] ermittelten aus Löslichkeitsdaten für $\text{FeCO}_3(\text{s})$ bei 25°C unter 1 bar $\text{CO}_2(\text{g})$ die Bildungskonstanten für die Fe(II)-Komplexe $\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{aq})$ ($\log \beta^{\circ}_1 = 5.5 \pm 0.2$) und $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ($\log \beta^{\circ}_2 = 7.1 \pm 0.2$), fanden aber keinen Hinweis auf die Bildung des Fe(II)-Tricarbonatkomplexes $\text{Fe}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ($\log \beta^{\circ}_3 < 6.7$). Die Anwendung des Liganden-Abstoßungsmodells in [NEC/KIM2000] ergab einen Schätzwert von $\log \beta^{\circ}_3 = 5.9$ (Abbildung 3-8b). Mit diesem Wert liegt die berechnete Konzentration des Tricarbonatkomplexes $\text{Fe}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ selbst bei den höchsten experimentellen Carbonatkonzentrationen in [BRU/WER1992] tatsächlich ungefähr eine Größenordnung unterhalb der Konzentration des Dicarbonatkomplexes $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$.

Zum Verhalten von dreiwertigem Eisen in der Carbonatlösung existierte bis vor kurzem lediglich eine einzige Arbeit, Löslichkeitsmessungen mit kolloidalen Hematit- oder Ferrihydrit-Partikeln bei pH 4 - 8 unter 0.3 und 1.0 bar $\text{CO}_2(\text{g})$ [BRU/STU1992], die in [HUM2000] zu Recht angezweifelt wurde. In ihrer Neuinterpretation dieser Löslichkeitsdaten von [BRU/STU1992] postulierten Bruno und Duro [BRU/DUR2000] den Fe(III)-Dicarbonatkomplex $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ als dominante Spezies bei höheren Carbonatkonzentrationen. In einer umfangreichen Arbeit zur Überprüfung der Daten für Fe(III) in Carbonatlösung bestimmte Grivé [GRI2005] sowohl die Löslichkeit von Ferrihydrit (unter 0.01, 0.3 und 1 bar $\text{CO}_2(\text{g})$) als auch von Hematit (unter 0.3 bar $\text{CO}_2(\text{g})$). Aus den experimentellen Daten im Bereich pH 7 - 8.5 folgte eindeutig der Fe(III)-Tricarbonatkomplex $\text{Fe}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ ($\log \beta^{\circ}_3 = 24.24 \pm 0.42$) als dominante Spezies. Die Anwendung des Liganden-Abstoßungsmodells (Abbildung 3-8b) und die Korrelation bekannter Werte von $\log \beta^{\circ}_1(\text{M}(\text{CO}_3)^{z-2})$ und $\log \beta^{\circ}_2(\text{M}(\text{CO}_3)_2^{z-4})$ gegen $z_{\text{M}} / d_{\text{M-CO}_3}$ (Abbildung 3-5) lieferten im Rahmen der Unsicherheiten übereinstimmende Schätzwerte für die ersten beiden Fe(III)-Carbonatkomplexe ($\log \beta^{\circ}_1(\text{Fe}(\text{CO}_3)^+) = 11.6 \pm 0.5$ bzw. 10.9 ± 1.0 und $\log \beta^{\circ}_2(\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-) = 19.6 \pm 0.5$ bzw. 18.7 ± 1.0). Die Miteinbeziehung

dieser Schätzwerte in die Berechnung der Löslichkeitskurven als Funktion von pH und $P(\text{CO}_2(\text{g}))$ bestätigte, dass weder der Mono- noch der Dicarbonatkomplex von Fe(III) relevant sind unter den experimentellen Bedingungen in [BRU/STU1992] und [GRI2005].

3.2.2 Löslichkeitskonstanten von Festphasen

Analogiewerte für Löslichkeitskonstanten

Actiniden (und ebenso Lanthaniden) in derselben Oxidationsstufe bilden Oxide, Hydroxide und Carbonat-Festphasen mit analogen Stöchiometrien und Kristallstrukturen. Dies gilt für alle Oxidationsstufen von An(III) bis An(VI). Kleine Unterschiede in den Ionenradien der Metallionen können jedoch signifikante Unterschiede in den Gitterenergien und somit auch in den Löslichkeitskonstanten bewirken. Die Löslichkeitsprodukte der amorphen An(IV)-Hydroxide $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$ bzw. Oxyhydroxide $\text{AnO}_2(\text{am, hyd})$ und der isostrukturellen kristallinen Dioxide $\text{AnO}_2(\text{cr})$ nehmen in der Reihe $\text{Th}(\text{IV}) > \text{U}(\text{IV}) > \text{Np}(\text{IV}) > \text{Pu}(\text{IV})$ mehrere Größenordnungen ab (s. Tabelle 3-4). Dieser Trend in den Löslichkeitsprodukten korreliert direkt mit der Abnahme der Ionenradien der An^{4+} -Ionen und der Abstände $d_{\text{An-O}}$ im Kristallgitter.

Im Falle der penta- und hexavalenten Actinylionen, AnO_2^+ bzw. AnO_2^{2+} , liegen die Unterschiede in den $\log K_{\text{sp}}^\circ$ -Werten der Hydroxide bzw. Oxyhydroxide sowie der Carbonate im Bereich der experimentellen Unsicherheiten. Die Löslichkeiten von Am(V)- und Np(V)-Hydroxiden $\text{AnO}_2\text{OH}(\text{am})$ und -Carbonaten $\text{NaAnO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ sind praktisch identisch [RUN/KIM1994], [RUN/NEU1996]. Dasselbe gilt für die Oxyhydroxide und Carbonate von U(VI), Np(VI) und Pu(VI). Offensichtlich hat die Variation des zentralen An(V)- oder An(VI)-Ions keine signifikante Auswirkung auf die Löslichkeit der Actinylion-Salze, die Variation von Gitter- und Hydratationsenergie ist gering oder kompensiert sich. Die Kenntnis, dass die Gleichgewichtskonstanten von analogen, isostrukturellen Np(V)- und Am(V)-Carbonatfestphasen im Rahmen der Unsicherheiten miteinander übereinstimmen, kann dazu benutzt werden, die entsprechenden (experimentell nicht verifizierten) Daten für Pu(V) abzuschätzen, bzw. in erster Näherung den analogen Gleichgewichtskonstanten für Np(V) und Am(V) gleichzusetzen. Ähnliches gilt für experimentell nicht verifizierte Festphasen von Np(VI) bzw. Pu(VI), deren Existenz in Analogie zu bekannten U(VI)-Festphasen (z.B. Na-, K- oder Ca-Uranatphasen) zu erwarten ist.

Bei analogen, isostrukturellen Festphasen von dreiwertigen Actiniden, Pu(III), Am(III), Np(III) und Lanthaniden wie Nd(III), Sm(III) und Eu(III) ist hingegen, ähnlich wie bei den tetravalenten Actiniden, ein gewisser Trend als Funktion der Ionenradien zu erwarten. Inter- oder extrapolierte Schätzwerte für analoge Festphasen, z.B. für Pu(III)-Carbonatfestphasen, sind daher mit deutlich größeren Unsicherheiten verbunden, als im Falle der penta- und hexavalenten Actiniden und (ohne das Vorliegen unterstützender experimenteller Primärdaten) eher nicht zu empfehlen.

Tabelle 3-4 Löslichkeitsprodukte $\log K^{\circ}_{sp}$ von festen Actinid-Hydroxiden/Oxiden und Carbonaten bei 25°C

	Th	U	Np	Pu	Am
AnO ₂ OH(am) a)			-8.7 ± 0.2	-9.0 ± 0.5	-8.7 ± 0.5
NaAnO ₂ CO ₃ H ₂ O (s, hyd) a)			-11.0 ± 0.24		-10.9 ± 0.4
AnO ₂ (OH) ₂ (s, hyd) bzw. AnO ₃ ·2H ₂ O(cr) a)			-22.8 ± 0.4 b)	-22.5 ± 0.4	-22.5 ± 1.0
AnO ₂ CO ₃ (s) a)			-14.76 ± 0.20	-14.60 ± 0.47	-14.65 ± 0.47
An(OH) ₃ (am) a)				-26.2 ± 1.5	-25.1 ± 0.8
An(OH) ₃ (cr) a)				-26.4 ± 0.6	
An(OH) ₄ (am) a)	-47.0 ± 0.8	-54.5 ± 1.0	-56.7 ± 0.5	-58.3 ± 0.5	
AnO ₂ (cr) c)	-54.3 ± 1.1	-60.9 ± 0.4	-63.7 ± 1.8 d)	-64.0 ± 0.5	-65.4 ± 1.7

a) NEA-TDB [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003], Review von Löslichkeitsmessungen

b) Mittelwert aus Löslichkeitsmessungen, s. Diskussion in [GUI/FAN2003]

c) Berechnet anhand thermochemischer Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003]

d) Rai et al. [RAI/SWA1987]. Der Wert der NEA-TDB, $\log K^{\circ}_{sp}(\text{NpO}_2(\text{cr})) = -65.75 \pm 1.08$, liegt außerhalb des für die Reihe der tetravalenten Actiniden beobachteten Trends. Er basiert auf $S^{\circ}_m(\text{Np}^{4+}(\text{aq})) = -(426 \pm 12) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [LEM/FUG2001]. Dieser Entropiewert weicht stark ab von dem in [RAI/SWA1987] benutzten Wert von $S^{\circ}_m(\text{Np}^{4+}(\text{aq})) = -(389 \pm 21) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [FUG/OET1976].

3.2.3 Ion-Wechselwirkungsparameter

Für zahlreiche aquatische Spezies, die lediglich als Spurenkomponenten in wässriger Lösung existieren, z.B. sämtliche Metallionkomplexe mit Hydroxid-, Carbonat-, Sulfat oder anderen Liganden, stammen die Aktivitäts- und Ion-Wechselwirkungskoeffizienten aus Untersuchungen zur Ionenstärke-Abhängigkeit entsprechender Gleichgewichtsreaktionen. Speziell in der älteren Literatur wurden diese Untersuchungen jedoch überwiegend in NaClO₄-Lösung durchgeführt. Für viele aquatische Spezies existieren daher keine experimentellen Daten in konzentrierten NaCl- oder MgCl₂-Lösungen, die eine

Bestimmung der entsprechenden Ion-Wechselwirkungsparameter zur Modellierung in Chloridlösungen ermöglicht. Fehlende Wechselwirkungs-Parameter müssen daher oftmals abgeschätzt werden.

Das einfachere, von der NEA-TDB [GRE/FUG1992] bevorzugte Ion-Wechselwirkungsmodell, die sogenannte "Specific Ion Interaction Theory (SIT)" [CIA1980] besitzt den Vorteil, dass bei niedrigeren Ionenstärken lediglich der Debye-Hückel Term von Bedeutung ist. Etwas ungenaue Schätzwerte für SIT-Koeffizienten haben keine signifikante Auswirkung auf Aktivitätskoeffizienten bei $I \leq 0.1$ mol/kg H₂O, wohingegen Schätzwerte für die Pitzer-Parameter $\beta^{(1)}$ auch bei niedriger Ionenstärke den berechneten Aktivitätskoeffizienten beträchtlich beeinflussen, insbesondere im Falle hochgeladener Ionen. Mit zunehmender Ionenstärke steigt jedoch auch der Einfluss der SIT-Koeffizienten auf den berechneten Aktivitätskoeffizienten. Die SIT besitzt darüber hinaus den Nachteil, dass sie bei höheren Ionenstärken, z.B. für konzentrierte MgCl₂-Lösungen, zu relativ großen Fehlern führen kann. Die meisten geochemischen Rechencodes basieren daher auf dem Ion-Wechselwirkungsmodell von Pitzer [PIT1991]. Dieser Ansatz wurde jedoch weder für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Spurenkomponenten konzipiert noch umfassend und systematisch angewandt hinsichtlich der Parametrisierung von Spurenkomponenten wie Metallionkomplexen. Im Falle fehlender Pitzer-Parameter sind Modellrechnungen mit den meisten Codes zwar leider möglich (die unbekanntenen Pitzer-Parameter werden zumeist einfach "gleich null" gesetzt), solche Modellrechnungen sind jedoch in keinsten Weise belastbar, weder für hohe noch für niedrige Ionenstärken. Belastbare Modellrechnungen, im Sinne einer größenordnungsmäßigen Vorhersage, erfordern zumindest die Einbeziehung von groben Schätzwerten für unbekanntene Pitzer-Parameter.

3.2.3.1 Analogiewerte

Der Aktivitätskoeffizient aquatischer Spezies wird bestimmt durch die Wechselwirkungen mit den anderen Ionen in der Lösung sowie mit den Lösungsmittel-Molekülen (H₂O). Für Aquoionen oder Komplexe mit gleicher Ladung und Symmetrie haben kleine Unterschiede im Ionenradius üblicherweise sehr geringfügige oder vernachlässigbare Auswirkungen auf den Aktivitätskoeffizienten [GRE/FUG1992]. Demzufolge können die Wechselwirkungskoeffizienten (SIT- bzw. Pitzer-Parameter) für die Aquoionen und die analogen Komplexe von Nd³⁺ und An³⁺ (für An = Np, Pu, Am, Cm) [FEL/RAI1990], [KÖN/FAN1997], AnO₂⁺ (für An = U, Np, Pu, Am) [RUN/NEU1996], [RAI/FEL2002],

[RAI/HES1999b] und AnO_2^{2+} (für $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) [PAS/CZE1997] einander gleichgesetzt werden. Im Falle der Aquoionen tetravalenter Actiniden, An^{4+} (mit $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$), führen die hohe Ladung sowie die etwas größeren Unterschiede in den Ionenradien auch zu gewissen systematischen Unterschieden in den Aktivitäts- und Wechselwirkungskoeffizienten [NEC/KIM2001], [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008] (Abbildung 3-9). Diese systematischen Trends findet man in verstärktem Maß für Alkali- und Erdalkali-Ionen, da in diesen Reihen die relativen Unterschiede in den Ionenradien größer sind als der Actinidenreihe.

In analogen Metallionkomplexen (z.B. in Carbonatkomplexen wie den An(IV) -Komplexen $\text{An}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ mit $\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) hat die Größe des zentralen Ions hingegen keinen merklichen Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten, da der Radius des Komplexes sowie seine Wechselwirkungen mit anderen Ionen und H_2O -Molekülen weitgehend von den Liganden bestimmt werden. Demzufolge können Ion-Wechselwirkungskoeffizienten analoger Metallionkomplexe mit gleicher nomineller Ladung in erster Näherung einander gleichgesetzt werden. Dieses Analogieprinzip gilt sowohl für SIT- als auch für Pitzer-Koeffizienten.

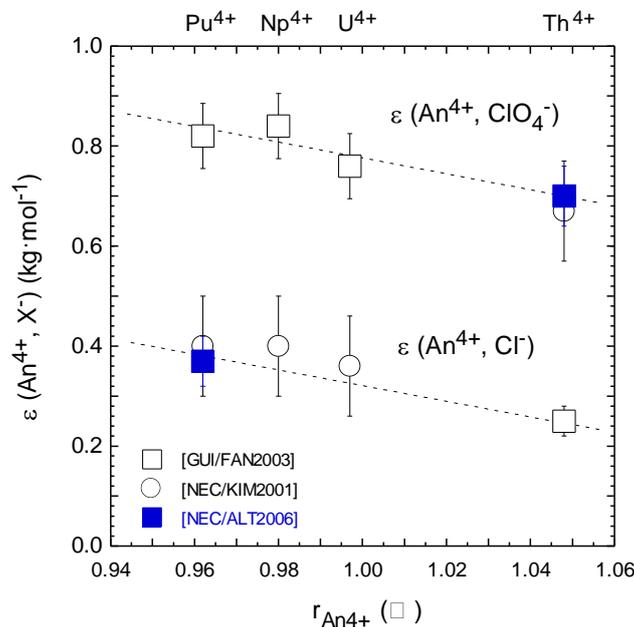


Abbildung 3-9 SIT-Koeffizienten $\epsilon(\text{An}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$ und $\epsilon(\text{An}^{4+}, \text{Cl}^-)$ tetravalenter Actinidionen als Funktion des Ionenradius ($r_{\text{An}^{4+}}$ für Koordinationszahl $\text{CN} = 8$ aus [CHO/RIZ1994]). Quadrate: SIT-Koeffizienten abgeleitet aus experimentellen Daten; Kreise: Schätzwerte aus [NEC/KIM2001]

3.2.3.2 Abschätzung unbekannter SIT-Koeffizienten

Die Abschätzung unbekannter SIT-Koeffizienten wird auch in den Reviews der NEA-TDB in zahlreichen Fällen praktiziert, insbesondere zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten bei $I = 0$, wenn z.B. experimentelle Daten bei nur einer Ionenstärke vorliegen. Auch wenn die experimentellen Daten stark streuen oder die Daten bei niedrigen Ionenstärken aus experimentellen Gründen hohe Unsicherheiten aufweisen, wird die Benutzung sinnvoll abgeschätzter SIT-Koeffizienten gegenüber einem simultanen Fit von $\Delta\varepsilon$ und $\log K^\circ$ bevorzugt. Entsprechend dem empirisch beobachteten Zusammenhang zwischen den Ion-Wechselwirkungskoeffizienten und der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungen mit Wassermolekülen und anderen Ionen des Mediums basieren die Kriterien und Korrelationen zur Abschätzung unbekannter Wechselwirkungskoeffizienten auf dem Prinzip bekannter Werte für Ionen gleicher Ladung, ähnlicher Größe und Struktur [GRE/FUG1992], [SIL/BID1995], [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003], [NEC/KIM2001]. Der Einfluss der Ionenradien auf die Größe der SIT-Koeffizienten in der Reihe von Metallionen gleicher Ladung ist dabei deutlich niedriger als im Falle der Komplexbildungskonstanten. Für die tetravalenten Actinidionen resultiert eine leichte, aber systematische Abhängigkeit der Wechselwirkungsparameter $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$ und $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{Cl}^-)$ vom Ionenradius $r_{\text{An}^{4+}}$ sowie ein systematischer Unterschied zwischen den Parametern für die Wechselwirkung mit Perchlorat- und Chloridionen. Darauf basieren z.B. die in [NEC/KIM2001] vorgeschlagenen Schätzwerte für die unbekannteren SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$, $\varepsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{Cl}^-)$, $\varepsilon(\text{Np}^{4+}, \text{Cl}^-)$ und $\varepsilon(\text{U}^{4+}, \text{Cl}^-)$, wobei die ersten beiden Schätzwerte in einer späteren Arbeit [NEC/ALT2006] experimentell bestätigt werden konnten (Abbildung 3-9).

Auch wenn keine Analoga mit vergleichbarer Größe und/oder Struktur vorhanden sind (z.B. für kationische und anionische Metallionkomplexe mit Hydroxid-, Carbonat-Sulfatliganden), ermöglicht die Benutzung von mittleren Werten bekannter Koeffizienten für Ionen der gleichen Ladung eine grobe Abschätzung von SIT-Koeffizienten (mit einer Genauigkeit von ± 0.1 bis $\pm 0.2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), so dass Ionenstärkekorrekturen bis zu $I = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ mit einer akzeptablen Unsicherheit durchgeführt werden können. SIT-Koeffizienten für die Wechselwirkung zwischen komplexen Kationen C^{z+} und Cl^- oder zwischen Na^+ -Ionen und komplexen Anionen A^{z-} (Oxoanionen, Hydroxid-, Carbonat-Sulfatkomplexe, usw.) können entsprechend ihrer Ladung mit den Werten in Tabelle 3-5 als erster Näherung abgeschätzt werden. Oftmals existieren auch besser geeignete Analoga mit kleineren Unsicherheiten.

Tabelle 3-5 Schätzwerte für SIT-Koeffizienten zwischen komplexen Kationen C^{z+} und Cl^- sowie zwischen Na^+ und komplexen Anionen A^{z-} , basierend auf Erfahrungswerten für Oxoanionen und anionischen Komplexen mit entsprechender Ladung

z+	$\varepsilon(C^{z+}, Cl^-)$ ($kg \cdot mol^{-1}$)	z-	$\varepsilon(Na^+, A^{z-})$ ($kg \cdot mol^{-1}$)
6+		6-	- 0.30
4+		5-	- 0.25
3+		4-	- 0.20
2+	0.10	3-	- 0.15
1+	0.05	2-	- 0.10
0	0.00	1-	- 0.05

SIT-Koeffizienten für Kationen in Chlorid- und Perchloratlösungen

Wie bereits erwähnt, existieren aus experimentell-historischen Gründen weitaus mehr SIT-Koeffizienten $\varepsilon(C^{z+}, ClO_4^-)$ als die für Modellrechnungen in Chloridlösungen benötigten entsprechenden Wechselwirkungskoeffizienten $\varepsilon(C^{z+}, Cl^-)$. Für die Abschätzung von unbekanntem SIT-Koeffizienten für die Wechselwirkung zwischen Kationen und Chloridionen, ergibt sich daraus eine weitere, mit relativ geringen Unsicherheiten verbundene Möglichkeit. Diese basiert auf einer empirischen, für praktisch alle ein- bis vierwertigen Metallionen (einschließlich Dioxoactinyl-(V und VI)-, H^+ - und NH_4^+ -Ionen) gültige Korrelation zwischen den SIT-Koeffizienten $\varepsilon(M^{z+}, ClO_4^-)$ und $\varepsilon(M^{z+}, Cl^-)$ [NEC/ALT2006], [RAN/FUG2008] (Abbildung 3-10):

$$\varepsilon(M^{z+}, Cl^-) = \{0.03 + 0.38 \varepsilon(M^{z+}, ClO_4^-) \pm 0.05\} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3-7)$$

Mit den bekannten SIT-Koeffizienten $\varepsilon(Fe^{2+}, ClO_4^-) \approx \varepsilon(Co^{2+}, ClO_4^-) = (0.34 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\varepsilon(Fe^{3+}, ClO_4^-) = (0.56 \pm 0.03) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus der NEA-TDB erhält man z.B. über die Korrelation in Abbildung 3-10 Schätzwerte von $\varepsilon(Fe^{2+}, Cl^-) = (0.16 \pm 0.05) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\varepsilon(Fe^{3+}, Cl^-) = (0.24 \pm 0.05) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Schätzwerte sind vergleichbar mit SIT-Koeffizienten für andere zwei- und dreiwertige Übergangsmetallionen. Die Gültigkeit dieser Korrelation wurde auch für monomere und oligomere, z.T. hochgeladene Hydroxidkomplexe von Th(IV) [RAN/FUG2008] und Zr(IV) [ALT/NEC2008] beobachtet. Sie kann also auch zur Ermittlung von Schätzwerten für komplexe Kationen verwendet werden.

In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass alle Wechselwirkungen der Metallionen sowie der kationischen Metallionkomplexe mit Chlorid (inklusive der Bildung von schwachen Chloridkomplexen) in diesen Wechselwirkungskoeffizienten $\varepsilon(\text{C}^{Z+}, \text{Cl}^-)$ enthalten sind, d.h., bei Verwendung dieser SIT-Koeffizienten dürfen keine Chloridkomplexe in das chemische Modell miteinbezogen werden (s. Kapitel 3.3.5).

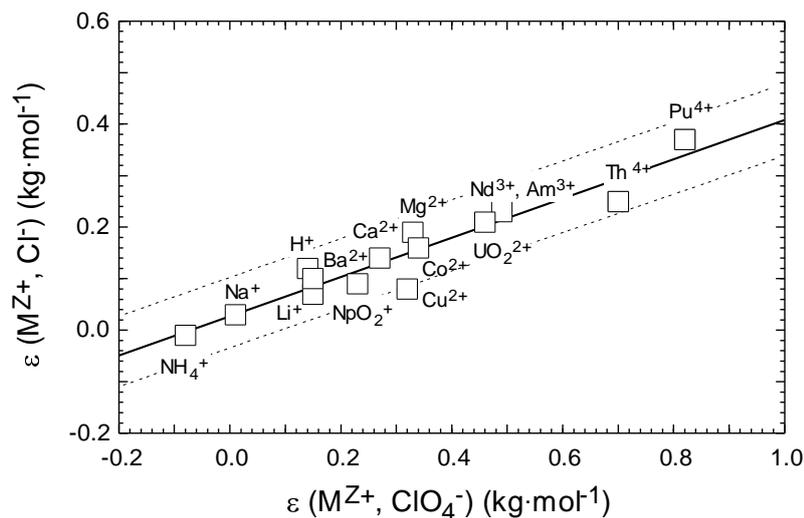


Abbildung 3-10 Korrelation zwischen SIT-Koeffizienten für Metallionen in Chlorid- und Perchloratlösung (aus [NEC/ALT2006], [RAN/FUG2008]).

SIT-Koeffizienten für Anionen in Chlorid- und Perchloratlösungen

Da die SIT sämtliche Ion-Wechselwirkungsparameter für gleichnamig geladene Ionen, d.h. für Kation-Kation und Anion-Anion Paare gleich null setzt, sind Aktivitätskoeffizienten für Anionen in äquimolalen NaClO₄ und NaCl-Lösungen "per Definition" gleich. In [GUI/FAN2003], Appendix D sind jedoch Beispiele diskutiert, in denen diese Approximation zu größeren Ungenauigkeiten führen kann, wenn aus experimentellen Daten in NaClO₄-Lösungen abgeleitete Werte für $\varepsilon(\text{A}^{Z-}, \text{Na}^+)$ benutzt werden für Modellrechnungen in NaCl-Lösung. Dies betrifft z.B. Carbonat- und Sulfatkomplexe mit höherer negativer Ladung. Da THEREDA in erster Linie eine Datenbasis zur Modellierung in geochemisch relevanten Chloridlösungen darstellt, wird in solchen Fällen - abweichend von der NEA-TDB - der aus experimentellen Daten in NaCl-Lösung ermittelte Wert $\varepsilon(\text{A}^{Z-}, \text{Na}^+)$ empfohlen; z.B. $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})_{\text{NaCl}} = (-0.29 \pm 0.11) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (kompatibel mit dem Wert $\varepsilon(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}, \text{K}^+)_{\text{KCl}} = (-0.21 \pm 0.07) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [GUI/FAN2003], Appendix D) anstatt $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})_{\text{NaClO}_4} = (-0.53 \pm 0.19) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ [LEM/FUG2001].

3.2.3.3 Abschätzung unbekannter Pitzer-Parameter

Für die meisten aquatischen Metallionkomplexe und Actinidspezies existieren keine experimentellen Daten, die es erlauben, einen kompletten Satz von Pitzer-Parametern zu ermitteln. Die experimentellen Daten für Metallionkomplexe mit Hydroxid, Carbonat oder anderen Liganden stammen durchweg aus Untersuchungen, in denen diese Komplexe als Spurenkomponenten in einem Elektrolyten (z.B. MX) vorliegen. In diesem Fall können die binären Wechselwirkungsparameter $\beta^{(0)}_{ik}$ und C^{ϕ}_{ik} (für entgegengesetzt geladene Ionen i und k) nicht separiert werden von den entsprechenden ternären Wechselwirkungsparametern θ_{ij} und ψ_{ijk} (für gleichnamig geladene Ionen i und j und das entgegengesetzt geladene Ion k), weil ihr Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten γ_i in gleicher Weise von der molalen Elektrolytkonzentration m_{MX} abhängt: $\ln \gamma_i \propto (\beta^{(0)}_{ik} + \theta_{ij})m_{MX}$ und $\ln \gamma_i \propto (C^{\phi}_{ik} + \psi_{ijk})(m_{MX})^2$ für Kation i in Elektrolytlösung MX, wobei $k = X^-$ und $j = M^+$, bzw. für Anion i in Elektrolytlösung MX, wobei in diesem Fall $k = M^+$ und $j = X^-$. Oftmals fehlen auch die notwendigen experimentellen Daten bei entsprechend hoher oder niedriger Ionenstärke zur simultanen Anpassung einer Gleichgewichtskonstanten $\log K^{\circ}$ sowie der binären Parameter $\beta^{(0)}_{ik}$, $\beta^{(1)}_{ik}$ und C^{ϕ}_{ik} .

Eine Möglichkeit zur Abschätzung binärer Pitzer-Parameter besteht darin, dass man bekannte oder leichter abzuschätzende Wechselwirkungskoeffizienten ε_{ik} des SIT-Ansatzes in Pitzer-Koeffizienten $\beta^{(0)}_{ik}$ und $\beta^{(1)}_{ik}$ "umrechnet" [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998]. Die Triple-Wechselwirkungsparameter C^{ϕ}_{ik} , die in konzentrierten Salzlösungen in hohem Maß die Aktivitätskoeffizienten beeinflussen, können nicht abgeschätzt werden. Sie werden daher üblicherweise gleich null gesetzt. Das gleiche gilt für die Mischungsparameter θ_{ij} und ψ_{ijk} . Letztere können im Falle von Spurenkomponenten in einem Elektrolyten MX ohnehin nicht von den entsprechenden binären Parametern separiert werden.

Basierend auf der mathematischen Beziehung zwischen den SIT- und Pitzer-Gleichungen sowie bekannten Wechselwirkungskoeffizienten ermittelten Plyasunov et al. [PLY/FAN1998] die in Tabelle 3-6 aufgeführten valenztyp-spezifischen Abschätzungen für $\beta^{(1)}_{ik}$ in Kombination mit der jeweiligen Beziehungen zwischen $\beta^{(0)}_{ik}$ und ε_{ik} . Alternativ zu dieser Vorgehensweise können auch die anhand der SIT und den entsprechenden Wechselwirkungskoeffizienten berechneten Aktivitätskoeffizienten zum Anfitzen der jeweiligen binären Pitzer-Parameter benutzt werden. Auf diese Weise wurden in der FZK-INE Datenbasis [NEC/FAN2001] Pitzer-Parameter für einige aquati-

sche Spezies tetravalenter Actiniden abgeschätzt. Der Gültigkeitsbereich der so erhaltenen Pitzer-Koeffizienten ist jedoch zwangsläufig auf den Gültigkeitsbereich (Medium und Ionenstärke) der zugrunde liegenden SIT-Koeffizienten beschränkt.

Tabelle 3-6 Abschätzung binärer Pitzer-Parameter $\beta_{ik}^{(0)}$ und $\beta_{ik}^{(1)}$ für verschiedene Valenztypen, basierend auf einer Korrelation zwischen den SIT- und Pitzer-Gleichungen [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998].

Ionenkombination	$(\beta_{ik}^{(0)} - \epsilon_{ik}(1/2) \ln 10)$	$\beta_{ik}^{(1)}$
M^+/X^-	0.035	$0.34 \approx 0.3$
M^{2+}/X^- und M^+/X^{2-}	0.150	$1.56 \approx 1.6$
M^{3+}/X^- und M^+/X^{3-}	0.366	$4.29 \approx 4.3$
M^{4+}/X^- und M^+/X^{4-}	0.754	$8.89 \approx 8.9$

Plyasunov et al. [PLY/FAN1998] entwickelten des Weiteren eine Methode zur Abschätzung von Pitzer-Parametern aus einer limitierten Anzahl von Gleichgewichtskonstanten $\log K'$ bei verschiedener Ionenstärke für eine bestimmte Gleichgewichtsreaktion. Diese Methode kombiniert die Anwendung der SIT zur Bestimmung von $\log K^\circ$ bei $I = 0$ mit einer Korrelation zwischen Δz^2 der Reaktion und $\Delta\beta^{(1)}$, was über bekannte $\beta_{ik}^{(1)}$ -Parameter der involvierten Reaktanden zu dem unbekanntem $\beta_{ik}^{(1)}$ -Parameter des Metallion-Komplexes führt. Der unbekanntem Parameter $\beta_{ij}^{(0)}$ des Metallion-Komplexes wird dann letztendlich gefittet. Mit dieser Methode sowie Gleichgewichtskonstanten und SIT-Koeffizienten ϵ_{ik} aus der NEA-TDB [GRE/FUG1992] schätzten Plyasunov et al. [PLY/FAN1998] die binären Pitzer-Parameter zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten einer Reihe von Uran-Spezies in NaClO_4 - und NaCl -Lösung ab. Diese in [KÖN/FAN1997] auf Cm(III)-Chloridkomplexe in CaCl_2 -Lösung angewandte Methode führt jedoch in einigen Fällen zu Parametern $\beta_{ik}^{(1)}$, die stark von den für den jeweiligen Valenztyp zu erwartenden Richtwerten abweichen. Sie wird daher im Rahmen der THEREDA nicht empfohlen.

Falls überhaupt keine Daten vorhanden sind, die eine Ermittlung oder Abschätzung von Wechselwirkungskoeffizienten ermöglichen, müssen in der Datenbasis zumindest die jeweiligen binären Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen mit entgegengesetzt geladenen Ionen sinnvoll fixiert werden. Speziell die Parameter $\beta_{ik}^{(1)}$ dürfen nicht einfach "gleich null" gesetzt werden (wie in den geochemischen Codes leider üblich), da dies mit zunehmender Ladung der Ionen schon bei niedriger Ionenstärke zu einer star-

ken Abweichung vom Debye-Hückel'schen Grenzgesetz führt. Zur Abschätzung von $\beta^{(1)}_{ik}$ lassen sich Parameter für vergleichbare Spezies derselben Ladung, d.h. für Kation-Anion-Paare von analogem Valenztyp, heranziehen. Aus der Vielzahl bekannter Pitzer-Parameter für anorganische Salze [PIT1991] ergeben sich die Richtwerte im oberen Teil der Tabelle 3-7. Im unteren Teil der Tabelle 3-7 sind binäre Pitzer-Parameter aufgelistet, die nach [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998] einem SIT-Koeffizienten von $\varepsilon_{ik} = 0$ entsprechen, d.h. zu Aktivitätskoeffizienten entsprechend dem in der SIT implizierten Debye-Hückel-Term D führen ($\log \gamma_i = -z_i^2 D$, mit $D = 0.509 (I_m)^{0.5} / (1 + 1.5 (I_m)^{0.5})$ bei 25°C). Mit diesen Parametern ist gewährleistet, dass zumindest bei niedriger Ionenstärke sinnvolle Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Die Anwendung pauschal abgeschätzter Pitzer-Parameter auf Lösungen hoher Ionenstärke ist natürlich mit einer sehr großen Unsicherheit verbunden; der Gültigkeitsbereich ist auf Ionenstärken < 1 mol/kg beschränkt.

Tabelle 3-7 Typische Pitzer-Parameter $\beta^{(1)}_{ik}$ (Mittelwerte für verschiedene Valenztypen aus Daten in [PIT1991] für zahlreiche anorganische Salze) und binäre Pitzer-Parameter, die nach [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998] einem SIT-Koeffizienten von $\varepsilon_{ik} = 0$ entsprechen

Ionenkombination	$\beta^{(1)}_{ik}$ (typische Werte)		
M^+/X^-	0.1 ± 0.3		
M^{2+}/X^- und M^+/X^{2-}	1.6 ± 0.6		
M^{3+}/X^- und M^+/X^{3-}	5.3 ± 1.5		
M^{4+}/X^- und M^+/X^{4-}	11 ± 2		
M^+/X^{5-}	23 ± 3		
M^{2+}/X^{2-}	3.0 ± 0.5 (in Kombination mit $\beta^{(2)}_{ij} = -40 \pm 10$)		
Binäre Pitzer-Parameter entsprechend einem SIT-Koeffizienten von $\varepsilon_{ik} = 0$			
Ionenkombination	$\beta^{(0)}_{ik}$	$\beta^{(1)}_{ik}$	C^{ϕ}_{ik}
M^+/X^-	0.035	0.3	0
M^{2+}/X^- und M^+/X^{2-}	0.150	1.6	0
M^{3+}/X^- und M^+/X^{3-}	0.366	4.3	0
M^{4+}/X^- und M^+/X^{4-}	0.754	8.9	0

Beim Anpassen von Pitzer-Parametern an experimentelle Datensätze sollte darauf geachtet werden, dass die Parameter $\beta^{(1)}_{ik}$ im Bereich physikalisch sinnvoller (typischer) Werte liegen. Eine starke Abweichung bei "Best Fit"-Ergebnissen deutet eher auf ein unzureichendes Speziations-Schema (z.B. nicht berücksichtigte Komplexe), einen

Mangel an zuverlässigen Daten im Bereich niedriger Konzentrationen oder experimentelle Artefakte hin.

3.2.3.4 Problemfälle

Die in Tabelle 3-6 und Tabelle 3-7 beschriebenen Schätzwerte umfassen keine Paare von höher geladenen Ionen. Für die Wechselwirkung von hochgeladenen Kationen (z.B. polynukleare Th(IV)-Hydroxidkomplexe wie $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$, $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ und $\text{Th}_6(\text{OH})_{14}^{10+}$) mit Cl^- oder gar SO_4^{2-} sind keine Pitzer-Parameter bekannt und es existieren auch keine Valenztyp-Analoga. Ohne eine Abschätzung von Pitzer-Parametern, basierend auf einer Umrechnung aus den zum Teil sehr hohen SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{Th}_m(\text{OH})_n^{z+}, \text{Cl}^-)$ [RAN/FUG2008] bzw. den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten, ist die Berücksichtigung dieser Spezies mit schwerlich abschätzbaren Unsicherheiten in Pitzer-Modellrechnungen verbunden.

Noch problematischer ist die Situation im Falle der nominell stark negativ geladenen höheren Carbonatkomplexe von drei-, vier-, fünf- und sechswertigen Actinidionen (z.B. $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$, $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$, $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) oder analoger Komplexe von drei- und vierwertigen Übergangsmetallen wie Fe(III) oder Zr(IV) in MgCl_2 - oder CaCl_2 -Lösungen. Zur Beschreibung der Wechselwirkung dieser Komplexe mit Mg^{2+} oder Ca^{2+} stehen keine experimentelle Daten zur Verfügung; aufgrund fehlender Analoga sind auch weder SIT- noch Pitzer-Koeffizienten abschätzbar. Eine belastbare geochemische Modellierung dieser Metallionen in carbonatgesättigten MgCl_2 - oder CaCl_2 -Lösungen ist daher nicht möglich.

3.3 Weitere von der NEA-TDB abweichende Richtlinien für THEREDA

3.3.1 Nomenklatur

Es gilt das Grundprinzip, der in der NEA-TDB genutzten Syntax zu folgen. Diese wiederum ist nahezu identisch zur IUPAC Nomenklatur. Anschauliche Beispiele sind in allen NEA-TDB Büchern zu finden, insbesondere in den "Tables of Selected Values" der Kapitel III.

Einige wichtige Details:

- Edukte haben negative und Produkte positive Stöchiometrikoeffizienten.
- Neutrale gelöste Spezies bekommen in schriftlichen Dokumenten (aq) an den Bezeichner angefügt (Ausnahme für Eintragungen in der Datenbank: „<0>“, siehe weiter unten!); gasförmige Spezies bekommen den Bezeichner (g) angehängt
- Zustandskennzeichnungen bei festen Phasen werden ebenfalls als Bezeichner in runden Klammern angefügt. Momentan sind folgende Zustandskennzeichnungen für feste Phasen definiert:
 - col - kolloidal
 - am - amorph
 - cr - kristallin
 - dis - disordered (ungeordnet)
 - mcr - mikrokristallin
 - vit - vitrious (glasartig)
 - s,hyd - unbekannte Anzahl Hydratwasser
 - s – generische Kennung für Feststoffe ohne weitere Spezifikation (als Standardvorgabe)

Um beim Übergang von schriftlichen Dokumenten zur Eingabe von Einträgen in die Datenbank selbst möglichst keine Syntaxbrüche zu bekommen, wird eine reine ASCII-Schreibweise vereinbart, d.h. keine Hoch- oder Tiefstellungen sowie Sonderzeichen. Daher ergibt sich als Abweichung zur NEA-Nomenklatur, dass die Ladung in spitzen Klammern an den Spezies-Bezeichner angefügt wird, also z.B. Mg^{2+} , $Si(OH)_4^{0-}$, e^{-} , wobei der Faktor "1" jeweils weggelassen wird. Das führt dazu, dass für neutrale gelöste Spezies nicht der Bezeichner (aq) verwendet wird, sondern die Ladung „null“ in eckiger Klammer angehängt wird, z.B. $Np(OH)_4^{0-}$.

• **Stöchiometrikoeffizienten**

Bei Festphasen können auch rationale Zahlen als Stöchiometrikoeffizienten auftreten. Da jedoch durch Rundungen der stöchiometrischen Koeffizienten Probleme mit La-

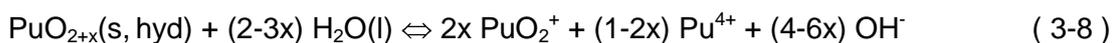
dungsbilanzen möglich sind, sollten solche rationale Koeffizienten allerdings vermieden werden.

Beispiel 1

Die in der NEA-TDB [GRE/FUG1992], [GUI/FAN2003] verwendeten Bezeichnungen $UO_{2.6667}(cr)$ und $UO_{2.3333}(cr)$ werden in THEREDA aus dem erwähnten Grund ersetzt durch $U_3O_7(cr)$ und $U_3O_8(cr)$. Die thermodynamischen Daten werden dementsprechend jeweils mit dem Faktor "3" multipliziert. Aus Konsistenzgründen erfolgt die Umbenennung auch für $UO_{2.25}(cr) = 0.25 U_4O_9(cr)$.

Beispiel 2

Das in der Literatur beschriebene $PuO_{2+x}(s)$ [HAS/ALL2000], [HAS/ALL2001] bzw. $PuO_{2+x}(s, hyd)$ [CON/BEG2004], [NEC/ALT2007a], [NEC/ALT2007b], ein gemischt-valentes Oxyhydroxid $(Pu^V)_{2x}(Pu^{IV})_{1-2x}O_{2+x}(s, hyd)$, das bei Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser aus Pu(IV)-Oxid entsteht und unter diesen Bedingungen maßgeblich die Pu-Gesamtlöslichkeit bestimmt, kann eine variable Zusammensetzung besitzen. Da der experimentell maximal erreichte Wert von $x = 0.265$ in etwa der für Uran bekannten Festphase $UO_{2.25}(cr) = 0.25 U_4O_9(cr)$ entspricht, werden für Plutonium die experimentellen Löslichkeits- und thermodynamischen Daten für $PuO_{2+x}(s,hyd)$ umgerechnet in entsprechende Daten für die Festphasenstöchiometrie $Pu_4O_9(s, hyd)$. Die in [NEC/ALT2007b], [NEC/ALT2007c] allgemein formulierte Auflösungsreaktion



wird beschrieben mit $\log K^\circ = -144.66 \pm 1.92$ für die Reaktion



und $\Delta_f G^\circ_m(Pu_4O_9(s,hyd)) = -3873.6 \pm 13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

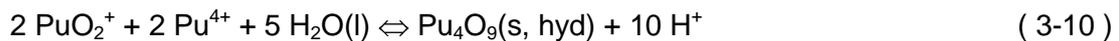
• **Reaktionsformulierungen**

Zur Erstellung von Parameterdateien für Codes wie EQ3/6, GWB, PHREEQC, CHEMAPP werden in THEREDA alle Reaktionen so umgeformt, dass als Edukte ledig-

lich hierfür in der Datenbank vorgesehene Phasenkonstituenten auftauchen (primäre Basisspezies und sekundäre Basisspezies).

Beispiel:

Die oben aufgeführte Reaktion (3-9) wird so umformuliert, dass das Produkt $\text{Pu}_4\text{O}_9(\text{s, hyd})$ aus den primären und sekundären Basisspezies $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, Pu^{4+} und PuO_2^+ entsteht (OH^- ist nicht als sekundäre Basisspezies, sondern als Produkt vorgesehen):



3.3.2 Löslichkeitsbestimmende metastabile Festphasen

Thermodynamische Daten für Festphasen und Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ zur Beschreibung der Löslichkeit können prinzipiell auf zwei verschiedene Arten bestimmt werden, zum einen direkt aus Fest-Flüssig-Gleichgewichten, zum anderen aus thermochemischen Daten. In der NEA-TDB wird keiner der beiden Möglichkeiten eine höhere Priorität zugeordnet und im Falle von Diskrepanzen auch nicht hinsichtlich der Relevanz für verschiedene Anwendungsgebiete differenziert.

Die molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f G_m^\circ$) für kristalline Festphasen (z.B. Oxide oder Hochtemperaturphasen) basieren in vielen Fällen auf thermochemischen Daten, d.h. auf molaren Standardbildungsenthalpien ($\Delta_f H_m^\circ$) und Standardentropien (S_m°) die auf kalorimetrischen Messungen mit wohldefinierten getrockneten Festkörpern basieren. Kombiniert mit den Standarddaten ($\Delta_f H_m^\circ$, S_m°) für die aquatischen Spezies erhält man schließlich auch die Löslichkeitskonstante:

$$\Delta_f G_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ - T \Delta_f S_m^\circ = - RT \ln K^\circ \quad (3-11)$$

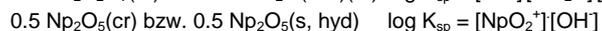
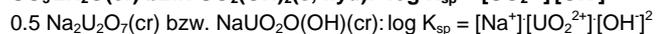
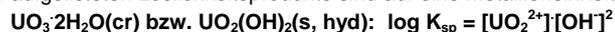
Kalorimetrische Messungen können durchaus zu korrekten thermodynamischen Daten für $\Delta_f H_m^\circ$ und S_m° sowie den sich daraus ergebenden Werten für $\Delta_f G_m^\circ$ und $\log K^\circ$ führen (innerhalb relativ großer Fehlergrenzen). Dennoch sind die daraus resultierenden Gleichgewichtskonstanten nicht unbedingt geeignet zur Vorhersage von Löslichkeiten. Geochemische Modellrechnungen sollten sich soweit wie möglich auf Gleichgewichtskonstanten $\log K^\circ$ (oder daraus abgeleitete $\Delta_f G_m^\circ$ -Werte) stützen, die auf experimentell gemessenen Fest-Flüssig-Gleichgewichten basieren, d.h. auf Daten für löslichkeitsbe-

stimmende Festphasen wie sie in Kontakt mit wässriger Lösung tatsächlich vorliegen. Diese Festphasen, üblicherweise hergestellt durch Fällung und anschließende Alterung in der Lösung, sind oftmals metastabil im Vergleich zu ideal kristallinen Festphasen. Aus kinetischen Gründen wird die Löslichkeit jedoch in vielen Fällen durch solche metastabilen Festphasen kontrolliert, d.h. selbst über lange Zeiträume werden konstante Lösungskonzentrationen gemessen und nicht das Absinken der Löslichkeit zu niedrigeren, der thermodynamisch stabilen Festphase entsprechenden Werten beobachtet.

Tabelle 3-8 Gegenüberstellung von Löslichkeitsprodukten* aus thermochemischen Daten und experimentellen Löslichkeitsmessungen

UO ₃ ·2H ₂ O(cr)	log K [°] _{sp} = - 23.19 ± 0.43
berechnet aus thermochemischen Daten (Schoepit) der NEA-TDB [GRE/FUG1992]	
UO ₂ (OH) ₂ (s, hyd)	log K [°] _{sp} = - 22.7 ± 0.4
Mittelwert aus Löslichkeitsmessungen bzw. [GUI/FAN2003], [FAN/NEC2002]	
UO ₃ ·2H ₂ O(cr) (Metaschoepit)	
Na ₂ U ₂ O ₇ (cr)	log K [°] _{sp} = - 30.7 ± 0.5
berechnet aus thermochemischen Daten der NEA-TDB [GRE/FUG1992]	
Na ₂ U ₂ O ₇ (cr, hyd)	log K [°] _{sp} = - 29.45 ± 1.04
Löslichkeitsmessungen [YAM/KIT1998] bzw. [FAN/NEC2002]	
NaUO ₂ O(OH)(cr) (Clarkeit)	
Np ₂ O ₅ (cr)	log K [°] _{sp} = - 12.2 ± 0.8
berechnet aus thermochemischen Daten der NEA-TDB [LEM/FUG2001]	
Np ₂ O ₅ (s, hyd)	log K [°] _{sp} = - 10.7 ± 1.0
Mittelwert aus Löslichkeitsmessungen in [PAN/CAM1998], [EFU/RUN1998]	

* Die hier aufgelisteten Löslichkeitsprodukte sind auf eine Metallioneinheit normiert und wie folgt definiert:



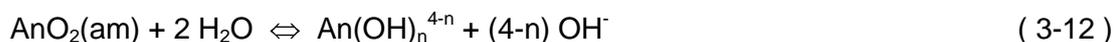
Ganz im Gegenteil können selbst im Falle von Löslichkeitsexperimenten, bei denen zu Beginn eine kristalline Actinid-Festphase eingesetzt wurde, die Beschädigung des Kristallgitters aufgrund der α -Strahlung zu einer Amorphisierung oder die Oberflächenhydratisierung zur Bildung einer löslichkeitsbestimmenden amorphen Oberfläche führen. Als Folge davon sind die aus den molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^\circ_m$ der trockenen, ideal kristallinen Festphasen berechneten Löslichkeiten oftmals erheblich niedriger als die tatsächlich in Löslichkeitsexperimenten gemessenen Werte (siehe Beispiele in Tabelle 3-8).

Molare Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien für Festphasen, die bekanntermaßen (d.h. aufgrund bekannter Gleichgewichtsdaten in Lösung) zu fehlerhaften Löslichkeitsvorhersagen führen oder z.B. nur in einem begrenzten pH- oder Temperaturbereich relevant sind, werden entsprechend gekennzeichnet. Eine kurze Anmerkung im Datenblatt gibt Auskunft über die Anwendbarkeit bzw. die Gültigkeitsgrenzen.

3.3.3 Hydratwasserhaltige Festphasen wie $\text{AnO}_2(\text{s, hyd})$

Wenn der Hydratwassergehalt einer Festphase bekannt ist, werden die Summenformeln und die thermodynamischen Daten für den exakten Wert der Anzahl von Kristallwassermolekülen angegeben. Oftmals ist dieser jedoch nicht bekannt, nicht exakt bekannt oder gar variabel, d.h. abhängig von der Vorbehandlung und Alterung der Festphase. In der NEA-TDB werden Festphasen mit nicht genau definiertem bzw. bekanntem Kristallwassergehalt, z.B. die löslichkeitsbestimmenden röntgenamorphen Oxyhydroxide der tetravalenten Actiniden, $\text{AnO}_n(\text{OH})_{4-2n} \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ mit $\text{An} = \text{Th, U, Np}$ und Pu , die in der Literatur auch häufig als $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ oder $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$ bezeichnet werden, formuliert als $\text{AnO}_2(\text{am, hyd})$ oder $\text{AnO}_2(\text{s, hyd})$. Für typische Wasser- und/oder Hydroxid-haltige Oxide tetravalenter Metallionen kann bei der Formulierung als $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ein Wassergehalt von $x = 2 \pm 0.5$ angenommen werden, d.h. die Summenformel entspricht in etwa derjenigen von $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$. Typische Werte für derartige Oxyhydroxide sind bekannt für Thorium ($x = 2.4 - 2.5$ [ÖST/BRU1994], [NEC/MÜL2002] und Technetium ($x = 1.6 \pm 0.3$ [RAR/RAN1999]).

Bei der in der NEA-TDB benutzten Formulierung als $\text{AnO}_2(\text{am, hyd})$ werden die Hydratwassermoleküle nicht in den Reaktionsgleichungen berücksichtigt. Beschreibt man jedoch die löslichkeitsbestimmenden Gleichgewichte dieser Festphasen anhand der Reaktionen



anstelle von der Reaktionsgleichung



so differieren die für reale Lösungen berechneten Löslichkeiten um den Betrag von $2 \log a_w$. Für wässrige Lösungen niedriger Ionenstärke ($I < 1 \text{ M}$) ist dieser Unterschied vernachlässigbar. In konzentrierten Salzlösungen (z.B. Q-Lösung) kann dieser Unter-

schied in der Berechnung der Löslichkeit jedoch mehr als eine Größenordnung ausmachen. Zur Vermeidung eines Fehlers durch die Vernachlässigung der Hydratwassermoleküle aufgrund der in konzentrierten Salzlösungen stark vom Wert $a_w = 1$ abweichenden Wasseraktivität, bzw. zur Minimierung des Fehlers bei nicht exakt definiertem Hydratwassergehalt, wird in der THEREDA die Formulierung $AnO_2(am, hyd)$ ersetzt durch die Bezeichnung $An(OH)_4(am) \equiv AnO_2 \cdot 2H_2O(am)$.

3.3.4 Polymere (kolloidale) Hydrolysespezies

Hochgeladene Metallionen (M^{3+} , M^{4+}) haben eine starke Tendenz zur Bildung polymerer, im neutralen und alkalischen Bereich elektrisch neutraler Oxyhydroxidspezies. Im Falle der tetravalenten Actinidionen (An^{4+}) bilden sich polymere Spezies $An_mO_{mx}(OH)_{m(4-2x)}(H_2O)_n$, bzw. in vereinfachender Schreibweise: $An_m(OH)_{4m}(aq)$ oder $AnO_2(col,hyd,aq)$ [RAN/FUG2008]. In Löslichkeitsexperimenten mit amorphen Th(IV)- und Pu(IV)-Oxyhydroxiden sind z.B. die im klaren Überstand gemessenen Konzentrationen etwa 2 Größenordnungen höher als die $An(OH)_4(aq)$ -Konzentration nach Abtrennung der kolloidalen Polymere anhand Ultrazentrifugation oder 1 - 2 nm Ultrafiltration [NEC/MÜL2002], [NEC/ALT2007a], [RAN/FUG2008]. Diese Spezies, deren Größe im Bereich 1.5 - 2 nm liegt, besitzen sowohl Eigenschaften kleiner Festphasenpartikel als auch polymerer aquatischer Gleichgewichtsspezies und spielen eine bedeutende Rolle für die Löslichkeit und Sorption, im Falle von Plutonium auch für die Redoxchemie in natürlichen aquatischen Systemen. Die sowohl in Löslichkeitsexperimenten aus der Untersättigung als auch aus der Übersättigung beobachteten reproduzierbaren Konzentrationen im Gleichgewicht mit der jeweiligen $AnO_2(am, hyd)$ -Festphase, $\log [Th(IV)]_{coll} = -6.3 \pm 0.8$ im Bereich pH 6 - 14 [NEC/MÜL2002], [RAN/FUG2008] und $\log [Pu(IV)]_{coll} = -8.3 \pm 1.0$ im Bereich pH 8 - 13 [NEC/ALT2007a] lassen sich vereinfachend beschreiben über die Gleichgewichtsreaktionen



mit $\log K^\circ = \log [AnO_2(col,hyd,aq)] =$

- 6.3 \pm 0.8 für Th(IV) [RAN/FUG2008] bzw. - 8.3 \pm 1.0 für Pu(IV) [NEC/ALT2007a].

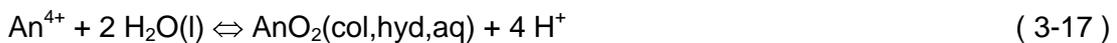
Reaktion (3-14) kann jedoch nicht in Parameterdateien für Codes wie EQ3/6, GWB, PHREEQC, CHEMAPP, usw. einfließen. Entsprechend der Restriktionen für Parameterdateien müssen Festphasen stets als Produkte definiert werden und dürfen nicht als Edukte in Reaktionen auftauchen. Auch die Umkehrreaktion



kann nicht in Parameterdateien einfließen, weil die stets als Produkt zu definierende Festphase $\text{AnO}_2(\text{s, hyd})$ entsprechend weiterer programmiertechnischer Restriktionen nur durch eine einzige Reaktion gebildet werden darf und dies der üblichen Bildungsreaktion vorbehalten ist:



Die Möglichkeit, $\text{AnO}_2(\text{col,hyd,aq})$ über die Bildungsreaktion

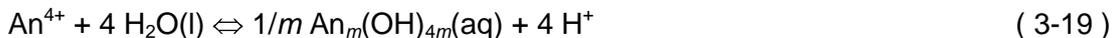


zu definieren verbietet sich ebenfalls, da eine solche Gleichgewichtsformulierung zu einem von der $\text{An}(\text{IV})$ -Gesamtkonzentration unabhängigen Quotienten der Konzentrationen $[\text{AnO}_2(\text{col,hyd,aq})]$ und $[\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})]$ führen würde. Da es sich bei $\text{AnO}_2(\text{col,hyd,aq})$ aber um Polymere $\text{An}_m(\text{OH})_{4m}(\text{aq})$ handelt, ist es trivial, dass das Gleichgewicht



von der $\text{An}(\text{IV})$ -Gesamtkonzentration abhängt: je tiefer die $\text{An}(\text{IV})$ -Gesamtkonzentration unterhalb der Sättigungskonzentration liegt, desto höher sind die relativen Anteile von $\text{An}(\text{OH})_4(\text{aq})$.

Die allen Anforderungen gerecht werdende Bildungsreaktion der $\text{An}(\text{IV})$ -Polymere



lässt sich jedoch nicht konkret formulieren, da die Polymere hinsichtlich des Polymerisationsgrades m vermutlich keine einheitliche Stöchiometrie besitzen. Selbst ein mittlerer Wert von m ist nicht bekannt und könnte bestenfalls abgeschätzt werden.

Aus obigen Ausführungen folgt, dass die in neutralen und alkalischen Lösungen die Gesamtlöslichkeit von $\text{An}(\text{IV})$ -Oxyhydroxiden dominierenden polymeren Spezies $\text{AnO}_2(\text{col,hyd,aq})$ in den üblichen geochemischen Codes nicht berücksichtigt werden

können. Bei der Berechnung von Gesamtlöslichkeiten muss der Benutzer von THEREDA den Beitrag dieser Spezies "von Hand" hinzuaddieren.

3.3.5 Modellierung in Chloridlösung

Zahlreiche zwei-, drei- und vierwertige Übergangsmetallionen M^{Z+} sowie die drei- bis sechswertigen Actinidionen bilden in wässriger Lösung mit zunehmender Chloridkonzentration schwache Komplexe MCl_n^{Z-n} , die sich für manche dieser Ionen auch spektroskopisch nachweisen lassen. Mit zunehmender Chloridkonzentration ändert sich natürlich auch der Aktivitätskoeffizient der M^{Z+} -Ionen. Sofern die Daten zur Chloridkomplexbildung nicht spektroskopisch als Funktion der Chloridkonzentration untersucht und entsprechend modelliert wurden (wie z.B. für Cm^{3+} [FAN/KIM1995], [KÖN/FAN1997]), ergibt sich für die Modellierung jedoch ein Problem. Im Falle von Daten, die lediglich auf der Basis der Aktivitätsänderung der M^{Z+} -Ionen basieren (z.B. aus Phasengleichgewichten bei Flüssig-Flüssig-Extraktion oder Ionenaustausch-Methoden und isopiestic Messungen), können die Effekte der Aktivitätsänderung aufgrund einer Komplexbildung und der Änderung des Aktivitätskoeffizienten nicht separiert werden.

Osmotische Koeffizienten werden in der Regel ohne Miteinbeziehung von Chloridkomplexen ausgewertet [CIA1980], [PIT1991], d.h., die Daten werden ausschließlich über Ion-Wechselwirkungsparameter beschrieben. Phasengleichgewichts-Experimente werden hingegen oftmals bei konstanter Ionenstärke, in der Regel in Chlorid/Perchlorat-Mischungen, durchgeführt. Unter der stark vereinfachenden bzw. falschen Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient in diesen Mischungen konstant bleibt – unabhängig vom Verhältnis $[Cl^-]:[ClO_4^-]$, d.h. unter Annahme gleicher Ion-Wechselwirkungskoeffizienten für M^{Z+}/Cl^- und M^{Z+}/ClO_4^- – wird dann die beobachtete Aktivitätsänderung von M^{Z+} ausschließlich mit der Bildung von Chloridkomplexen interpretiert [GRE/FUG1992], [RAN/FUG2008]. Diese beiden konträren Ansätze, zum einen das "strikte Ion-Wechselwirkungsmodell", zum anderen das "reine Komplexierungsmodell" sind jeweils in sich konsistent. Es ist jedoch trivial, dass die Ion-Wechselwirkungskoeffizienten und Komplexbildungskonstanten dieser beiden konträren Ansätze nicht miteinander kompatibel sind und in gar keinem Fall in einen gemeinsamen Datensatz zur Modellierung einfließen dürfen [RAN/FUG2008]. Dies wird bei der Erstellung von Datenbasen zur geochemischen Modellierung leider oftmals nicht beachtet, u.a. auch deshalb, weil die Modellierung in Chloridlösung unter Ver-

wendung dieser beiden Ansätze in den verschiedenen Reviews der NEA-TDB nicht einheitlich gehandhabt wird. Deshalb wird diesem Problem in THEREDA besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

3.3.5.1 Metallionen in Chloridlösung

Experimentelle Daten zur Chloridkomplexierung von Metallionen stammen üblicherweise aus Untersuchungen in sauren Lösungen, d.h. bei pH-Werten unterhalb der Einsatzschwelle der Hydrolysereaktionen des jeweiligen Metallions.

Reines Komplexierungsmodell

Dieser Ansatz wird oftmals angewandt auf experimentelle Daten in $(\text{H}^+/\text{Na}^+)(\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-)$ -Mischungen, in denen bei konstanter Ionenstärke und konstanter H^+ -Konzentration das nicht-komplexierende Perchlorat-Ion sukzessiv durch Chlorid ersetzt wird. Die Bildung von Komplexen zwischen M^{z+} und Cl^- wird beschrieben mit den Bildungskonstanten β_n für die Reaktionen



Die Konzentration an freien M^{z+} -Ionen ergibt sich dann aus der Gesamtkonzentration $[\text{M}]_{\text{tot}}$ über folgende Gleichung:

$$[\text{M}^{z+}] = [\text{M}]_{\text{tot}} - \sum [\text{MCl}_n^{z-n}] = [\text{M}]_{\text{tot}} / (1 + \sum \beta_n [\text{Cl}^-]^n) \quad (3-21)$$

Die Interpretation der experimentellen Daten erfolgt unter der Annahme, dass die Aktivitätskoeffizienten von M^{z+} bzw. der Komplexes MCl_n^{z-n} in reiner Perchloratlösung und in Chlorid/Perchlorat-Mischungen gleicher Ionenstärke gleich sind. Unter Verwendung der SIT (mit $\log \gamma_i = - (z_i)^2 D + \sum \epsilon_{ik} m_k$, wobei D der Debye-Hückel-Term und m_k die molalen Konzentrationen entgegengesetzt geladener Ionen k sind) impliziert dies folgende Vereinfachung für die spezifischen Ion-Wechselwirkungsparameter der M^{z+} -Ionen und der Komplexe MCl_n^{z-n} :

$$\epsilon(\text{M}^{z+}, \text{Cl}^-) = \epsilon(\text{M}^{z+}, \text{ClO}_4^-) \text{ und } \epsilon(\text{MCl}_n^{z-n}, \text{Cl}^-) = \epsilon(\text{MCl}_n^{z-n}, \text{ClO}_4^-).$$

Dementsprechend ist die Aktivität der M^{z+} -Ionen ($a_{M^{z+}}$) in Chloridlösungen und Chlorid/Perchlorat-Mischungen gegeben durch:

$$\log a_{M^{z+}} = \log [M]_{\text{tot}} - \log (1 + \sum \beta_n [Cl^-]^n) - (z_M)^2 D + \varepsilon(M^{z+}, ClO_4^-) ([Cl^-] + [ClO_4^-]) \quad (3-22)$$

Die meisten in der NEA-TDB angegebenen Bildungskonstanten für Metallion-Chloridkomplexe basieren auf diesem Ansatz. Analoge Gleichungen und Vereinfachungen gelten für andere in der NEA-TDB aufgelistete schwache Komplexe mit NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- usw.

Beispiel 1

Die Bildungskonstanten $\log \beta^{\circ}_1 = 0.17 \pm 0.02$ und $\log \beta^{\circ}_2 = -1.1 \pm 0.4$ für die Komplexe UO_2Cl^+ und $UO_2Cl_2(aq)$ [GRE/FUG1992] gelten nicht in Kombination mit dem, ebenfalls in [GRE/FUG1992] aufgelisteten, aus osmotischen Koeffizienten abgeleiteten SIT-Koeffizienten $\varepsilon(UO_2^{2+}, Cl^-) = (0.21 \pm 0.02) \text{ kg mol}^{-1}$ [CIA1980], sondern ausschließlich in Kombination mit folgenden SIT-Koeffizienten (s. Fußnoten Tab. B3 in [GRE/FUG1992]):

$$\varepsilon(UO_2^{2+}, Cl^-) = \varepsilon(UO_2^{2+}, ClO_4^-) = (0.46 \pm 0.03) \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\varepsilon(UO_2Cl^+, Cl^-) = \varepsilon(UO_2Cl^+, ClO_4^-) = (0.33 \pm 0.04) \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\varepsilon(UO_2Cl_2(aq), k) = 0 \text{ für } k = H^+, Na^+, Cl^-, ClO_4^-, \dots$$

Beispiel 2

Die Bildungskonstante $\log \beta^{\circ}_1 = 1.70 \pm 0.10$ für den Komplex $ThCl^{3+}$ [RAN/FUG2008] gilt nicht in Kombination mit dem, in anderem Zusammenhang in [RAN/FUG2008] benutzten, aus osmotischen Koeffizienten abgeleiteten SIT-Koeffizienten $\varepsilon(Th^{4+}, Cl^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg mol}^{-1}$ [CIA1980], sondern ausschließlich in Kombination mit folgenden SIT-Koeffizienten:

$$\varepsilon(Th^{4+}, Cl^-) = \varepsilon(Th^{4+}, ClO_4^-) = (0.70 \pm 0.10) \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\varepsilon(ThCl^{3+}, Cl^-) = \varepsilon(ThCl^{3+}, ClO_4^-) = (0.62 \pm 0.11) \text{ kg mol}^{-1}.$$

Beispiel 3

Die Bildungskonstante $\log \beta^{\circ}_1 = 1.05 \pm 0.06$ für den Komplex AmCl^{2+} [SIL/BID1995] gilt nicht in Kombination mit dem, im NEA-TDB Update [GUI/FAN2003] angegebenen, aus osmotischen Koeffizienten für NdCl_3 abgeleiteten Analogiewert $\varepsilon(\text{An}^{3+}, \text{Cl}^-) = (0.23 \pm 0.02) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, sondern ausschließlich in Kombination mit folgenden SIT-Koeffizienten:

$$\varepsilon(\text{Am}^{3+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{Am}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = (0.49 \pm 0.03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

$$\varepsilon(\text{AmCl}^{2+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{AmCl}^{2+}, \text{ClO}_4^-) = (0.39 \pm 0.04) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Im Gegensatz dazu gelten die auf spektroskopischen Daten in Chloridlösungen basierenden, deutlich niedrigeren Bildungskonstanten $\log \beta^{\circ}_1 = 0.24 \pm 0.03$ und $\log \beta^{\circ}_2 = -0.74 \pm 0.05$ für die Komplexe AnCl^{2+} und AnCl_2^+ (für $\text{An} = \text{Am}, \text{Cm}$) [KÖN/FAN1997], [GUI/FAN2003] in Kombination mit dem Analogiewert $\varepsilon(\text{An}^{3+}, \text{Cl}^-) = (0.23 \pm 0.02) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. den entsprechenden Pitzer-Parametern für $\text{Nd}^{3+}/\text{Cl}^-$ [KÖN/FAN1997].

Striktes Ion-Wechselwirkungsmodell

In diesem Ansatz werden die schwachen Chloridkomplexe nicht explizit in das chemische Modell aufgenommen. In sauren Lösungen, d.h. bei Abwesenheit von Metallion-Hydroxidkomplexen, wird unter der vereinfachenden Annahme $[\text{M}^{z+}] = [\text{M}]_{\text{tot}}$, die Abnahme der Aktivität der M^{z+} -Aktivität ($a_{\text{M}^{z+}}$) mit zunehmender Chloridkonzentration allein mit der Abnahme des Aktivitätskoeffizienten beschrieben. Entsprechend der SIT gilt a) für die M^{z+} -Aktivität in reinen Chloridlösungen:

$$\log a_{\text{M}^{z+}} = \log [\text{M}]_{\text{tot}} - (z_{\text{M}})^2 D + \varepsilon(\text{M}^{z+}, \text{Cl}^-)[\text{Cl}^-] \quad (3-23)$$

und b) für die M^{z+} -Aktivität Chlorid/Perchlorat-Mischungen:

$$\log a_{\text{M}^{z+}} = \log [\text{M}]_{\text{tot}} - (z_{\text{M}})^2 D + \varepsilon(\text{M}^{z+}, \text{Cl}^-)[\text{Cl}^-] + \varepsilon(\text{M}^{z+}, \text{ClO}_4^-)[\text{ClO}_4^-] \quad (3-24)$$

wobei hier $\varepsilon(\text{M}^{z+}, \text{Cl}^-)$ und $\varepsilon(\text{M}^{z+}, \text{ClO}_4^-)$ unterschiedliche Werte besitzen. In [RAN/FUG2008] wurde sowohl für Th(IV) in Chloridlösung als auch in analogen Ausführungen zu Th(IV)- und U(IV) in Nitratlösungen gezeigt, dass sich dieser Ansatz genauso gut zur Beschreibung experimenteller Daten für Phasengleichgewichte in Chlorid/Perchlorat-Mischungen (bzw. Nitrat/Perchlorat-Mischungen) eignet wie der Ansatz

des Komplexierungsmodells. Speziell zur Modellierung von Metallionen in reiner Chloridlösung ist das strikte Ion-Wechselwirkungsmodell oftmals sogar besser geeignet, und besitzt einen größeren Gültigkeitsbereich (bis zu höheren Ionenstärken und Chloridkonzentrationen) als das reine Komplexierungsmodell.

Der Ansatz des strikten Ion-Wechselwirkungsmodells entspricht der üblichen Vorgehensweise bei der Berechnung von binären Pitzer-Parametern [PIT1991] oder SIT-Koeffizienten aus osmotischen Koeffizienten in Metallchlorid-Lösungen. Als Beispiele dienen hier die oben bereits erwähnten SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{UO}_2^{2+}, \text{Cl}^-) = (0.21 \pm 0.02) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [CIA1980] und $\varepsilon(\text{An}^{3+}, \text{Cl}^-) = \varepsilon(\text{Nd}^{3+}, \text{Cl}^-) = (0.23 \pm 0.02) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [GUI/FAN2003]. Auch die auf experimentellen Daten von Actiniden als Spurenkomponenten in NaCl-Lösungen basierenden Ion-Wechselwirkungskoeffizienten $\varepsilon(\text{AnO}_2^+, \text{Cl}^-)$ und $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{Cl}^-)$ für An = U, Np, Pu in [LEM/FUG2001], [GUI/FAN2003], [NEC/KIM2001], [RAN/FUG2008] entsprechen diesem Ansatz. Alle Wechselwirkungen zwischen den Metallionen und Chlorid sind in den Wechselwirkungskoeffizienten enthalten und dürfen nicht zusätzlich als Chloridkomplexe ein zweites Mal in die Berechnung der M^{z+} -Aktivität einfließen.

3.3.5.2 Kationische Hydrolysespezies in Chloridlösung

M^{z+} -Aquoionen von Übergangsmetallionen mit $z \geq 2$ oder Actinylionen $\text{AnO}_2^{2+}(\text{aq})$ sind nur in saurer Lösung relevant (z.B. Fe^{3+} und Th^{4+} bei $\text{pH} < 3$, Pu^{4+} bei $\text{pH} < 0.5$ sowie sechswertige Actinidionen AnO_2^{2+} bei $\text{pH} < 5$). In natürlichen Systemen im pH-neutralen oder alkalischen Bereich liegen diese Metallionen stets als Hydroxidkomplexe vor, je nach Chloridkonzentration mit oder ohne zusätzlichen Chloridliganden. Für ternäre Metallion-Hydroxid-Chloridkomplexe existieren jedoch keine Daten. Bei der Untersuchung der Hydrolysegleichgewichte in Chlorid- oder auch Nitratlösung anhand der üblichen experimentellen Methoden (potentiometrische Titrations, Löslichkeitsmessungen) kann prinzipiell auch nicht zwischen der Bildung binärer Komplexe $M_m(\text{OH})_n^{(zm-n)}$ und ternärer Komplexe $M_m(\text{OH})_n\text{Cl}_q^{(zm-n-q)}$ bzw. $M_m(\text{OH})_n(\text{NO}_3)_q^{(zm-n-q)}$ unterschieden werden. Die in der Literatur üblicherweise angegebenen konditionellen Gleichgewichtskonstanten $\log^* \beta_{m,n}^{\text{cond}}$ für die Reaktion



entsprechen streng genommen der Reaktion



mit $[\text{ "(1,0)" }] = [\text{M}^{z+}] + \sum [\text{MCl}_n^{z-n}]$

und $[\text{ "(m,n)" }] = [\text{M}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)}] + \sum [\text{M}_m(\text{OH})_n\text{Cl}_q^{(zm-n-q)}]$.

Im Falle des nicht-hydrolysierten M^{z+} -Ions (Reaktion (3-26), linke Seite) hat man prinzipiell die Wahl zur thermodynamischen Beschreibung anhand des Komplexierungsmodells oder anhand des Ion-Wechselwirkungsmodells, im Falle der Hydrolysespezies "(m,n)" (Reaktion (3-26), rechte Seite) jedoch nicht. Da die Information über die Anzahl der zusätzlichen Chloridliganden im Hydroxidkomplex experimentell nicht zugänglich ist, bleibt hier nur das Ion-Wechselwirkungsmodell, d.h. die Beschreibung aller Wechselwirkungen von $\text{M}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)}$ mit Cl^- anhand des Aktivitäts- bzw. Ion-Wechselwirkungskoeffizienten.

Beispiel 1: Kationische Th(IV)-Hydrolysespezies

Im Thorium-Review der NEA-TDB [RAN/FUG2008] wurden zur Ermittlung der Bildungskonstanten $\log^*\beta_{m,n}^\circ$ die konditionellen Konstanten $\log^*\beta_{m,n}^{\text{cond}}$ in Perchlorat-, Chlorid- und Nitratlösungen anhand linearer SIT-Regression zu einem gemeinsamen Wert bei $I = 0$ extrapoliert. Um die Spezies, "(1,0)" und "(m,n)" anhand des gleichen Ansatzes zu beschreiben, wurden sowohl das Th^{4+} -Ion als auch die Th(IV)-Hydroxidkomplexe anhand des Ion-Wechselwirkungsmodells beschrieben ohne Miteinbeziehung von Chloridkomplexen in das chemische Modell, d.h. mit $\varepsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{Th}_m(\text{OH})_n^{(4m-n)}, \text{Cl}^-)$ resultieren dann aus den Werten für $\log^*\beta_{m,n}^\circ$ und $\log^*\beta_{m,n}^{\text{cond}}$ in NaCl-Lösungen. Sie korrelieren sowohl mit der Ladung der Komplexe $\text{Th}_m(\text{OH})_n^{(4m-n)}$ als auch mit den entsprechenden Koeffizienten $\varepsilon(\text{Th}_m(\text{OH})_n^{(4m-n)}, \text{ClO}_4^-)$ aus Daten in nicht-komplexierender Perchlorat-Lösung (vgl. Kapitel 3.2.3.2).

Beispiel 2: Kationische U(VI)-Hydrolysespezies

Bei der Auswertung der experimentellen Hydrolysekonstanten von U(VI) wurde im Uran-Review der NEA-TDB [GRE/FUG1992] eine andere Vorgehensweise gewählt. Zur Ermittlung der Bildungskonstanten $\log^*\beta_{m,n}^\circ$ bei $I = 0$ wurden die zahlreichen konditionellen Konstanten in Perchloratlösung herangezogen. Die konditionellen Konstanten $\log^*\beta_{m,n}^{\text{cond}}$ in 1.0 und 3.0 M NaCl [RUS/JOH1962], [DUN/SIL1963], [DUN/HIE1963]

wurden nicht direkt übernommen, sondern "korrigiert". Entsprechend dem reinen Komplexierungsmodell für das Uranylion wurde die Summenkonzentration ["(1,0)"] aufgespalten in die Anteile $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{frei}}$, $[\text{UO}_2\text{Cl}^+]$ und $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq})]$. Die korrigierten Werte für $\log^* \beta_{m,n}^{\text{cond}}$ in 1.0 und 3.0 M NaCl entsprechen somit der Reaktion



mit $[(1,0)] = [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{frei}}$ und $["(m,n)"] = [(\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}] + \sum [(\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n\text{Cl}_q^{(2m-n-q)}]$.

Aus den so korrigierten konditionellen Hydrolysekonstanten und den $\log^* \beta_{m,n}^{\circ}$ -Werten bei $I = 0$ wurden dann die SIT-Koeffizienten $\varepsilon((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}, \text{Cl}^-)$ abgeleitet (Tabelle 3-9a). Diese Vorgehensweise ist zwar in sich konsistent, birgt aber unter logischen Gesichtspunkten eine Art von Inkonsistenz, weil das Uranylion entsprechend dem reinen Komplexierungsmodell beschrieben wird, während sich die Wechselwirkungen der U(VI)-Hydroxidkomplexe mit Cl^- lediglich in den Ion-Wechselwirkungskoeffizienten wiederfinden. Die Vermischung der beiden Ansätze (Komplexierungsmodell für das Aquoion, Ion-Wechselwirkungsmodell für die Hydroxidkomplexe) führt letztendlich zu SIT-Koeffizienten $\varepsilon((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}, \text{Cl}^-)$, die keiner Systematik unterliegen und keine physikalische Bedeutung mehr besitzen.

Bei einer konsequenten Anwendung des strikten Ion-Wechselwirkungsmodells (sowohl für das Uranylion als auch für seine Hydroxidkomplexe) analog zur Vorgehensweise bei der Auswertung der Daten zur Th(IV)-Hydrolyse in [RAN/FUG2008], erhält man völlig andere SIT-Koeffizienten $\varepsilon((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}, \text{Cl}^-)$. Die unkorrigierten konditionellen Konstanten $\log^* \beta_{m,n}^{\text{cond}}$ in 1.0 und 3.0 M NaCl [RUS/JOH1962], [DUN/SIL1963], [DUN/HIE1963] und die in [GRE/FUG1992] aus Daten in Perchloratlösung ermittelten Bildungskonstanten $\log^* \beta_{m,n}^{\circ}$ bei $I = 0$, d.h. exakt dieselben Eingangsdaten, die auch in [GRE/FUG1992] benutzt wurden, führen zu dem Datensatz in Tabelle 3-9b.

Tabelle 3-9 Vergleich der Bildungskonstanten ($I = 0$, 25°C) und SIT-Koeffizienten zur Modellierung des Uranylions und kationischer U(VI)-Hydroxidkomplexe in Chloridlösung.

a) Datensatz in [GRE/FUG1992]			
Spezies	$\log \beta^\circ_n(\text{UO}_2\text{Cl}_n^{(2-n)})$ bzw. $\log^*\beta^\circ_{m,n}((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)})$	$\varepsilon(i, \text{ClO}_4^-)$ [kg·mol⁻¹]	$\varepsilon(i, \text{Cl}^-)$ [kg·mol⁻¹]
UO_2^{2+}	-	0.46 ± 0.03	0.46 ± 0.03
UO_2Cl^+	0.17 ± 0.02	0.33 ± 0.04	0.33 ± 0.04
$\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq})$	-1.1 ± 0.4	0	0
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	-5.2 ± 0.3	-0.06 ± 3.7	keine Angabe
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-5.62 ± 0.04	0.57 ± 0.07	0.69 ± 0.07
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	-11.9 ± 0.3	0.89 ± 0.23	0.50 ± 0.18
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-15.55 ± 0.12	0.45 ± 0.15	0.81 ± 0.17
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	-21.9 ± 1.0	keine Angabe	keine Angabe
b) Reines Ion-Wechselwirkungsmodell (ohne Chloridkomplexe), basierend auf den gleichen Eingangsdaten wie der Datensatz in [GRE/FUG1992])^{a)}			
Spezies	$\log^*\beta^\circ_{m,n}((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)})$	$\varepsilon(i, \text{ClO}_4^-)$ [kg·mol⁻¹]	$\varepsilon(i, \text{Cl}^-)$ [kg·mol⁻¹]
UO_2^{2+}	-	0.46 ± 0.03	0.21 ± 0.02
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	-5.2 ± 0.3	-0.06 ± 3.7	$(0.1 \pm 0.1)^b$
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-5.62 ± 0.04	0.57 ± 0.07	0.30 ± 0.06
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	-11.9 ± 0.3	0.89 ± 0.23	-0.07 ± 0.17
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-15.55 ± 0.12	0.45 ± 0.15	0.24 ± 0.15
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	-21.9 ± 1.0	keine Angabe	0.17 ± 0.18

^{a)} Detaillierte Angaben zur Ermittlung der von [GRE/FUG1992] abweichenden Werte für $\varepsilon((\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}, \text{Cl}^-)$, basierend auf $\log^*\beta^{\text{cond}}_{m,n}$ in 1.0 und 3.0 M NaCl [RUS/JOH1962], [DUN/SIL1963], [DUN/HIE1963], ^{b)} Schätzwert

3.3.5.3 Datenauswahl in THEREDA

Prinzipiell liefern die beiden Ansätze "reines Komplexierungsmodell" und "striktes Ion-Wechselwirkungsmodell" zwei alternative Datensätze. Die Gleichgewichtskonstanten des reinen Komplexierungsmodells dürfen jedoch unter gar keinen Umständen kombiniert werden mit den Ion-Wechselwirkungskoeffizienten (SIT- oder die entsprechenden Pitzer-Parameter des strikten Ion-Wechselwirkungsmodells). Aufgrund des von THEREDA abzudeckenden Anwendungsgebiets für die geochemische Modellierung natürlicher Systeme und zur Vermeidung von Fehlern durch Mischen von Daten aus den beiden alternativen Datensätzen, wird in THEREDA jeweils nur ein Datensatz

empfohlen. Aus den im Folgenden aufgelisteten Gründen sind dies die Datensätze aus dem reinen Ion-Wechselwirkungsansatz. (ohne Chloridkomplexe, sofern diese nicht explizit in Verbindung mit dem Ion-Wechselwirkungsansatz parameterisiert wurden):

1.) Das von THEREDA abzudeckende Anwendungsgebiet betrifft in erster Linie die geochemische Modellierung natürlicher Systeme, nicht Chlorid/Perchlorat-Mischungen. Die in der NEA-TDB angegebenen SIT-Datensätze mit Metallion-Chloridkomplexen sind meistens nur bis zu Chloridkonzentrationen von ca. 2 mol/kg gültig, da in der Regel nur für den ersten und zweiten Chloridkomplex zuverlässige Daten vorliegen. Die Modellierung bei höheren Chloridkonzentrationen würde zusätzliche Bildungskonstanten und SIT-Koeffizienten für Komplexe mit drei und mehr Chloridliganden erfordern. Die Anwendbarkeit der reinen Ion-Wechselwirkungsmodelle (sowohl der Pitzer-Ansatz als auch die SIT) erstreckt sich hingegen bis hin zu hohen Chloridkonzentrationen.

2.) Die Daten des in der NEA-TDB beschriebenen Komplexierungsmodells, Komplexbildungskonstanten in Kombination mit gleichen Ion-Wechselwirkungskoeffizienten für M^{z+}/Cl^- und M^{z+}/ClO_4^- basieren auf experimentellen Daten in Chlorid/Perchlorat-Mischungen konstanter Ionenstärke. Die Übertragbarkeit dieser Daten auf reine Chloridlösungen in natürlichen wässrigen Systemen, ist mit gewissen Unsicherheiten verbunden. Die Daten für das Ion-Wechselwirkungsmodell basieren hingegen auf Experimenten in Chloridlösungen.

3.) Chloridkomplexe sind nur für die Aquoionen bekannt. Der Verlust an Information zur chemischen Speziation bei Verwendung des reinen Ion-Wechselwirkungsmodells gegenüber dem chemischen Modell mit Chloridkomplexen ist daher auf saure Lösungen beschränkt, d.h. nicht relevant bei der Modellierung natürlicher Systeme.

4.) In den geochemisch relevanten Systemen im neutralen und alkalischen pH-Bereich liegen die meisten Übergangsmetall- und Actinidionen stets als Hydroxidkomplexe vor, je nach Chloridkonzentration mit oder ohne zusätzlichen Chloridliganden. Für ternäre Metallion-Hydroxid-Chloridkomplexe existieren aber keine Daten, so dass für die im pH-Bereich natürlicher aquatischer Systeme dominanten Hydroxidkomplexe ausschließlich das reine Ion-Wechselwirkungsmodell anwendbar ist. Die Vermischung der Ansätze in dem Sinne, dass die Modellierung des Aquoions mit Chloridkomplexen erfolgt, die Beschreibung der Hydrolysespezies hingegen mit dem reinen Ion-Wechselwirkungsmodell birgt eine Art von Inkonsistenz, die letztendlich dazu führt, dass die entsprechenden Ion-Wechselwirkungskoeffizienten der Hydrolysespezies va-

lenztyp-untypische Zahlenwerte annehmen, die nicht den bekannten empirischen Korrelationen (Kapitel 3.2.3.2) folgen und keine physikalische Bedeutung besitzen.

5.) Die Verwendung von SIT-Datensätzen entsprechend des strikten Ion-Wechselwirkungsmodells (ohne Chloridkomplexe) gewährleistet eine bessere Vergleichbarkeit mit Modellrechnungen anhand der Pitzer-Gleichungen. Der Ansatz des Komplextierungsmodells, Ion-Wechselwirkungskoeffizienten für das Paar M^{z+}/Cl^- gleichzusetzen mit den entsprechenden Koeffizienten für das Paar M^{z+}/ClO_4^- (in der Regel zur Auswertung von experimentellen Daten in Chlorid/Perchlorat-Mischungen konstanter Ionenstärke) ist nicht üblich bei Verwendung des Pitzer-Modells.

Literaturdaten für Metallion-Chlorid-Systeme (Komplexbildungskonstanten und Ion-Wechselwirkungsparameter) müssen daher einer sorgfältigen kritischen Prüfung hinsichtlich der Kompatibilität mit anderen Daten in THEREDA unterzogen werden. Die meisten in der NEA-TDB angegebenen Daten für Chloridkomplexe stammen aus experimentellen Daten in Chlorid/Perchlorat-Mischungen und basieren auf dem oben beschriebenen "reinen Komplextierungsmodell", d.h. sie sind nicht kompatibel mit den aus isopiestic Messungen stammenden SIT- und Pitzer-Parametern für M^{z+}/Cl^- in THEREDA. Das gleiche gilt für auf diesem Ansatz basierende Daten für Hydroxidkomplexe (z.B. die in der NEA-TDB [GRE/FUG1992] angegebenen SIT-Koeffizienten für die Wechselwirkung kationischer U(VI)-Hydroxidkomplexe mit Cl^-).

Komplexbildungskonstanten aus spektroskopischen Untersuchungen in reinen Chloridlösungen und simultan angepasste Pitzer-Parameter für die Chloridkomplexe existieren nur in wenigen Fällen. Die entsprechenden Bildungskonstanten für die Chloridkomplexe sind üblicherweise deutlich niedriger als die mit dem oben beschriebenen "reinen Komplextierungsmodell" abgeleiteten Werte. Am Beispiel der Cm(III)-Chloridkomplexe wurde dies ausführlich beschrieben [KÖN/FAN1997], [NEC/FAN1998], [GUI/FAN2003].

3.4 Redoxreaktionen

3.4.1 Reaktionsformulierungen

Redoxreaktionen können prinzipiell auf verschiedene Art und Weise beschrieben werden, wie im Folgenden anhand der Beispiele der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} und der

Reduktion von Fe^{2+} zu Fe^{3+} veranschaulicht wird (mit numerischen Werten aus [HUM/BER2002] und [COX/WAG1989]):

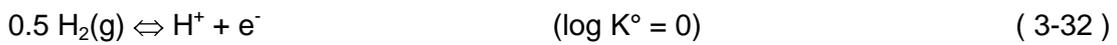
A) Formulierung direkt mit Elektronen e^- :



B) Formulierung über die Addition der Redoxreaktion zwischen $\text{H}_2(\text{g})$ und H^+ :



Oxidation:



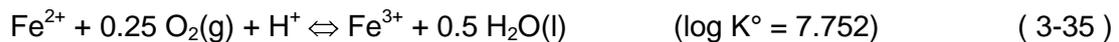
Reduktion:



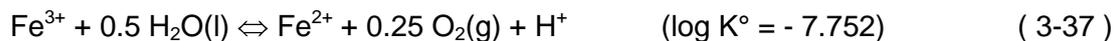
C) Formulierung über die Addition der Redoxreaktion zwischen $\text{O}_2(\text{g})$, H^+ und $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:



Oxidation:



Reduktion:



Für die Formulierung von Redoxreaktionen wird in THEREDA die Variante B) bevorzugt. Die entsprechenden Redoxreaktionen (bei einem Übergang von n Elektronen) und Gleichgewichtskonstanten für die Varianten A (Reduktion / Oxidation mit e^-) und C (Oxidation mit $\text{O}_2(\text{g})$ / Reduktion unter Entstehung von $\text{O}_2(\text{g})$) ergeben sich durch Addition / Subtraktion von $n \times$ Reaktion (3-30)/(3-32) bzw. (3-34)/(3-36) und $\log K^\circ\{(3-30)/(3-32)\}$ bzw. $\log K^\circ\{(3-34)/(3-36)\}$.

3.4.2 Primäre und sekundäre Basisspezies

In THEREDA ist vorgesehen, für jedes Element eine primäre Basisspezies zu definieren. Diese liegt in einer bestimmten Oxidationsstufe vor. Die Gewährleistung der Möglichkeit, Reaktionen aller Spezies dieses Elementes, auch in anderen Oxidationsstufen, unter Einhaltung der programmtechnischen Restriktionen zu formulieren, erfordert, dass für jede andere Oxidationsstufe eine sekundäre Basisspezies definiert wird. Für diese sekundären Basisspezies müssen Bildungsreaktionen (Redoxreaktion) formuliert werden, bei denen ausschließlich die primäre Basisspezies dieses Elementes und andere primäre Basisspezies (aus dem H_2O -System) als Edukte vorkommen dürfen.

Aus der in 3.4.1 beschriebenen Formulierung von Redoxreaktionen über Reaktionen mit $\text{H}_2(\text{g})$ und H^+ – d.h. wenn das Elektron e^- nicht als primäre Basisspezies für die Formulierung von Redoxreaktionen benutzt wird – ergibt sich, dass für das Element Wasserstoff zwei primäre Basisspezies. Daraus resultiert folgende Einteilung von primären Basisspezies, sekundären Basisspezies und Produktspezies der Komponenten des H_2O -Systems:

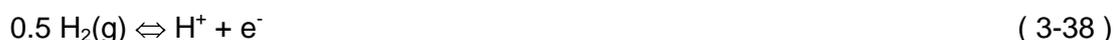
Spezies	Einordnung	Bildungsreaktion
H ⁺ (aq)	primäre Basisspezies für H	
H ₂ (g)	primäre Basisspezies für EA	
H ₂ O(l)	primäre Basisspezies für O	
O ₂ (g)	sekundäre Basisspezies für O(0)	2H ₂ O(l) ⇌ 2H ₂ (g) + O ₂ (g)
OH ⁻ (aq)	Produkt	H ₂ O(l) ⇌ H ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)
H ₂ O(g)	Produkt	H ₂ O(l) ⇌ H ₂ O(g)
H ₂ (aq)	Produkt	H ₂ (g) ⇌ H ₂ (aq)
O ₂ (aq)	Produkt	O ₂ (g) ⇌ O ₂ (aq)

Für alle anderen Elemente, z.B. Plutonium, für das thermodynamische Daten aquatischer Spezies in den Oxidationsstufen Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) vorliegen, gilt das oben beschriebene Prinzip mit einer primären Basisspezies (Pu⁴⁺) und jeweils einer sekundären Basisspezies für alle weiteren Oxidationsstufen (Pu³⁺, PuO₂⁺, PuO₂²⁺), wobei in den Bildungsreaktionen der sekundären Basisspezies ausschließlich primäre Basisspezies (Pu⁴⁺, H⁺, H₂(g) und H₂O(l)) beteiligt sein dürfen.

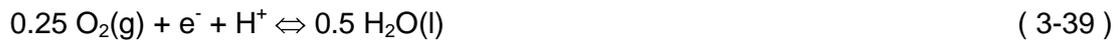
Spezies	Einordnung	Bildungsreaktion
Pu ⁴⁺ (aq)	prim. Basisspezies für Pu(IV)	-
Pu ³⁺ (aq)	sek. Basisspezies für Pu(III)	Pu ⁴⁺ + 0.5 H ₂ (g) ⇌ Pu ³⁺ + H ⁺
PuO ₂ ⁺ (aq)	sek. Basisspezies für Pu(V)	Pu ⁴⁺ + 2H ₂ O(l) ⇌ PuO ₂ ⁺ + 0.5H ₂ (g) + 3H ⁺
PuO ₂ ²⁺ (aq)	sek. Basisspezies für Pu(VI)	Pu ⁴⁺ + 2H ₂ O(l) ⇌ PuO ₂ ²⁺ + H ₂ (g) + 2H ⁺

3.4.3 Irreversible und kinetisch gehemmte Redoxreaktionen

Aufgrund der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Vorgehensweise bei der Definition von primären und sekundären Basisspezies und deren Bildungsreaktionen ist zu beachten, dass einige dieser Redoxreaktionen nicht reversibel oder zumindest kinetisch gehindert sind. Dies betrifft z.B. die Redoxreaktionen zwischen den Basisspezies Pu⁴⁺/PuO₂⁺, U⁴⁺/UO₂²⁺, S²⁻/SO₄²⁻, Cl⁻/ClO₄⁻ und vielen anderen, sowie die rechnerisch das Redoxpotential der Lösung bestimmenden Reaktionen mit H₂(g) und O₂(g):



bzw.



Entsprechend der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen sind pe (negativer dekadischer Logarithmus der Elektronen-Aktivität):

$$pe = -\log a_{\text{e}^-} \quad (3-40)$$

und Eh (Redoxpotential normiert gegen das Potential der Normalwasserstoffelektrode):

$$Eh = - (RT/F) \ln a_{\text{e}^-} \quad (3-41)$$

im Standardzustand ($T = 298.15 \text{ K}$) gegeben durch die Fugazitäten von $f(\text{H}_2(\text{g}))$ und $f(\text{O}_2(\text{g}))$ sowie den pH-Wert ($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$) und die Aktivität des Wassers (a_w):

$$\begin{aligned} pe &= -0.5 \log f(\text{H}_2(\text{g})) - \text{pH} \\ &= 20.772 + 0.25 \log p\text{O}_2(\text{g}) - \text{pH} - 0.5 \log a_w \end{aligned} \quad (3-42)$$

$$Eh [\text{V}] = 0.05916 pe \quad (3-43)$$

Da die Reaktionen (3-38) und (3-39) jedoch kinetisch gehemmt sind, muss sich der Benutzer geochemischer Rechencodes im klaren darüber sein, dass experimentell gemessene Redoxpotentiale Eh oder pe -Werte und die entsprechenden (hypothetischen) $\text{H}_2(\text{g})$ - oder $\text{O}_2(\text{g})$ -Partialdrucke in der Regel nicht mit den realen $\text{H}_2(\text{g})$ - oder $\text{O}_2(\text{g})$ -Partialdrucken im System übereinstimmen. Ebenso wenig müssen die auf der Basis realer $\text{H}_2(\text{g})$ - oder $\text{O}_2(\text{g})$ -Partialdrucke im System berechneten Spezies- und Oxidationsstufenverteilungen der Realität entsprechen.

3.5 Temperaturfunktionen und –koeffizienten

Der NEA-TDB entsprechend lässt sich die Temperaturabhängigkeit aller thermodynamischen Datentypen X prinzipiell anhand empirischer Funktionen des Typs

$$X(T) = a + bT + cT^2 + d/T + e/T^2 + f \ln T + g T \ln T + h T^{1/2} + i/T^{1/2} + j T^3 + k/T^3 \quad (3-44)$$

beschreiben. In der Regel sind jedoch Vereinfachungen dieser Gleichung mit 3 - 4 der Koeffizienten a bis k ausreichend. Die in THEREDA zulässigen Temperaturfunktionen sind in der technischen Dokumentation beschrieben.

3.5.1 Thermodynamische Bildungsdaten

Temperaturfunktionen und -koeffizienten für die Datentypen $\Delta_f G^\circ_m$, $\Delta_f H^\circ_m$ und S°_m werden üblicherweise nicht explizit aufgeführt. Die in den Reviews der NEA-TDB benutzte Temperaturfunktion für die Standardwärmekapazität eines festen, flüssigen, gasförmigen oder in Wasser gelösten Phasenkonstituenten, wird in THEREDA übernommen:

$$C^\circ_{p,m}(T) = a + bT + cT^2 + d/T + e/T^2 \quad (3-45)$$

Die oftmals benutzte Maier-Kelley-Gleichung [MAI/KEL1932] entspricht einer Vereinfachung dieser Gleichung, wobei $C^\circ_{p,m}(T)$ lediglich über die Koeffizienten a, b und e beschrieben wird ($c = 0$, $d = 0$). Bei der Übernahme der Temperaturkoeffizienten aus anderen Datenbasen, z.B. aus der Nagra/PSI-Datenbasis [HUM/BER2002], in der die Maier-Kelley-Gleichung wie folgt beschrieben ist:

$$C^\circ_{p,m} = a' + b'T - c'/T^2 \quad (3-46)$$

muss beim Temperaturkoeffizienten $c' = -e$ das Vorzeichen beachtet werden ($a = a'$, $b = b'$). Hierbei ist anzumerken, dass für zahlreiche Phasenkonstituenten, insbesondere für aquatische Komplexe, weder $C^\circ_{p,m}(298.15 \text{ K})$ und erst recht nicht die Temperaturkoeffizienten zur Beschreibung von $C^\circ_{p,m}(T)$ bekannt sind. In der NEA-TDB und THEREDA werden keine Schätzalgorithmen zur Abschätzung dieser Daten angewandt.

3.5.2 Thermodynamische Reaktionsdaten

Die Möglichkeiten zur Modellierung thermodynamischer Reaktionsdaten als Funktion der Temperatur werden in [PUI/RAR1997] im Rahmen des OECD / NEA-Buches [ALL/BAN1997] ausführlich beschrieben. Aus der Problematik fehlender Daten für $C^\circ_{p,m}(298.15 \text{ K})$ und $C^\circ_{p,m}(T)$ folgt, dass die Temperaturabhängigkeit von Gleichge-

wichtskonstanten chemischer Reaktionen anhand vereinfachender Gleichungen beschrieben wird. Falls $C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ nicht für alle Reaktanden bekannt ist, erfolgt die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $\log K^{\circ}$ unter der Annahme einer konstanten (temperaturunabhängigen) molaren Reaktionsenthalpie, $\Delta_r H^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ}(298.15 \text{ K})$, und $\Delta_r C_{p,m}^{\circ} = 0$ über die integrierte Form der van't Hoff-Gleichung:

$$\log K^{\circ}(T) = \log K^{\circ}(T_0) + \{\Delta_r H_m^{\circ}(T_0) / R \ln(10)\} \{(1/T_0) - (1/T)\} \quad (3-47)$$

mit $T_0 = 298.15 \text{ K}$ (25°C). Die Temperaturabhängigkeit der meisten Gleichgewichtskonstanten lässt sich anhand Gl. (3-47) bis zu 100°C gut beschreiben.

Sind die molaren Standardwärmekapazitäten $C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ aller Reaktanden bekannt, nicht aber die Temperaturfunktionen $C_{p,m}^{\circ}(T)$, dann erfolgt die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $\log K^{\circ}$ unter der Annahme einer konstanten (temperaturunabhängigen) Änderung der Wärmekapazität, $\Delta_r C_{p,m}^{\circ}(T) = \Delta_r C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ [PUI/RAR1997].

$$\begin{aligned} \log K^{\circ}(T) = \log K^{\circ}(T_0) + \{\Delta_r H_m^{\circ}(T_0) / R \ln(10)\} \{(1/T_0) - (1/T)\} \\ + \{\Delta_r C_{p,m}^{\circ}(T_0) / R \ln(10)\} \{(T_0/T) - 1 + \ln(T/T_0)\} \end{aligned} \quad (3-48)$$

mit $T_0 = 298.15 \text{ K}$ (25°C). Der Anwendungsbereich von Gl. (3-48) erstreckt sich bis zu $150 - 200^{\circ}\text{C}$.

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G_m^{\circ}(T)$ und der molaren Standardreaktionsentropie $\Delta_r S_m^{\circ}(T)$ ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$\Delta_r G_m^{\circ}(T) = - R T \ln(10) \log K^{\circ}(T) = \Delta_r H_m^{\circ}(T) - T \Delta_r S_m^{\circ}(T) \quad (3-49)$$

Temperaturkoeffizienten in geochemischen Rechenodes

In den geochemischen Codes wird die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten häufig nicht über die Gl. (3-48) oder (3-49) beschrieben, sondern über Temperaturkoeffizienten. In EQ3/6 erfolgt die Beschreibung von $\log K^\circ(T)$ in EQ3/6 anhand folgender Gleichung:

$$\log K^\circ(T) = A + B\{(1/T) - (1/T_0)\} + C \ln (T/T_0) + D (T - T_0) \quad (3-50)$$

mit $T_0 = 298.15$ K (25°C). Die Koeffizienten A , B , C und D sind jedoch keine empirischen Konstanten, sondern direkt verknüpft mit den thermodynamischen Reaktionsdaten, wie aus der Umformung der Temperaturfunktion in Gl. (3-48) in die Form von Gl. (3-50) hervorgeht:

$$\begin{aligned} \log K^\circ(T) &= \log K^\circ(T_0) + \{\Delta_r H_m^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \{(1/T_0) - (1/T)\} \\ &+ \{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \{(T_0/T) - 1 + \ln (T/T_0)\} \\ &= \log K^\circ(T_0) - \{\Delta_r H_m^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \{(1/T) - (1/T_0)\} \\ &+ \{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \ln (T/T_0) + \{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \ln(10)\} (T_0/T - T/T) \\ &= \log K^\circ(T_0) - \{\Delta_r H_m^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \{(1/T) - (1/T_0)\} \\ &+ \{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \ln(10)\} \ln (T/T_0) - \{\Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R T \ln(10)\} (T - T_0) \\ &= A + B\{(1/T) - (1/T_0)\} + C \ln (T/T_0) + D (T - T_0) \end{aligned}$$

$$\text{d.h.} \quad A = \log K^\circ(T_0)$$

$$B = - \Delta_r H_m^\circ(T_0) / R \ln(10)$$

$$C = \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R \ln(10)$$

$$D = - \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R T \ln(10) = - C/T$$

Mit $T_0 = 298.15$ K und $R \ln (10) = 19.145$ J mol⁻¹ können die Temperaturkoeffizienten für die Parameterdateien in EQ3/6 aus den thermodynamischen Reaktionsdaten berechnet werden. Der größte Teil der wenigen in der NEA-TDB für aquatische Actinidionkomplexe und Actinidfestphasen angegebenen, aus experimentellen $\log K^\circ(T)$ -Werten abgeleiteten Daten $\Delta_r H_m^\circ(298.15$ K) und der daraus berechneten Bildungsdaten $\Delta_r H_m^\circ(298.15$ K) basiert darüber hinaus auf Gl. (3-47) mit der Vereinfachung $\Delta_r C_{p,m}^\circ = 0$, d.h., für die Temperaturkoeffizienten in der EQ3/6-Gleichung gilt: $C = D = 0$.

Die in PHREEQC benutzte, allgemeine Gleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $\log K^\circ$ wird in der Nagra/PSI-Datenbasis [HUM/BER2002] wie folgt beschrieben:

$$\log K^\circ(T) = A + BT + C/T + D \log T + E/T^2 \quad (3-51)$$

Sie resultiert aus der (hier mit a, b und e = -c' geschriebenen) Maier-Kelley-Gleichung

$$C_{p,m}^\circ(T) = a + bT + e/T^2 \quad (3-52)$$

und dem entsprechenden Term für die Änderung der Wärmekapazität bei der Reaktion:

$$\Delta_r C_{p,m}^\circ(T) = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r e / T^2 \quad (3-53)$$

Die Koeffizienten A, B, C, D und E in Gl. (3-51) sind letztendlich gegeben durch die Temperaturkoeffizienten a, b und e für die Wärmekapazitäten und die thermodynamischen Reaktionsdaten $\Delta_r G_m^\circ(T_0) = -RT \ln K^\circ(T_0)$, $\Delta_r H_m^\circ(T_0)$ und $\Delta_r S_m^\circ(T_0)$ bei $T_0 = 298.15$ K (25°C) [HUM/BER2002]:

$$E = \Delta_r e / 2 R \ln(10)$$

$$D = \Delta_r a / R$$

$$B = \Delta_r b / 2 R \ln(10)$$

$$C = \{ \Delta_r b / 2 T_0^2 + \Delta_r a / T_0 - \Delta_r e / T_0 - \Delta_r H_m^\circ(T_0) \} / (R \ln(10))$$

$$A = \{ \Delta_r S_m^\circ(T_0) - \Delta_r b / T_0 - \Delta_r a (1 + \ln(T_0)) + \Delta_r e / 2 T_0^2 \} / (R \ln(10))$$

Für den Fall, dass die molaren Standardwärmekapazitäten $C_{p,m}^\circ(298.15$ K) aller Reaktanden bekannt sind, nicht aber die Temperaturfunktionen $C_{p,m}^\circ(T)$, d.h. entsprechend Gl. (3-48) unter der Annahme $\Delta_r C_{p,m}^\circ(T) = \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) = \Delta_r a$ und $\Delta_r b = \Delta_r e = 0$ vereinfacht sich demnach Gl. (3-51) wie folgt:

$$\log K^\circ(T) = A + C/T + D \log T \quad (3-54)$$

und die Temperaturkoeffizienten sind gegeben durch:

$$D = \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) / R$$

$$C = \{T_0 \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) - \Delta_r H_m^\circ(T_0)\} / (R \ln(10))$$

$$A = \{\Delta_r S_m^\circ(T_0) - \Delta_r C_{p,m}^\circ(T_0) \cdot (1 + \ln(T_0))\} / (R \ln(10))$$

3.5.3 Wechselwirkungskoeffizienten

3.5.3.1 SIT-Koeffizienten

Die in der NEA-TDB benutzte "specific ion interaction theory" (SIT) [CIA1980] beschreibt den Aktivitätskoeffizienten γ_i von aquatischen Spezies i anhand folgender Gleichung:

$$\log \gamma_i(T) = - z_i^2 D(T) + \sum \varepsilon_{ik}(T) m_k \quad (3-55)$$

z_i ist die Ladung des Ions i , $\varepsilon_{ik}(T)$ ist der Wechselwirkungsparameter für ein Paar entgegengesetzt geladener Ionen i und k , m_k (mol/kg H₂O) ist die molale Konzentration von Ion k und I_m die molale Ionenstärke. D steht für den temperaturabhängigen Debye-Hückel-Term

$$D(T) = A(T) (I_m)^{1/2} / (1 + B a_j(T) (I_m)^{1/2}) \quad (3-56)$$

wobei die Debye-Hückel-Parameter $A(T)$ und $B(T)$ Funktionen der Dielektrizitätskonstante des Wassers sind und a_j einen Abstandsparameter zwischen den Ionen darstellt.

Temperaturabhängigkeit der Debye-Hückel-Parameter

Die temperaturabhängigen Debye-Hückel-Parameter $A(T)$ und $B(T)$ sind in Appendix B der NEA-TDB Reviews (z.B. [GUI/FAN2003]) tabellarisch aufgelistet für $T = 0 - 300^\circ\text{C}$, aber nicht als Funktion von T beschrieben. Die Werte basieren auf der aus [ARC/WAN1990] übernommenen Temperaturfunktion für die Dielektrizitätskonstante des Wassers. Abbildung 3-11 zeigt die Funktionen $A(T)$ und $B(T) \times 10^{-10}$, die sich mit Polynomen 3. Ordnung im für THEREDA relevanten Temperaturbereich von $0 - 250^\circ\text{C}$ mit hinreichender Genauigkeit empirisch beschreiben lassen. Für die Behandlung der

Temperaturabhängigkeit des Produktes Ba_j werden in der NEA-TDB verschiedene Möglichkeiten aufgelistet:

1.) Verwendung eines konstanten Wertes von $Ba_j(T) = Ba_j(298.15 \text{ K}) = 1.5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ im Temperaturbereich 0 - 200°C.

2.) Berechnung von $Ba_j(T)$ mit temperaturabhängigen Werten $B(T)$ und einem konstanten Wert für a_j , wobei der Wert $Ba_j(298.15 \text{ K}) = 1.5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ einem Abstandsparemeter von $a_j = 4.568 \times 10^{-10} \text{ m}$ entspricht.

3.) Berechnung von $Ba_j(T)$ mit temperaturabhängigen Werten $B(T)$ und $a_j(T)$, wobei die von der Helgeson-Gruppe vorgeschlagenen Temperaturfunktionen für den Abstandsparemeter $a_j(T)$ unterhalb 175°C praktisch keinen Einfluss haben.

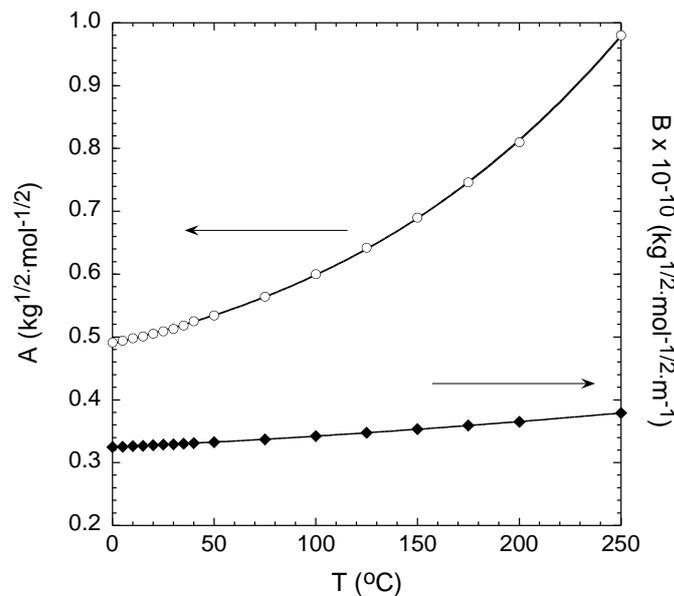


Abbildung 3-11 Debye-Hückel-Parameter $A(T)$ und $B(T) \times 10^{-10}$ als Funktion der Temperatur, (aus d [GUI/FAN2003]), empirisch beschrieben anhand folgender Polynome:

$$A = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$$

mit $a_0 = 0.48932$, $a_1 = 7.7006 \times 10^{-4}$, $a_2 = 2.2237 \times 10^{-6}$, $a_3 = 1.0110 \times 10^{-8}$, $x = T [^\circ\text{C}]$;

$$B \times 10^{-10} = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3$$

mit $b_0 = 0.32459$, $b_1 = 1.4669 \times 10^{-4}$, $b_2 = 3.0401 \times 10^{-7}$, $b_3 = -8.7247 \times 10^{-11}$, $x = T [^\circ\text{C}]$.

Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungskoeffizienten

Die Temperaturabhängigkeit der Ion-Wechselwirkungskoeffizienten ε_{ik} , in der NEA-TDB [GRE/PLY1997] beschrieben über den Parameter $(\varepsilon_{ik})_L = \partial\varepsilon_{ik}/\partial T$ ist in der Regel sehr gering und im Bereich 0 - 100°C praktisch vernachlässigbar. In [GRE/PLY1997] ist die Anwendung der SIT zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit einiger Gleichgewichtsreaktionen beschrieben. Im Bereich 0 - 200°C liegt der Betrag von $(\Delta\varepsilon)_L = \partial(\Delta\varepsilon)/\partial T$ unterhalb $0.002 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. In der NEA-TDB existiert keine systematische Zusammenstellung von Temperaturkoeffizienten $(\varepsilon_{ik})_L$ oder $(\Delta\varepsilon)_L$ und es wird darauf hingewiesen, dass Literaturdaten oftmals nicht direkt vergleichbar sind, da die Behandlung des Terms $B_{ij}(T)$ (siehe oben) nicht einheitlich gehandhabt wird.

3.5.3.2 Pitzer-Parameter

Das Kapitel über die Temperaturabhängigkeit von Pitzer-Parameter steht zurzeit nicht zur Verfügung und wird überarbeitet.

3.5.3.3 Wechselwirkungsparameter für feste Lösungen

Das Kapitel „Wechselwirkungsparameter für feste Lösungen“ steht zurzeit nicht zur Verfügung und wird überarbeitet.

3.6 Druckfunktionen und -koeffizienten

Das Kapitel „Druckfunktionen und -koeffizienten“ steht zurzeit nicht zur Verfügung und wird überarbeitet.

3.7 Fehlerbetrachtung, Fehlerfortpflanzung

Die Anforderung der Erstellung von Parameterdateien für die geochemischen Rechen-codes erfordert die Formulierung von Reaktionen entsprechend den in den Codes vorgeschriebenen Bedingungen für primäre und sekundäre Basisspezies bzw. Produktspezies. In zahlreichen Fällen erfordert dies, dass experimentell bestimmte Daten für

eine betreffende Reaktion nicht direkt in THEREDA übernommen werden können, sondern dass, entsprechend der erwähnten Anforderungen, Reaktionen umformuliert, d.h. mit anderen Reaktionen kombiniert werden müssen. Über Fehlerfortpflanzungsrechnungen führt dies zwangsläufig zu falschen (zu großen) Fehlern bei intern berechneten THEREDA-Werten. Dieses Problem betrifft eine Reihe von Basisspezies von Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium und Technetium und damit auch die Produktspezies dieser Elemente.

Beispiel 1: $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

In THEREDA wurde TcO_4^- (aq) als primäre Basisspezies für Technetium(VII) und $\text{TcO}(\text{OH})_2$ (aq) als sekundäres Basisspezies für Technetium(IV) ausgewählt. In der NEA-TDB [RAR/RAN1999], [GUI/FAN2003], deren Datenauswahl nicht die Restriktionen in den geochemischen Rechencodes berücksichtigt, besitzt die Redoxreaktion



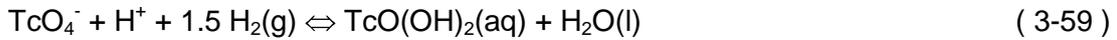
mit $\log K^\circ(3-57) = 37.829 \pm 0.609$ [GUI/FAN2003] eine zentrale Bedeutung. Diese Reaktion stellt das einzige experimentell abgesicherte Redoxgleichgewicht zwischen Tc(VII) und Tc(IV) dar. Aus $\log K^\circ(3-57) = 37.829 \pm 0.609$ sowie $\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}_4^-, 298.15 \text{ K}) = (-637.406 \pm 7.616) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (berechnet aus $\Delta_f H_m^\circ$ und S_m°), $\Delta_f G_m^\circ(\text{e}^-, 298.15 \text{ K}) = 0$, $\Delta_f G_m^\circ(\text{H}^+, 298.15 \text{ K}) = 0$ und $\Delta_f G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298.15 \text{ K}) = (-237.140 \pm 0.041) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, wurde in der NEA-TDB die molare Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie für $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ berechnet:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}) = (-758.479 \pm 8.372) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [\text{GUI/FAN2003}].$$

Reaktion (3-57) kann jedoch in den geochemischen Rechencodes nicht übernommen werden, weil a) die Festphase $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in den Rechencodes nicht sekundäre Basisspezies für Tc(IV) sein darf, sondern Produkt sein muss und b) jedes Produkt nur aus einer einzigen Bildungsreaktion hervorgehen darf. Zur Beschreibung der Löslichkeit innerhalb der Tc(IV)-Chemie muss $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ jedoch bereits als Produkt folgender Reaktion hervorgehen:



mit $\log K^\circ(3-58) = -8.4 \pm 0.5$ [GUI/FAN2003]. Die Bildungsreaktion für den in THEREDA als sekundäres Basisspezies für vierwertiges Technetium ausgewählten Komplex $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$:



und die entsprechende Gleichgewichtskonstante $\log K^\circ(3-59)$ ergeben sich aus der Aufsummierung folgender Reaktionen (mit entsprechender Fehlerfortpflanzung):

Reaktion	log K° (NEA-TDB)
$\text{TcO}_4^- + 3 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 0.4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	37.829 \pm 0.609
$\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \Leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 0.6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-8.4 \pm 0.5
$3 \times \{0.5 \text{H}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-\}$	3 \times 0



Aus $\log K^\circ(3-59) = 29.429 \pm 0.788$, bzw. $\Delta_r G_m^\circ(3-59) = (-167.976 \pm 4.498) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und den $\Delta_f G_m^\circ$ -Werten für TcO_4^- , H^+ und $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ folgt durch interne Berechnung:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}), 298.15 \text{ K}) = (-568.247 \pm 8.845) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Da $\log K^\circ(3-32) (0.5 \text{H}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-)$ per Definition gleich null gesetzt ist, stimmt der Fehler für $\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}))$ überein mit dem in der NEA-TDB über die Reaktionen (3-57) und (3-58) abgeleiteten Wert. Für die molare Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie von $\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ist dies jedoch nicht der Fall. In der NEA-TDB wurde der Wert für $\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K})$ direkt aus $\log K^\circ(3-57) = 37.829 \pm 0.609$ und $\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}_4^-, 298.15 \text{ K}) = (-637.406 \pm 7.616) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet:

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}) = (-758.479 \pm 8.372) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ [GUI/FAN2003].}$$

Bei der internen Berechnung in THEREDA muss jedoch aufgrund der Restriktionen bezüglich der Reaktionsformulierungen der Umweg über die Bildungsreaktion (3-58), mit $\log K^\circ(3-58) = - 8.4 \pm 0.5$ und $\Delta_f G^\circ_m(\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq}), 298.15 \text{ K}) = (-568.247 \pm 8.845) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erfolgen. Daraus ergibt sich logischerweise der gleiche Wert, aber ein signifikant größerer Fehler:

$$\Delta_f G^\circ_m(\text{TcO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15 \text{ K}) = (-758.479 \pm 9.294) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (THEREDA)}$$

Beispiel 2: Pu³⁺(aq)

In der NEA-TDB [LEM/FUG2001] werden für die primäre Basisspezies Pu⁴⁺(aq) und die sekundäre Basisspezies Pu³⁺(aq) die folgenden molaren Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien angegeben:

$$\Delta_f G^\circ_m(\text{Pu}^{4+}, 298.15 \text{ K}) = (- 477.988 \pm 2.705) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ_m(\text{Pu}^{3+}, 298.15 \text{ K}) = (- 578.984 \pm 2.688) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Der Wert für Pu³⁺(aq) resultiert aus $\Delta_f H^\circ_m(\text{Pu}^{3+}, 298.15 \text{ K}) = (- 591.790 \pm 1.964) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $S^\circ_m(\text{Pu}^{3+}, 298.15 \text{ K}) = (- 184.510 \pm 6.154) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [LEM/FUG2001]. Bei interner Berechnung der molaren Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie und $\log K^\circ(3-60)$ für die Bildungsreaktion der sekundären Basisspezies Pu³⁺(aq)



ergibt sich aus $\Delta_f G^\circ_m(\text{Pu}^{4+}, 298.15 \text{ K})$ und $\Delta_f G^\circ_m(\text{Pu}^{3+}, 298.15 \text{ K})$ ein Wert von

$$\log K^\circ(3-60) = 17.694 \pm 0.668$$

Der Fehler dieses Wertes ist um ein Vielfaches größer als bei der experimentell, aus dem Redoxpotential bestimmten Konstanten:

$$\log K^\circ(3-60) = 17.69 \pm 0.04 \text{ [LEM/FUG2001]}$$

Benutzt man in THEREDA umgekehrt die Konstante $\log K^\circ(3-60) = 17.694 \pm 0.04$ als "ENTER"-Wert, so führt dies in Kombination mit $\Delta_f G^\circ_m(\text{Pu}^{4+}, 298.15 \text{ K}) = (- 477.988 \pm 2.705) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu

$$\Delta_f G_m^\circ(\text{Pu}^{3+}, 298.15 \text{ K}) = (- 578.984 \pm 2.715) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Auch in diesem Fall ist der Fehler nicht konsistent (größer) als der in der NEA-TDB angegebene Fehler von $\pm 2.688 \text{ kJ mol}^{-1}$. Entsprechendes gilt dann natürlich auch für die daraus weiter intern zu berechnende Entropie $S_m^\circ(\text{Pu}^{3+}, 298.15 \text{ K})$.

Um realistische Fehlerangaben zu gewährleisten, werden die Fehler in solchen Fällen nicht intern berechnet aus den "ENTER"-Daten bzw. den in THEREDA formulierten Bildungsreaktionen, sondern die Original-Fehlerangaben aus der NEA-TDB übernommen.

Alternativ könnte man den intern berechneten Fehler eintragen und den experimentell begründeten (tatsächlichen) Fehler im Description-Feld vermerken. Für die Berechnung des Fehlers für $\log K$ geht man genau so vor. Die DFG-Werte jedoch werden aus der NEA-TDB übernommen (d.h. berechnet und die Richtigkeit der Berechnung mit dem eingetragene Wert überprüft, bei calcmode z.B. CRLOGK) und als Fehler wird der in der NEA-TDB eingetragene Wert übernommen, wie oben erläutert wurde (und nicht neu berechnet aus dem neuen $\log K$ und DRG der umgeschriebenen Reaktion)! Auf jeden Fall soll die Herkunft des Fehlers im Feld für Anmerkungen gekennzeichnet bzw. ein Alternativ-Wert angegeben sein.

Welche Fehler eingetragen werden und welche Fehler-Werte im Feld Anmerkungen eingetragen werden, muss noch diskutiert werden.

3.8 Literatur

- [ALL/BAN1997] Allard, B., Banwart, S.A., Bruno, J., Ephraim, J.H., Grauer, R., Grenthe, I., Hadermann, J., Hummel, W., Jakob, A., Karapiperis, T., Plyasunov, A.V., Puigdomenech, I., Rard, J.A., Saxena, S., Spahiu, K., *Modelling in Aquatic Chemistry*, Grenthe, I., Puigdomenech, I., Eds., OECD/NEA, Paris, (1997).
- [ALM/NOV1998] 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: measurement and thermodynamic model predictions, *Radiochim. Acta*, **81**, (1998), 93-101.
- [ALT/NEC2005] Altmaier, M., Neck, V., Müller, R., Fanghänel, Th., Solubility of ThO₂·xH₂O(am) in carbonate solution and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes, *Radiochim. Acta*, **93**, (2005), 83-92.
- [ALT/NEC2006] Altmaier, M., Neck, V., Denecke, M.A., Yin, R., Fanghänel, Th.: Solubility of ThO₂·xH₂O(am) and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes in NaHCO₃-Na₂CO₃ solutions containing 0 - 4 M NaCl, *Radiochim. Acta*, **94**, (2006), 495-500.
- [ALT/NEC2008] Altmaier, M., Neck, V., Fanghänel, Th., Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in alkaline CaCl₂ solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes, *Radiochim. Acta*, **96**, (2008), 541-550.
- [ALT/NEC2009] Altmaier, M., Neck, V., Lützenkirchen, J., Fanghänel, Th., Solubility of plutonium in MgCl₂ and CaCl₂ solutions in contact with metallic iron, *Radiochim. Acta*, **97**, (2009), 187-192.
- [ARC/WAN1990] Archer, D.G., Wang, P., The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, (1990), 371-411.
- [BAE/MES1976] Baes, C.F.Jr., Mesmer, R.E., *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience, New York, (1976).
- [BRO/CUR2005] Brown, P.L., Curti, E., Grambow, B., Ekberg, C., *Chemical Thermodynamics of Zirconium*, Perrone, J., Mompean, F., Illemasène, M., OECD/NEA Data Bank, Eds. vol. 8 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2005).

- [BRO/SYL1987] Brown, P.L., Sylva; R.N., Unified theory of metal ion complex formation constants, *J. Chem. Res.*, Paper E/129/86, 0110, (1987).
- [BRO/WAN1987] Brown, P.L., Wanner, H., Predicted formation constants using the unified theory of metal ion complexation; OECD, NEA, Paris, (1987).
- [BRU/DUR2000] Bruno, J., Duro, L., Reply to W. Hummel's comment on and correction to "On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25°C" by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, (2000), 2173-2176.
- [BRU/STU1992] Bruno, J., Stumm, W., Wersin, P., Brandberg, F., On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, (1992), 1139-1147.
- [BRU/WER1992] Bruno, J., Wersin, P., Stumm, W., On the influence of carbonate in mineral dissolution: II. The solubility of FeCO₃(s) at 25°C and 1 atm total pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, (1992), 1149-1155.
- [BYR/SHO1996] Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., Marine Chemistry and Geochemistry of the Lanthanides, Ch. 158, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Gschneidner Jr., K.A., Eyring, L., Eds., pp. 497-593, vol. 23, Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [CAS/MAG1972] Cassol, A., Magon, L., Tomat, G., Portanova, R., Soluble intermediates in the hydrolysis of neptunium(VI) and comparison with other actinides(VI), *Inorg. Chem.*, **11**, (1972), 515-519.
- [CIA1980] Ciavatta, L., The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, *Ann. Chim. (Rome)*, **70**, (1980), 551-567.
- [CHO1983] Choppin, G.R., Solution chemistry of the actinides, *Radiochim. Acta*, **32**, (1983), 43-53 .

- [CHO/RIZ1994] Choppin, G.R., Rizkalla, E.N., Solution chemistry of actinides and lanthanides, Ch. 128, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Gscheidner Jr., K.A., Eyring, L., Choppin, G.R., Lander, G.H., Eds., pp. 559-590, vol. 18, Elsevier, Amsterdam, (1994).
- [CHO/WAL2005] Cho, H.R., Walther, C., Rothe, J., Neck, V., J., Denecke, M.A., Dardenne, K., Fanghänel, Th., Combined LIBD and XAFS investigation of the formation and structure of Zr(IV) colloids, *Anal. Bioanal. Chem.*, **383**, (2005), 28-40.
- [CON/BEG2004] Conradson, S.D, Begg, B.D, Clark, D.L., den Auwer, C., Ding, M., Dorhout, P.K., Espinosa-Faller, F.J., Gordon, P.L., Haire, R.G., Hess, N.J., Hess, R.F., Keough, D.W., Morales, L.A., Neu, M.P., Paviet-Hartmann, P., Runde, W., Tait, C.D., Veirs, D.K., Villela, P.M., Local and nanoscale structure and speciation in the $\text{PuO}_{2+x-y}(\text{OH})_{2y}\cdot z\text{H}_2\text{O}$ system, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 13443-13458.
- [COX/WAG1989] Cox, J.D., Wagmann, D.D., Medvedev, V.A., *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publ. Corp., New York, (1989).
- [DUN/HIE1963] Dunsmore, H.S., Hietanen, S. Sillén, L.G., Studies on the hydrolysis of metal ion: 46. Uranyl ion, UO_2^{2+} , in chloride, perchlorate, nitrate and sulfate media, *Acta Chem. Scand.*, **17**, (1963), 2644-2656.
- [DUN/SIL1963] Dunsmore, H.S., Sillén, L.G., Studies on the hydrolysis of metal ion: 47. Uranyl ion in 3 M (Na)Cl medium, *Acta Chem. Scand.*, **17**, (1963), 2657-2663.
- [FAN/KIM1995] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Klenze, R., Kato, Y., Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl_2 solutions, *J. Alloys and Comp.*, **225**, (1995), 308-311.
- [EFU/RUN1998] Efurud, D.W., Runde, W., Banar, J.C., Janecky, D.R., Kaszuba, J.P., Palmer, P.D., Roensch, F.R., Tait, C.D., Neptunium and plutonium solubilities in a Yucca Mountain groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, (1998), 3893-3900.
- [FAN/KIM1998] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines, *J. Alloys Comp.*, **271-273**, (1998), 728-737.

- [FAN/KÖN1999] Fanghänel, Th., Könnecke, Th., Weger, H.T., Paviet-Hartmann, P., Neck, V., Kim, J.I., Thermodynamics of Cm(III) in concentrated salt solutions: Carbonate complexation in NaCl solution at 25°C, *J. Solution Chem.*, **28**, (1999), 447-462.
- [FAN/NEC1995] 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**, (1995), 169-176.
- [FAN/NEC2002] Fanghänel, Th., Neck, V., Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxides/hydroxides, *Pure Appl. Chem.*, **74**, (2002), 1895-1907.
- [FAN/WEG1998] Fanghänel, Th., Weger, H.T., Könnecke, Th., Neck, V., Paviet-Hartmann, P., Steinle, E., Kim, J.I., Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions: Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl), *Radiochim. Acta*, **82**, (1998), 47-53.
- [FEL/RAI1990] Felmy, A.R., Rai, D., Fulton, R.W., The Solubility of AmOHCO₃(c) and the aqueous thermodynamics of the system Na⁺-Am³⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O, *Radiochim. Acta*, **50**, (1990), 193-204.
- [FUG/OET1976] Fuger, J., Oetting, F.L., *The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds: Part 2. The actinide aqueous ions*, International Atomic Energy Agency, Vienna, (1976).
- [FUJ/KOH2008] Fujiwara, K., Kohara, Y., Hydrolysis constants of tetravalent neptunium by using solvent extraction method, *Radiochim. Acta*, **96**, (2009), 613-616.
- [FUJ/YAM2003] Fujiwara, K., Yamana, H., Fujii, T., Moriyama, H., Determination of U(IV) hydrolysis constants and solubility product of UO₂·xH₂O, *Radiochim. Acta*, **91**, (2003), 345-350.
- [GAM/BUG2005] Gamsjäger, H. Bugajski, J., Gajda, T., Lemire, R.J., Preis, W., *Chemical Thermodynamics of Nickel*, Illemassène, M., Mompean, F.J., Perrone, J., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 6 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2005).

- [GRE/FUG1992] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Wanner, H., Forest, I., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 1. of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (1992).
- [GRE/PLY1997] Grenthe, I. Plyasunov, A.V., Spahiu, K., Estimations of medium effects on thermodynamic data, *Modelling in Aquatic Chemistry*, Grenthe, I., Puigdomenech, I., Eds., pp. 325-426, OECD/NEA, Paris, (1997).
- [GRE/PUI1997] *Modelling in Aquatic Chemistry*, Grenthe, I., Puigdomenech, I., Eds., OECD/NEA, Paris, (1997).
- [GRI2005] Grivé, M., *The linkage between uranium, iron and carbon cycling. Processes at interfaces: Evidences from combined solution chemical and spectroscopic studies*, Ph.D. Thesis, Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona, (2005).
- [GUI/FAN2003] Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, Mompean, F.J., Domenech-Orti, C., Ben Said, K., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 5 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2003).
- [HAS/ALL2000] Haschke, J.M., Allen, T.H., Morales, L.A., Reaction of plutonium dioxide with water: Formation and properties of PuO_{2+x} , *Science*, **287**, (2000), 285-287.
- [HAS/ALL2001] Haschke, J.M., Allen, T.H., Morales, L.A., Reactions of plutonium dioxide with water and hydrogen-oxygen mixtures: Mechanisms for corrosion of uranium and plutonium, *J. Alloys Comp.*, **314**, (2001), 78-91.
- [HUM2000] Hummel, W., Comment on "On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at $T = 25^\circ\text{C}$ " by J. Bruno, W. Stumm, P. Wersin, and F. Brandberg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, (2000), 2167-2171.

- [HUM/BER2002] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T., Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers, Parkland, Florida, (2002).
- [KÖN/FAN1997] Könnecke, Th., Fanghänel, Th., Kim, J.I., Thermodynamics of trivalent actinides in concentrated electrolyte solutions: Modelling of the chloride complexation of Cm(III), *Radiochim. Acta*, **76**, (1997), 131-135.
- [LEM/FUG2001] Lemire, R.J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M.H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J.C., Ullman, W.J., Vitorge, P., Wanner, H., *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*, OECD/NEA Data Bank, Ed., vol. 4 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2001).
- [MAI/KEL1932] Maier, C.G., Kelley, K.K., An equation for the representation of high-temperature heat content data, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, (1932), 3243-3246.
- [MAR1988] Marcus, Y., Ionic radii in aqueous solutions, *Chem. Rev.*, **88**, (1988), 1475-1498.
- [MOR/KIM1996] Morgenstern, A., Kim, J.I., The phosphate complexation of neptunium(V), *Radiochim. Acta*, **72**, (1996), 73-77.
- [MOR/PRA1994] Moriyama, H., Pratopo, M.I., Higashi, K., Systematics of hydrolysis and carbonate complexation constants of ions of transuranium elements, *Radiochim. Acta*, **66/67**, (1994), 73-79.
- [MOR/SAS2005] Moriyama, H., Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I., Systematics of hydrolysis constants of tetravalent actinide ions, *J. Nucl. Science Technol.*, **42**, (2005), 626-635.
- [MOR/SAS2006] Moriyama, H., Sasaki, T., Kobayashi, T., Takagi, I., Systematics of polymeric hydrolysis constants of actinide ions, *J. Alloys. Comp.*, **408-412**, (2006), 1302-1306.
- [NEC/ALT2006] Neck, V., Altmaier, M., Fanghänel, Th., Ion interaction (SIT) coefficients for the Th⁴⁺ ion and trace activity coefficients in NaClO₄, NaNO₃ and NaCl solution determined by solvent extraction with TBP, *Radiochim. Acta*, **94**, (2006), 501-507.

- [NEC/ALT2007a] Neck, V., Altmaier, M., Seibert, A., Yun, J.I., Marquardt, C.M., Fanghänel, Th., Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of $\text{PuO}_{2+x}(\text{s, hyd})$, *Radiochim. Acta*, **95**, (2007), 193-207.
- [NEC/ALT2007b] Neck, V., Altmaier, M., Fanghänel, Th., Thermodynamic data for hydrous and anhydrous $\text{PuO}_{2+x}(\text{s})$, *J. Alloys Comp.*, **444-445**, (2007), 464 - 469.
- [NEC/ALT2007c] Neck, V., Altmaier, M., Fanghänel, Th., Solubility of plutonium hydroxides / hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen, *Comptes Rendus Chimie (France)*, **10**, (2007), 959-977.
- [NEC/ALT2009] Neck, V., Altmaier, M., Rabung, Th., Lützenkirchen, J., Fanghänel, Th., Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl_2 and CaCl_2 solutions: Solubility, hydrolysis and ternary Ca-M(III)-OH complexes, *Pure and Applied Chemistry*, **81**, (2009), 1555-1568.
- [NEC/FAN1998] Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J.I., Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, Report FZKA 6110, Karlsruhe, (1998).
- [NEC/FAN2001] Neck, V., Fanghänel, Th., Metz, V., Kienzler, B., Kenntnisstand zur aquatischen Chemie und der thermodynamischen Datenbasis von Actiniden und Technetium. Abschlussbericht zum BfS-Projekt „Erstellung eines Nahfeldmodells von Gebinden hochradioaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben: geochemisch fundierter Quellterm für HAW-Glas, abgebrannte Brennelemente und Zement“, FZK-INE 001/01, Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, (2001).
- [NEC/KIM2000] Neck, V., Kim, J.I., An electrostatic approach for the prediction of actinide complexation constants with inorganic ligands - Application to carbonate complexes, *Radiochim. Acta*, **88**, (2000), 815-822.
- [NEC/KIM2001] Neck, V., Kim, J.I., Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta*, **89**, (2001), 1-16.

- [NEC/MÜL2002] Neck, V., Müller, R., Bouby, M., Altmaier, M., Rothe J., Denecke, M.A., Kim, J.I., Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide - Application of LIBD to determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation, *Radiochim. Acta*, **90**, (2002), 485-494.
- [NOV/ALM1997] Novak, C.F., Al Mahamid, I., Becraft, K.A., Carpenter, S.A., Hakem, N., Prussin, T., Measurement and thermodynamic modeling of Np(V) solubility in aqueous K₂CO₃ solutions to high concentrations, *J. Solution Chem.*, **26**, (1997), 681-697.
- [OLI/NOL2005] Olin, Å, Noläng, B., Öhman, L.-O., Osadchii, E.G., Rosén, E., *Chemical Thermodynamics of Selenium*, OECD/NEA Data Bank, Ed., vol. 7 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (2005).
- [ÖST/BRU1994] 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**, (1994), 613-623.
- [PAN/CAM1998] Pan, P., Campbell, A.B., The characterization of Np₂O₅(c) and its dissolution in CO₂-free aqueous solution at pH 6 to 13 at 25°C, *Radiochim. Acta*, **81**, (1998), 73-82.
- [PAS/CZE1997] 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**, (1997), 55-62.
- [PIT1991] Pitzer, K.S., *Ion interaction approach: Theory and data correlation, Activity coefficients in electrolyte solutions*, Pitzer, K.S., Ed., pp. 75-153, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1991).
- [PIT/MAY1973] Pitzer, K.S., Mayorga, G., Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, *J. Phys. Chem.*, **77**, (1973), 2300-2308.
- [PLY/FAN1998] Plyasunov, A., Fanghänel, Th., Grenthe, I., Estimation of the Pitzer equation parameters for aqueous complexes. A case study for uranium at 298.15 K and 1 atm, *Acta Chem. Scand.*, **52**, (1998), 250-260.

- [PUI/RAR1997] Puigdomenech, I., Rard, J.A., Plyasunov, A.V., Grenthe, I., Temperature corrections to thermodynamic data and enthalpy calculations. *Modelling in Aquatic Chemistry*, Grenthe, I., Puigdomenech, I., Eds., pp. 427-493, OECD, NEA, Paris, (1997).
- [RAI/FEL1997] Rai, D., Felmy, A.R., Sterner, S.M., Moore, D.A., Mason, M.J., Novak, C.F., The solubility of Th(IV) and U(IV) hydrous oxides in concentrated NaCl and MgCl₂ solutions, *Radiochim. Acta*, **79**, (1997), 239-247.
- [RAI/FEL1998] Rai, D., Felmy, A.R., Hess, N.J., Moore, D.A., Yui, M., A thermodynamic model for the solubility of UO₂(am) in the aqueous K⁺-Na⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system, *Radiochim. Acta*, **82**, (1998), 17-25.
- [RAI/FEL2002] Rai, D., Felmy, A.R., Hess, N.J., LeGore, V.L., McCready, D.E., Thermodynamics of the U(VI)-Ca²⁺-Cl⁻-OH⁻-H₂O system: Solubility product of becquerelite, *Radiochim. Acta*, **90**, (2002), 495-503.
- [RAI/HES1999a] Rai, D., Hess, N.J., Felmy, A.R., Moore, D.A., Yui, M., A thermodynamic model for the solubility of NpO₂(am) in the aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system, *Radiochim. Acta*, **84**, (1999), 159-169.
- [RAI/HES1999b] Rai, D., Hess, N.J., Felmy, A.R., Moore, D.A., Yui, M., Vitorge, P., A thermodynamic model for the solubility of PuO₂(am) in the aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system, *Radiochim. Acta*, **86**, (1999), 89-99.
- [RAI/SWA1987] Rai, D., Swanson, J.L., Ryan, J.L., Solubility of NpO₂·x H₂O(s) in the presence of Cu(I)/Cu(II) redox buffer, *Radiochim. Acta*, **42**, (1987), 35-41.
- [RAN/FUG2008] Rand, M.H., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V. Rai, D., *Chemical Thermodynamics of Thorium*, Mompean, F.J., Illemassène, M., Perrone, J., OECD/NEA Data Bank, Ed., vol. 11 of *Chemical Thermodynamics*, OECD, Paris, (2008).
- [RAR/RAN1999] Rard, J.A., Rand, M.H., Anderegg, G., Wanner, H., *Chemical Thermodynamics of Technetium*, Sandino, M.C.A., Östhols, E., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 3 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (1999).

- [ROB1955] Robinson, R.A., The osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of thorium chloride at 25°C, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, (1955), 6200.
- [ROY/VOG1992] Roy, R.N., Vogel, K.M., Good, C.E., Davis, W.B., Roy, L.N., Johnson, D.A., Felmy, A.R., Pitzer, K.S., Activity coefficients in electrolyte mixtures: HCl + ThCl₄ + H₂O for 5 - 55°C, *J. Phys. Chem.*, **96**, (1992), 11065-11072.
- [RUN/KIM1994] Runde, W., Kim, J.I., Chemisches Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen, Report RCM 01094, Technische Universität München, München, (1994).
- [RUN/NEU1996]. Runde, W., Neu, M.P., Clark, D.L., Neptunium(V) hydrolysis and carbonate complexation: Experimental and predicted neptunyl solubility in concentrated NaCl using the Pitzer approach, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, (1996), 2065-2073.
- [RUS/JOH1962] Rush, R.M., Johnson, J.S., Kraus, K.A., Hydrolysis of uranium(VI): Ultracentrifugation and acidity measurements in chloride solutions, *Inorg. Chem.*, **1**, (1962), 378-386.
- [SHA1976] Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.*, **A 32**, (1976), 751-767.
- [SIL/BID1995] Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner, H., Puigdomenech, I., *Chemical Thermodynamics of Americium*, OECD/NEA Data Bank, Ed., vol. 2 of *Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, (1995).
- [YAM/KIT1998] Yamamura, T., Kitamura, A., Fukui, A., Nishikawa, S., Yamamoto, T., Moriyama, H., Solubility of U(VI) in highly basic solutions, *Radiochim. Acta*, **83**, (1998), 139-146.
- [YUN/CHO2007] Yun, J.I., Cho, H.R., Neck, V., Altmaier, M., Seibert, A., Marquardt, C.M., Walther, C., Fanghänel, Th., Investigation of the hydrolysis of plutonium(IV) by a combination of spectroscopy and redox potential measurements, *Radiochim. Acta*, **95**, (1007), 89-95.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 3-1 Anwendung (a) der linearen SIT-Regression und (b) der Pitzer-Gleichungen auf experimentelle Daten für die Reaktion $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ [FAN/WEG1998], [FAN/KÖN1999]..... 15
- Abbildung 3-2 Spurenaktivitätskoeffizienten von Th^{4+} in NaCl-Lösung bei 25°C, berechnet mit dem SIT-Koeffizient $\epsilon(\text{Th}^{4+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.03) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [CIA1980], [RAN/FUG2008] sowie mit den Pitzer-Parametern von Pitzer und Mayorga [PIT/MAY1973] und Rai et al. [RAI/FEL1997]. 18
- Abbildung 3-3 Bildungskonstanten der Monohydroxokomplexe von Actinidionen sowie einiger Übergangsmetallionen als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit OH^- ($\log \beta^{\circ}_1$ -Werte für die Reaktionen $\text{M}^{z+} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{M}(\text{OH})^{z-1}$ für Actinidionen, Ni^{2+} , Zr^{4+} und Th^{4+} aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [GAM/BUG2005], [BRO/CUR2005], [RAN/FUG2008], für Fe^{2+} und Fe^{3+} aus [BAE/MES1976] und für Nd^{3+} aus [NEC/ALT2009]; experimentelle Abstände $d_{\text{M-OH}}$ bzw. $d_{\text{M-OH}_2}$ aus [MAR1988], [NEC/KIM2000], [CHO/WAL2005])..... 22
- Abbildung 3-4 Bildungskonstanten mononuklearer Hydroxidkomplexe von Actinidionen, Fe^{3+} und Zr^{4+} ($\log \beta^{\circ}_n$ für die Reaktionen $\text{M}^{z+} + n \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{M}(\text{OH})_n^{z-n}$) als Funktion der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit OH^- . (Gefüllte Symbole: Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [BRO/CUR2005], [RAN/FUG2008], für Fe^{3+} aus [BAE/MES1976]; offene Symbole: Daten aus neueren Arbeiten zur Hydrolyse von U(IV) [FUJ/YAM2003], Np(IV) [FUJ/KOH2008] und Pu(IV) [YUN/CHO2007], die erst nach dem Review [GUI/FAN2003] erschienen sind.) 25
- Abbildung 3-5 Bildungskonstanten der Mono-, Di- und Tricarbonatkomplexe von Actinidionen [GUI/FAN2003], Fe^{2+} [BRU/WER1992], und Fe^{3+} [GRI2005] als Funktion der elektrostatischen

	Wechselwirkungsenergie mit CO_3^{2-} ($\log \beta_n^\circ$ für die Reaktionen $\text{M}^{z+} + n \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{M}(\text{CO}_3)_n^{z-2n}$).	26
Abbildung 3-6	Korrelationen zwischen $\log \beta_1^\circ$ -Werten bekannter Komplexe der Actinidionen NpO_2^+ , Am^{3+} bzw. Cm^{3+} , Th^{4+} und Pu^{4+} und den $\log \beta_1^\circ$ -Werten der entsprechenden Komplexe des UO_2^{2+} -Ions. Außer dem Wert für $\text{NpO}_2(\text{PO}_4)^{2-}$ [MOR/KIM1996] stammen alle Daten aus der NEA-TDB [GUI/FAN2003], [RAN/FUG2008].	27
Abbildung 3-7	Korrelationen zwischen den Bildungskonstanten für Hydroxid-, Carbonat- und ternäre Hydroxocarbonatkomplexe von Pu(IV) und Th(IV) ($\log \beta_{1yz}^\circ$ für die Reaktionen $\text{An}^{4+} + y \text{OH}^- + z \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{An}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}$; mit Daten für Th(IV) aus [RAN/FUG2008] und für Pu(IV) aus [GUI/FAN2003] und [NEC/FAN2001] (siehe Text).	28
Abbildung 3-8	Anwendung des elektrostatischen Ligandenabstoßungs-Ansatzes von Neck und Kim [NEC/KIM2000], [NEC/KIM2001] zur Beschreibung der Komplexbildungskonstanten $\log \beta_n^\circ$ als Funktion der Anzahl von CO_3^{2-} - bzw. OH^- -Liganden (durchgezogene Linien). a) Carbonatkomplexe der Actinylionen NpO_2^+ , UO_2^{2+} und PuO_2^{2+} (Daten aus [GUI/FAN2003]); b) Carbonatkomplexe von Fe(II) und Fe(III) (Daten aus [BRU/WER1992] und [GRI2005]); c) Carbonatkomplexe von Am(III)/Cm(III) (Daten aus [GUI/FAN2003] und [FAN/KÖN1999]) und U(IV) (Daten aus [GUI/FAN2003]) d) Hydroxidkomplexe von Am(III) (Daten aus [GUI/FAN2003] und [NEC/ALT2009]), Fe(III) (Daten aus [BAE/MES1976]) sowie U(IV) (Daten aus [GUI/FAN2003] und [FUJ/YAM2003]).	30
Abbildung 3-9	SIT-Koeffizienten $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{ClO}_4^-)$ und $\varepsilon(\text{An}^{4+}, \text{Cl}^-)$ tetravalenter Actinidionen als Funktion des Ionenradius ($r_{\text{An}^{4+}}$ für Koordinationszahl CN = 8 aus [CHO/RIZ1994]). Quadrate: SIT-Koeffizienten abgeleitet aus experimentellen Daten; Kreise: Schätzwerte aus [NEC/KIM2001].	38
Abbildung 3-10	Korrelation zwischen SIT-Koeffizienten für Metallionen in Chlorid- und Perchloratlösung (aus [NEC/ALT2006], [RAN/FUG2008]).	41

Abbildung 3-11 Debye-Hückel-Parameter $A(T)$ und $B(T) \times 10^{-10}$ als Funktion der Temperatur, (aus d [GUI/FAN2003]), empirisch beschrieben anhand folgender Polynome: 72

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1	Bildungskonstanten $\log \beta^{\circ}(I = 0, 25^{\circ}\text{C})$ der Hydroxid- und Carbonatkomplexe von Np(V), berechnet mit der SIT und dem Pitzer-Modell [FAN/NEC1995].	13
Tabelle 3-2	Gleichgewichtskonstanten ^{a)} und Ion-Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung der Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{am, hyd}) \equiv \text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ in NaCl- und MgCl_2 -Lösung	17
Tabelle 3-3	Pitzer-Parameter für das Th^{4+} -Ion bei 25°C	18
Tabelle 3-4	Löslichkeitsprodukte $\log K^{\circ}_{\text{sp}}$ von festen Actinid-Hydroxiden/Oxiden und Carbonaten bei 25°C	36
Tabelle 3-5	Schätzwerte für SIT-Koeffizienten zwischen komplexen Kationen C^{z+} und Cl^- sowie zwischen Na^+ und komplexen Anionen A^{z-} , basierend auf Erfahrungswerten für Oxoanionen und anionischen Komplexen mit entsprechender Ladung	40
Tabelle 3-6	Abschätzung binärer Pitzer-Parameter $\beta^{(0)}_{\text{ik}}$ und $\beta^{(1)}_{\text{ik}}$ für verschiedene Valenztypen, basierend auf einer Korrelation zwischen den SIT- und Pitzer-Gleichungen [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998].....	43
Tabelle 3-7	Typische Pitzer-Parameter $\beta^{(1)}_{\text{ik}}$ (Mittelwerte für verschiedene Valenztypen aus Daten in [PIT1991] für zahlreiche anorganische Salze) und binäre Pitzer-Parameter, die nach [GRE/PLY1997], [PLY/FAN1998] einem SIT-Koeffizienten von $\varepsilon_{\text{ik}} = 0$ entsprechen ...	44
Tabelle 3-8	Gegenüberstellung von Löslichkeitsprodukten* aus thermochemischen Daten und experimentellen Löslichkeitsmessungen.....	49
Tabelle 3-9	Vergleich der Bildungskonstanten ($I = 0, 25^{\circ}\text{C}$) und SIT-Koeffizienten zur Modellierung des Uranylions und kationischer U(VI)-Hydroxidkomplexe in Chloridlösung.	60