



HOCHSCHULE ZITTAU/GÖRLITZ
University of Applied Sciences

HZDR

 HELMHOLTZ
ZENTRUM DRESDEN
ROSSENDORF

Fakultät Mathematik/Naturwissenschaften

Untersuchungen der Sorptionsprozesse von Uran(VI) an Mineraloxiden bei höheren Temperaturen

**Wissenschaftliche Abschlussarbeit zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Chemiker (FH)**

Eingereicht von: Carsten Kruse

Geboren am: 16.10.1988 in Bautzen

Matrikelnummer: 38227

Seminargruppe: NCd08

Betreuer HS Zittau/Görlitz: Prof. Dr. rer. nat., Klaus Seibt, Prof. Dr.-Ing. Volker Ender

Betreuer HZDR: Dr. rer. nat. Katharina Müller, Dr. rer. nat. Harald Foerstendorf

Abgabedatum: 15.10.2012

Kurzreferat

Die vorliegende Diplomarbeit entstand vom 15.04.2012 bis zum 15.10.2012 in der Abteilung Grenzflächenprozesse des Instituts für Ressourcenökologie des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf.

Für abgebrannte Brennelemente aus Kernkraftwerken wird neben der Wiederaufarbeitung vor allem die direkte Endlagerung als Entsorgungskonzept verfolgt. Die Endlagerbehälter korrodieren während der Einlagerungszeit, sodass der uranhaltige Abfall in die Geosphäre eintreten kann und dort physikalischen und chemischen Einflüssen ausgesetzt ist. Hohe Bedeutung kommt hier der Bildung von Hydroxo- und Carbonatokomplexen des Uranyl-Ions (UO_2^{2+}) zu, welche die Chemie des Urans in wässrigen Systemen (Grundwasser) dominieren.

Die einzelnen Komplexe weisen dabei je nach Zusammensetzung unterschiedliche Affinität zu natürlichen Oberflächen – wie zum Beispiel Mineraloberflächen – auf, wobei die Beschaffenheit sowohl dieser Grenzflächen als auch der Koordinationssphäre des UO_2^{2+} -Ions starke Temperatur- und pH-Anhängigkeiten zeigen. In der vorliegenden Arbeit wurde vorrangig der Temperatureinfluss auf die Sorptionsprozesse des Uran(VI) an Mineraloxidoberflächen im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 60 °C eingehend untersucht. Dies wurde mittels zweier experimenteller Ansätze bewerkstelligt: Die Infrarot-Spektroskopie liefert Informationen zu Art und Struktur der infolge Sorption gebildeten Oberflächenkomplexe, während klassische Batch-Versuche zur Betrachtung des Verteilungsgleichgewichts zwischen gelöstem und sorbiertem Uran nützlich sind. Als Modelloberflächen für natürliche Gesteine und Minerale dienten verschiedene Metalloxide wie TiO_2 , SiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Al(OH)}_3$.

Die schwingungsspektroskopischen Versuche wurden im schwach sauren pH-Bereich von 5 bis 6 durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Zusammensetzung der Oberflächenkomplexe in Abhängigkeit von der Temperatur stark ändert: Bei höheren Temperaturen nimmt der Anteil koordinativ gebundener Komplexe gegenüber elektrostatisch gebundenen zu. Auch zwischen den einzelnen Oxiden wurden deutliche Unterschiede festgestellt: Während z. B. bei TiO_2 elektrostatisch gebundene Komplexe von U(VI) vorherrschen, sind bei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ eher die koordinativ gebundenen Komplexe zu finden. Der Carbonat-Anteil in den sorbierten Komplexen nimmt mit steigender Temperatur meist ab, lediglich $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zeigte hier ein abweichendes Verhalten. Auch in den Batch-Versuchen verhielten sich die untersuchten Oxide im pH-Bereich von 2,5 bis 7 recht unterschiedlich: Wurde beispielsweise bei TiO_2 eine verbesserte Sorption bei höherer Temperatur gefunden, war es bei SiO_2 umgekehrt, während das Verteilungsgleichgewicht zwischen Fest- und Flüssigphase bei $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durch die Temperatur eher schwach beeinflusst wurde. Grundsätzlich wurde bei steigendem pH-Wert eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung Festphase beobachtet, nur bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ war ein Minimum bei $\text{pH} \approx 3$ zu verzeichnen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente konnten die Temperatur- und pH-Abhängigkeit der Sorption von U(VI)-Komplexen an verschiedenen Oxiden weiter beleuchten, aber es besteht noch ein großer Bedarf an weiteren Experimenten, insbesondere zur Untersuchung der Sorptionsvorgänge in stark saurem oder basischem Milieu.

Inhaltsverzeichnis

Kurzreferat	I
Formelzeichen und Abkürzungen	III
1. Einleitung	1
2. Hydrolyse- und Sorptionsreaktionen des U(VI) und deren experimentelle Erfassung	5
2.1. Verhalten von Uran in wässrigem Milieu	5
2.2. Reaktionen des UO_2^{2+} -Ions an der Grenzfläche Metalloxid/Wasser	7
2.3. Erfassung der Sorptionsvorgänge durch Experimente	12
2.3.1. Prinzip der Infrarotspektroskopie (Schwingungsspektroskopie)	12
2.3.2. Untersuchung UO_2^{2+} -haltiger wässriger Lösungen mittels ATR FT-IR	13
2.3.3. Batch-Experimente	15
3. Experimente	17
3.1. Verwendete Chemikalien	17
3.2. Verwendete Geräte und Software	18
3.3. Durchführung der Batch-Versuche	18
3.3.1. Probenvorbereitung	18
3.3.2. Versuchsablauf und Auswertung	19
3.4. Durchführung der schwingungsspektroskopischen Experimente	21
3.4.1. Vorbereitungen	21
3.4.2. Versuchsablauf	22
3.4.3. Auswertung	24
4. Ergebnisse und Diskussion	30
4.1. Batch-Versuche	30
4.1.1. Titandioxid (Anatas)	30
4.1.2. Siliciumdioxid (Kieselgel/Silica)	32
4.1.3. γ -Aluminiumoxid	33
4.1.4. γ -Aluminiumhydroxid (Gibbsit)	35
4.1.5. α -Eisen(III)-oxid (Hämatit)	36
4.1.6. Vergleichende Betrachtung der untersuchten Oxide	37
4.2. Schwingungsspektroskopische Experimente	38
4.2.1. Titandioxid (Anatas)	38
4.2.2. Siliciumdioxid (Kieselgel/Silica)	41
4.2.3. γ -Aluminiumoxid	44
4.2.4. γ -Aluminiumhydroxid (Gibbsit)	45
4.2.5. α -Eisen(III)-oxid (Hämatit)	47
4.2.6. Vergleichende Betrachtung der untersuchten Oxide	49
4.3. Gegenüberstellung von Batch- und Schwingungsspektroskopie-Versuchen	50
4.4. Fehlerbetrachtung	52
5. Zusammenfassung und Ausblick	54
6. Quellenverzeichnis	55
Danksagung	58
Eidesstattliche Versicherung	59

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen/ Abkürzung	Bedeutung
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
$a(X)$	Aktivität (wirksame Konzentration) des Stoffes X in wässriger Lösung
A_o	Oberflächeninhalt
ASK	außersphärischer Komplex (elektrostatisch gebunden)
ATR	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
$\beta(X)$	Masse von Stoff X pro Lösungsvolumen
$c(X)$	analytische Konzentration des Stoffes X in wässriger Lösung
d	durchstrahlte Schichtdicke einer vermessenen Lösung
d (Index)	distribution (Verteilung, bei Gleichgewichtskonstante)
Δ	bei Differenzspektren: Änderung bei Fehlerrechnung: Maximalfehler einer Größe
E	bei Evaneszenz: elektrische Feldstärke bei IR-Spektren: Absorption
e	bei Partiaalladungen: Elementarladung ($e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ As}$) bei Evaneszenz: EULERSche Zahl ($e = 2,718..$)
ε	molarer Extinktionskoeffizient
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
F	Oberfläche (bei flächenbezogener Gleichgewichtskonstante)
FT-IR	Fourier-Transform Infrared
GG	thermodynamisches Gleichgewicht
GWd/t HM	Gigawatt-Tage pro Tonne Schwermetall (heavy metal), vom Kernbrennstoff freigesetzte thermische Energie bezogen auf die Masse von Uran bzw. Uran/Plutonium, Maß für den Abbrand von Kernbrennstoff $1 \text{ GWd} = 24 \cdot 10^6 \text{ kWh}$
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e. V.
I	bei Herstellung der Lösungen: Ionenstärke bei IR-Spektren: Intensität (Strahlungsleistung)
ICP-MS	Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
IEP	Isoelectric Point (isoelektrischer Punkt)
ISK	innersphärischer Komplex (koordinativ gebunden)

Formelzeichen/ Abkürzung	Bedeutung
K_d	Gleichgewichtskonstante für das Verteilungsgleichgewicht zwischen Fest- und Flüssigphase
KKW	Kernkraftwerk
λ (Lambda)	Wellenlänge
m	Masse
M	bei Konzentrationsberechnungen: molare Masse bei Gleichgewichtskonstanten: Bezug auf Masse des Metalloxids
MOX	Uran/Plutonium-Mischoxid mit maximal 20 % PuO_2 (Massenanteil)
MQ	Milli-Q (dreifach entionisiertes Wasser)
MW	Megawatt
n	Brechungsindex
n(X)	Teilchenanzahl von X in einem Komplex
p. a.	pro analysi (analytischer Reinheitsgrad)
pH	negativer dekadischer Logarithmus der wirksamen Protonenkonzentration
pH_{50}	pH-Wert, an dem ein Metalloxid 50 % der zugegebenen Stoffmenge eines Sorptivs (z. B. Uran in Form von UO_2^{2+}) aufgenommen hat
PPZC	Pristine Point of Zero Charge (ursprünglicher Punkt neutraler Oberflächenladung vor der Sorption anderer Ionen außer H^+ und OH^-)
PZC	Point of Zero Charge (Punkt neutraler Oberflächenladung)
Q	bei Ionenpotenzial: elektrische Ladung bei Batch-Versuchen: Beladungsgrad
ρ (Rho)	Dichte
r	Ionenradius
T	Temperatur (Celsius-Skala)
θ (Theta)	Einfallswinkel eines IR-Strahls zur Oberflächennormalen einer Grenzfläche
TRLFS	Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
V	Volumen
ν (nü)	Wellenzahl
x	Verhältnis von Teilchenzahlen in einem Komplex
Z	Entfernung von der Grenzfläche

1. Einleitung

Am 20.12.1951 erzeugte der Experimental Breeder Reactor 1 (EBR-1) im Idaho National Laboratory (USA) als weltweit erster Kernreaktor elektrischen Strom [16]. Seitdem wurden vor allem in Industrieländern mehrere hundert Kernkraftwerke errichtet. Heute (11.10.2012) sind auf der Welt 435 Leistungsreaktoren in Betrieb [17]. Bei fast allen dieser Anlagen handelt es sich um Druck- oder Siedewasserreaktoren, die meist mit natürlichem oder – weit häufiger – mit leicht angereichertem Uran betrieben werden, das als Oxid (UO_2) vorliegt. Mitunter kommt auch plutoniumhaltiger Brennstoff (U/Pu-Mischoxid, MOX) zum Einsatz. Weltweit werden jährlich fast 60000 Tonnen Uran gefördert, wovon der allergrößte Teil zu Kernbrennstoff verarbeitet wird. Nur geringe Mengen kommen bei anderen Anwendungen zum Einsatz, wie Ausgleichsgewichte in Flugzeugen oder Projektile panzerbrechender Munition.

Bei der üblicherweise jährlichen Revision eines Kraftwerks werden die ältesten Brennelemente (Brennstab-Bündel) im Reaktor durch neue ersetzt, beispielsweise im KKW Grafenrheinfeld 40 von insgesamt 193, wobei die entladenen Brennelemente rund 21 Tonnen abgenutzten Brennstoff (Schwermetallgewicht, ohne gebundenen Sauerstoff) enthalten [11], dessen Zusammensetzung in Abbildung 1 dargestellt ist.

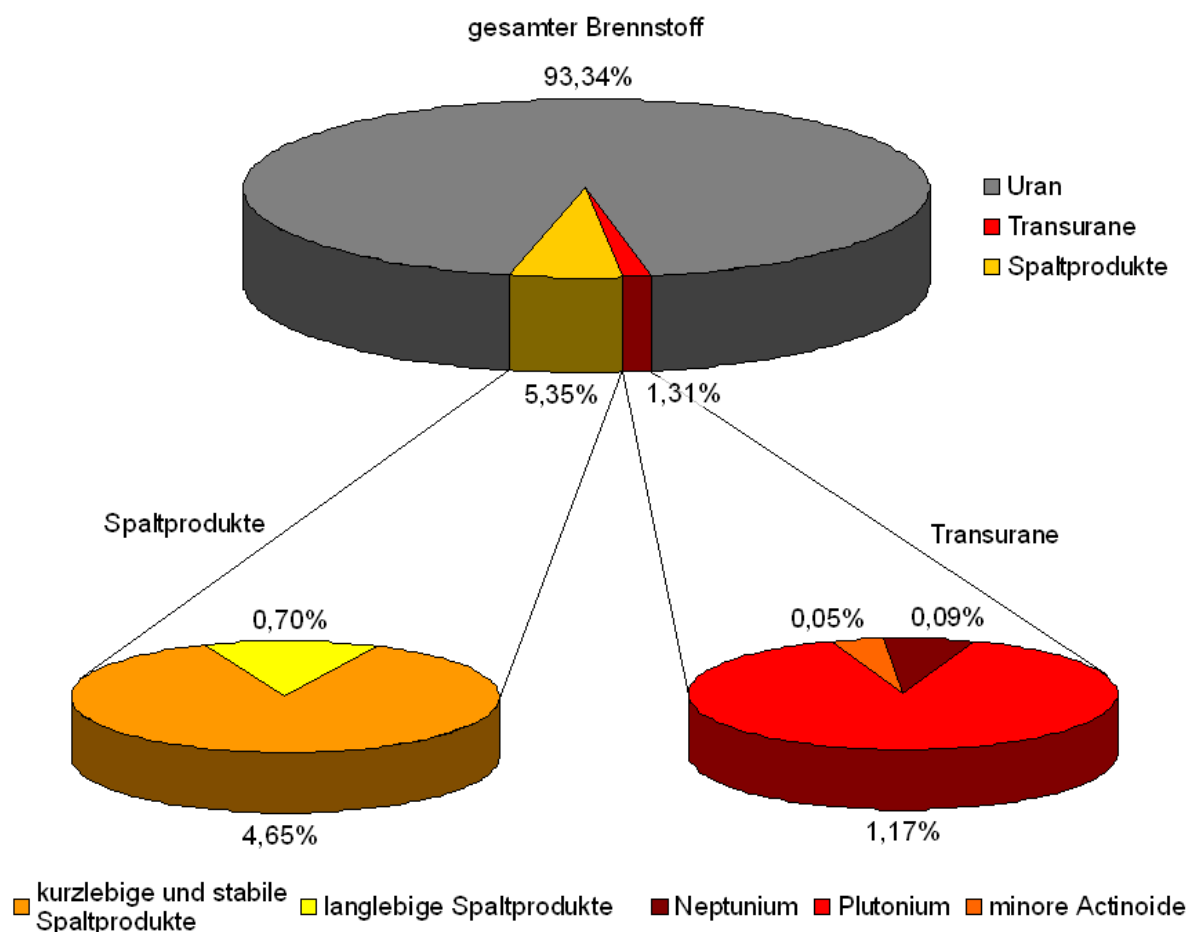


Abbildung 1: Zusammensetzung von gebrauchtem UO_2 -Kernbrennstoff eines Druckwasserreaktors nach der Entladung aus dem Reaktor: Abbrand 52 GWd/t HM, Ausgangs-Anreicherung 4% ^{235}U , ohne gebundenen Sauerstoff, nach [14].

Auch abgenutzter Kernbrennstoff besteht also weitgehend aus Uran und enthält darüber hinaus die durch Brutvorgänge aus dem Uran entstandenen Elemente Np und Pu (majore Actinoide) sowie Am, Cm, Bk, Cf und Es (minore Actinoide). Dieser Brennstoff kann der Wiederaufarbeitung zugeleitet werden, nach der das noch vorhandene Uran und erbrütetes Plutonium in Form von Mischoxid-Brennelementen erneut als Kraftwerksbrennstoff zur Verfügung steht. Diese Praxis ist allerdings in Deutschland seit dem 01.07.2005 durch das Atomgesetz verboten [32], weshalb der abgebrannte Brennstoff aus deutschen KKW der direkten Endlagerung zugeführt wird [22]. Die neun noch in Betrieb befindlichen Anlagen weisen, ähnlich dem Kraftwerk in Grafenrheinfeld, elektrische Leistungen um 1300 – 1400 MW auf und erzeugen vergleichbare Mengen an abgebranntem Kernbrennstoff, der entsorgt werden muss. Bis zum Vollzug des Ausstiegs aus der Kernenergie werden aus allen deutschen KKW insgesamt etwa 15000 t Uran und Transurane (als Dioxide) sowie Spaltprodukte angefallen sein, für die ein Endlager vonnöten ist. Im Falle einer Neubewertung der Kernkraftnutzung oder der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff durch die Politik würde sich diese Menge allerdings noch vergrößern. Neben den gebrauchten Brennelementen müssen auch noch andere Gegenstände sicher gelagert werden, wie zum Beispiel Bauteile von Reaktordruckbehältern oder Absorberstäbe, die bei Revisionen oder dem Rückbau von KKW anfallen.

Das Konzept der direkten Endlagerung baut auf dem Multibarrierenprinzip auf. Die einzelnen Barrieren sind dabei folgende: der Kernbrennstoff selbst (hochschmelzendes Urandioxid bzw. U/Pu-Mischoxid), die Hüllrohre der Brennstäbe aus Zirkoniumlegierungen, die massiven Außenhüllen der Endlagerbehälter (CASTOR[®] oder POLLUX[®]) aus Sphäroguss und letztlich das Gestein, in welchem der Endlagerraum eingerichtet ist:

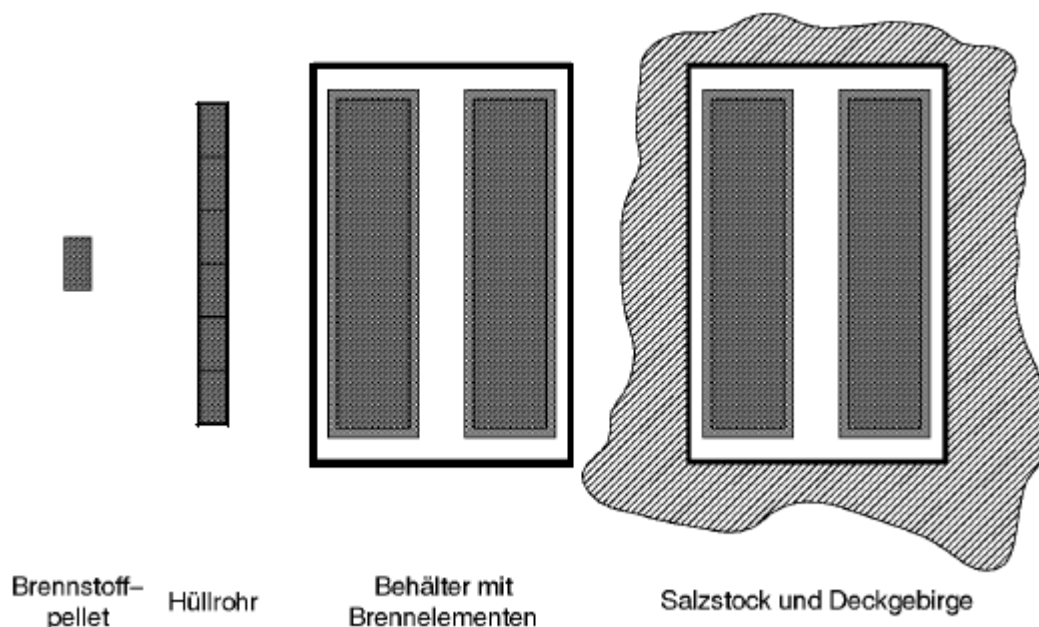


Abbildung 2: Multibarrierenkonzept der direkten Endlagerung [32].

Die Barrieren sind in der Zeit ab der Einlagerung des Kernbrennstoffes (veranschlagt ist eine Dauer im Bereich von 10^6 Jahren [26]) verschiedenen Umwelteinflüssen, wie Korrosion und mechanischer Belastung durch Bewegungen im Wirtsgestein, ausgesetzt, die in geologischen

Zeiträumen beträchtliche Auswirkungen auf das Endlager haben können. An das Wirtsgestein ist die Forderung gestellt, auch nach dem Versagen der technischen Barrieren, das spätestens einige Tausend Jahre nach der Einlagerung erfolgen dürfte, ein Vordringen des immer noch aktiven Kernbrennstoff-Abfalls über das Grundwasser in die Biosphäre möglichst auszuschließen [22]. Die Auswahl eines Endlager-Standortes richtet sich daher nach den jeweils anzutreffenden Gesteinen und ihrem Verhalten gegenüber den nach der Zerstörung der technischen Barrieren austretenden Verbindungen von Uran, Transuranen und Spaltprodukten, wobei Uran den Hauptbestandteil darstellt (siehe Abbildung 1). Daran ändert sich auch im Verlauf der Einlagerungszeit nichts, da die Isotope ^{235}U und ^{238}U von allen im Brennstoffabfall vorkommenden radioaktiven Atomkernen die längsten Halbwertszeiten aufweisen (^{235}U : $7,038 \cdot 10^8$ a, ^{238}U : $4,468 \cdot 10^9$ a [31], Spaltprodukte und erbrütete Transurane im Bereich 10^6 a). In Deutschland werden neben Salzstöcken vor allem Tonformationen als Endlager-Wirtsgesteine in Betracht gezogen [22].

Der aus einem Tiefenlager austretende Brennstoffabfall ist potentiell zahlreichen chemischen Einflüssen unterworfen. In Kontakt mit Wasser werden sich in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe mehr oder weniger wasserlösliche Verbindungen bilden. Dabei sind die des vierwertigen Urans eher schwerlöslich, während sechswertiges Uran (liegt quasi immer als Uranyl-Ion UO_2^{2+} vor) meist gut wasserlösliche Verbindungen bildet [31]. Diese werden über das Grundwasser abtransportiert und reagieren dabei mit im Wasser gelösten Ionen (Phosphate, Carbonate, Sulfate) aber auch mit organischen Molekülen wie Carbonsäuren und Huminstoffen. Weiterhin sind Reaktionen mit reaktiven Oberflächenfunktionalitäten (z. B. deprotonierbare Hydroxylgruppen) an der Grenzfläche Gestein/Wasser zu erwarten, wobei sich verschiedene Oberflächenkomplexe bilden, die unterschiedlich stark an der Gesteinsoberfläche sorbieren. Bei anhaltenden Sorptionsreaktionen können auch neue feste Phasen an den Oberflächen gebildet werden.

Für die Sicherheit eines Endlagers ist es natürlich vorteilhaft, wenn besonders die langlebigen Actinoide, allen voran das mengenmäßig dominierende Uran, stark an der Gesteinsoberfläche sorbieren. Dadurch wird ihre Ausbreitung verlangsamt bzw. bei Bildung stabiler Oberflächenkomplexe sogar eingedämmt. Somit sollte die Zeit, die sie für ein Durchqueren der Gesteinsschicht bis zur Biosphäre benötigen, erheblich verlängert werden.

Zusätzlich ist der Temperatureinfluss auf die geschilderten Prozesse zu berücksichtigen, denn durch den radioaktiven Zerfall von Spaltprodukten und Transuranen kommt es vor allem in den ersten Jahren nach der Einlagerung zu einer erheblichen Wärmeentwicklung im Endlager. In den tiefen Gesteinsschichten, in welchen die Endlager eingerichtet werden sollen, herrschen durch den radioaktiven Zerfall im Erdinneren (Uran, Thorium und die Produkte ihrer Zerfallsreihen) erheblich höhere Temperaturen als nahe der Erdoberfläche. Dies kann die Ionenwanderung auf verschiedene Arten beeinflussen: Eine Temperaturerhöhung führt durch Verkleinerung der Hydrathüllen zu höherer Beweglichkeit der Ionen, welche eine Sorption erschwert, aber auch zu einer größeren Ladungsdichte, was die Bindung von Kationen an anionischen oder negativ polarisierten Oberflächenfunktionalitäten erleichtert. Außerdem nimmt mit steigender Temperatur die Dissoziation von Oberflächen-Hydroxylgruppen (unter Abgabe von H^+ in die Flüssigphase) zu, wodurch mehr anionische

Funktionalitäten einer Koordination durch Kationen zugänglich werden, was ebenfalls die Sorption begünstigt. Weiterhin hängt die Neigung der Uranyl-Kationen, an Oberflächen zu sorbieren, von der Speziation ab: Das UO_2^{2+} -Ion liegt, abhängig von der Konzentration und des pH-Werts des Mediums und Temperatur, nicht in freier Form, sondern vielmehr hydrolysiert vor. Dabei können sich u.a. ein- und mehrkernige Aqua- und Hydroxokomplexe bilden, die unterschiedlich hohe Affinitäten zu den jeweiligen Grenzflächen Gestein/Wasser aufweisen [23].

Die Sorption von Actinoiden an Metalloxiden und Tonmineralen, die als Modellsubstanzen für natürliche Gesteine dienen, wurde schon in mehreren Studien eingehend betrachtet, die sich auf das Verhalten eines Actinoids (meist Uran) gegenüber einem bestimmten Mineral oder Metalloxid konzentrierten. Es wurden dabei verschiedenartige Experimente durchgeführt, unter anderem:

- Batch-Versuche mit angeschlossener ICP-MS: Messung der Uran-Aufnahme eines Minerals/Metalloxids aus einer wässrigen Lösung [2],[3],[5]
- Untersuchungen der Speziation in wässriger Lösung mittels ATR FT-IR [22],[23],[24],[25], Raman [28], UV/VIS [31], TRLFS [31]
- Durchflussexperimente zur Untersuchung der Oberflächenkomplexbildung an Oxidfilmen mittels ATR FT-IR [13],[21],[22],[23] und EXAFS [13].

Der Temperatureinfluss auf die Sorptionsprozesse ist dagegen bisher kaum studiert worden. Nur für TiO_2 ([22]), Natriumbentonit ([34]) und Zirconiumoxophosphat ($\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$) ([1],[12]) wurden diesbezüglich schon Untersuchungen vorgenommen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist daher – anknüpfend an die genannten Studien – die Untersuchung der Speziation und Sorption von Kationen des Urans an verschiedenen Oxiden (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$). Diese Untersuchungen sollen durch Batch-Experimente (zur Betrachtung des pH-abhängigen thermodynamischen Verteilungsgleichgewichtes zwischen Metalloxid und wässriger Lösung) mit angeschlossener ICP-MS-Analyse und Durchflussexperimente mit ATR FT-IR-Spektroskopie (zur Untersuchung von Speziation und Bindungsstärke an die oxidische Festphase auf molekularer Ebene) durchgeführt werden. Die Versuche werden jeweils bei verschiedenen Temperaturen von 25 °C bis 60 °C durchgeführt, um den Temperatureinfluss auf Speziation und Sorption der U(VI)-Komplexe zu beobachten. Bei den Durchflussexperimenten mit ATR FT-IR-Spektroskopie werden vor allem die Messungen bei höheren Temperaturen im Fokus stehen, nachdem die genannten Vorläuferstudien die Eignung dieses Verfahrens bei Raumtemperatur schon hinreichend unter Beweis stellen konnten, während im endlagerrelevanten Temperaturbereich erst wenige Erfahrungen vorliegen.

2. Hydrolyse- und Sorptionsreaktionen des U(VI) und deren experimentelle Erfassung

2.1. Verhalten von Uran in wässrigem Milieu

In der Natur tritt Uran in den Oxidationsstufen 4-6 auf, wobei die Oxidationsstufe VI die thermodynamisch stabilste ist [15]. Freie U^{6+} -Ionen sind aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte im wässrigen Milieu nicht existenzfähig. In dieser Oxidationsstufe liegt das Uran daher in Form des Uranyl-Ions (UO_2^{2+}) vor. Diese verhalten sich in Lösung ähnlich wie zweiwertige Metallionen, wie z. B. die der Erdalkalimetalle. Anders als diese bildet das Uranyl-Ion aber zahlreiche Komplexe, da im UO_2^{2+} die energetisch niedrigsten, äußeren Orbitale, die innerhalb des Valenzbandes liegen (7s, 6d, 5f, 7p), nur teilweise besetzt sind [33]. UO_2^{2+} stellt folglich einen starken Elektronenpaar-Akzeptor (LEWIS-Säure) dar und ist in der Lage, mehrere e^- -Paar-Donatoren (LEWIS-Basen) anzulagern, wobei die lineare O-U-O-Anordnung des Uranyl-Ions erhalten bleibt. Gegenseitige sterische Hinderung oder die elektrostatische Abstoßung der meist anionischen Liganden begrenzen deren maximale Anzahl, trotzdem ergeben sich oft hohe Koordinationszahlen, z. B. 6 ($[UO_2(OH)_4]^{2-}$, oktaedrisch) oder 8 ($[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, hexagonal-bipyramidal) [6],[15]. Dies erklärt auch, weshalb das UO_2^{2+} -Ion in wässriger Lösung meist nicht frei, sondern in Form verschiedenster Hydrolysespezies (Aquo- und Hydroxokomplexe) und weiterer Komplexverbindungen, abhängig von den anwesenden Salzen, vorliegt, wobei der Anteil der einzelnen Spezies stark vom pH-Wert und der Temperatur abhängt. Folgende Diagramme, erstellt mittels thermodynamischer Berechnungen, basierend auf Komplexstabilitätskonstanten [23], verdeutlichen das:

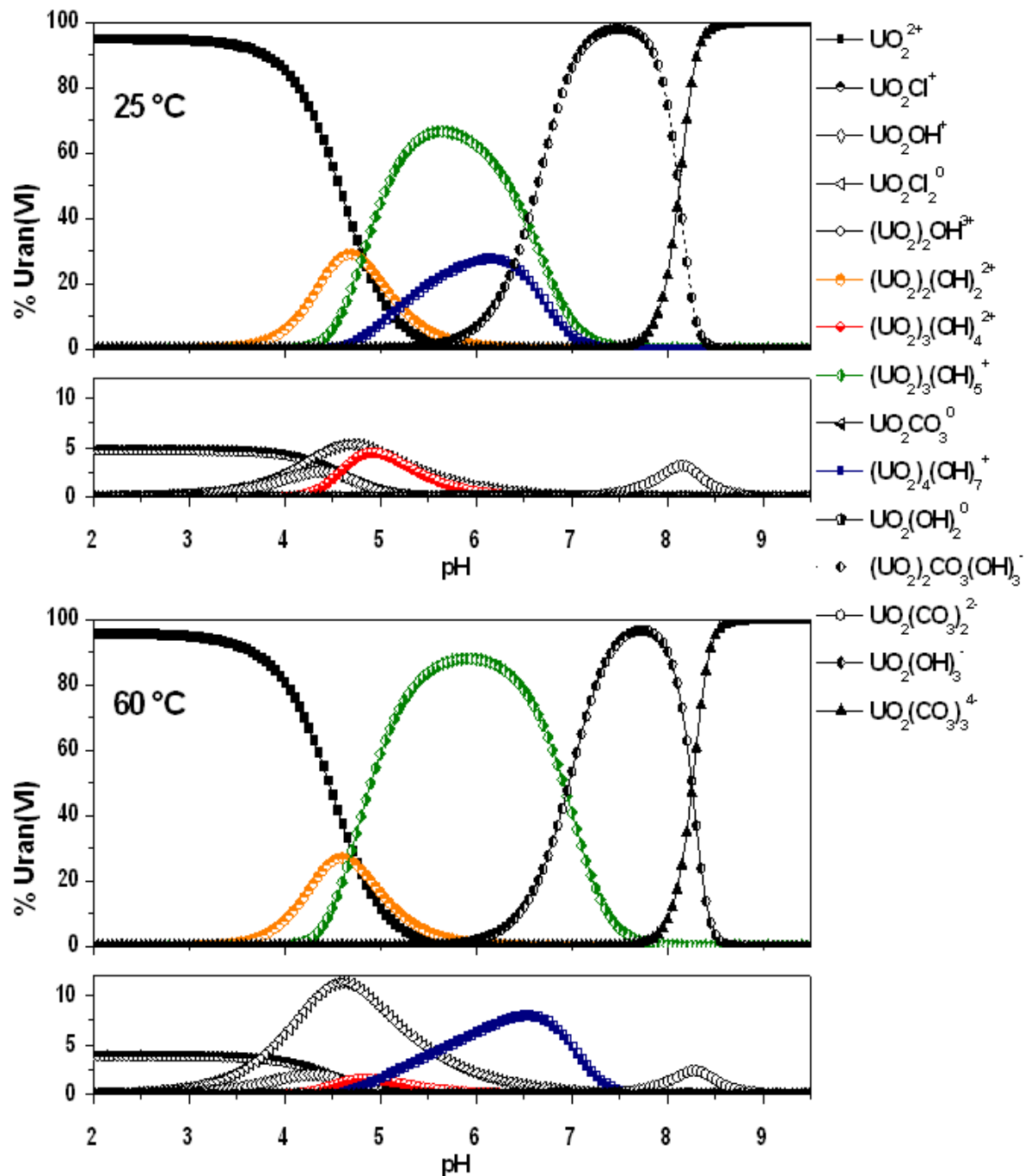


Abbildung 3: Berechnete Speziation des UO_2^{2+} -Ions bei $c(\text{U}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$: Die Spezies mit einem Anteil $< 10 \%$ sind vergrößert dargestellt [22],[23].

Auffällig ist bei beiden Temperaturen der gegenüber den verschiedenen Hydroxo- und Carbonato-Komplexen geringe Anteil chloridhaltiger Spezies an der gelösten Uran-Gesamtmenge, obwohl die Konzentration von Cl^- (als NaCl) mit $0,1 \text{ mol/L}$ im oben betrachteten pH-Fenster von 2 bis 9,5 erheblich größer ist als die OH^- -Konzentration (im dargestellten Bereich nur 10^{-12} mol/L bis $3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$). Die Anwesenheit von Carbonat-Ionen, die durch die Aufnahme von CO_2 aus der Atmosphäre und dessen Protolyse gegeben ist, führt ab $\text{pH} > 7$ zu größeren Anteilen von carbonathaltigen Komplexen. Die Bevorzugung von CO_3^{2-} und OH^- gegenüber Cl^- durch das UO_2^{2+} -Ion ist zunächst durch das unterschiedliche Ionenpotenzial der drei Anionen erklärbar:

Tabelle 1: Ionenpotenziale von Anionen (aus Ionenradien [15] berechnet¹).

Ion	(Q/r) / (e/Å)
Cl ⁻	0,60
OH ⁻	0,81
CO ₃ ²⁻	1,10

Das Ionenpotenzial gibt die Ladungsdichte an der Oberfläche eines Ions an. Je höher diese ist, desto stärker bindet sich ein Ion an ein ungleichnamig geladenes Gegenion. Im betrachteten Fall bedeutet dies, dass die Bindungsstärke an das zweifach positive Uranyl-Ion in der Reihenfolge $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ abnimmt. Das Vorherrschen carbonathaltiger Komplexe schon im leicht basischen Milieu kann auch durch den Chelateffekt begründet werden: Das CO_3^{2-} -Ion ist zweizählig, kann also zwei Bindungen zum UO_2^{2+} -Ion ausbilden und ist somit viel stabiler gebunden, außerdem ist bei der Bildung eines Komplexes mit z. B. 3 zweizähligen Liganden die Entropieabnahme wegen der niedrigeren Teilchenzahl geringer, als es bei der Anlagerung von 6 einzähligen Liganden der Fall wäre. Dies lässt eine zusätzliche thermodynamische Stabilität solcher Komplexe erwarten [15] und erklärt die Dominanz carbonathaltiger Komplexe im basischen pH-Regime gegenüber den reinen Hydroxokomplexen. Folglich spielen für die Chemie des Urans in natürlichen wässrigen Lösungen Hydroxo- und Carbonato-Komplexe des Uranyl-Ions die Hauptrolle. Andere mögliche, ebenfalls mehrzählige Liganden mit hohem Ionenpotenzial sind in den für die Endlagerstandorte anvisierten Gesteinsschichten oftmals nicht in freier Form vorhanden. PO_4^{3-} - und SO_4^{2-} -Anionen werden meist oberflächennah durch Erdalkali-Ionen gefällt, während NO_3^- -Anionen in der Biosphäre zu elementarem Stickstoff reduziert werden. Diese Ionen gelangen daher eher weniger in tiefere Gesteinsschichten, wo sie meist in Form schwerlöslicher Minerale (z. B. CaSO_4 als Anhydrit) vorliegen und als Liganden dann nur noch in geringem Umfang (nach teilweisem Anlösen der Minerale durch Tiefenwasser), zur Verfügung stehen. Im Gegensatz dazu kommen die Ionen OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} reichlicher in gelöster Form vor, wobei die jeweiligen Konzentrationen natürlich vom pH-Wert abhängen. Da sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich mit dem Verhalten von Uranyl-Komplexen an der Grenzfläche Gestein/Wasser in potenziellen Endlager-Wirtsgesteinen befasst, sollen bei den weiteren Betrachtungen daher die zahlreichen Hydroxo- und Carbonatkomplexe des sechswertigen Urans im Mittelpunkt stehen.

2.2. Reaktionen des UO_2^{2+} -Ions an der Grenzfläche Metalloxid/Wasser

Das Uranyl-Ion ist, wie schon beschrieben, hervorragend zur Anlagerung von polaren Molekülen wie H_2O und Anionen fähig. Neben gelösten Anionen kommen hierbei auch deprotonierte Hydroxylgruppen an der Grenzfläche von Metalloxid und Wasser als Liganden infrage. Sie entstehen auf folgendem Weg:

¹ Für CO_3^{2-} wurde der mittlere Ionenradius aus den Ionenradien von C^{4+} und O^{2-} berechnet [15].

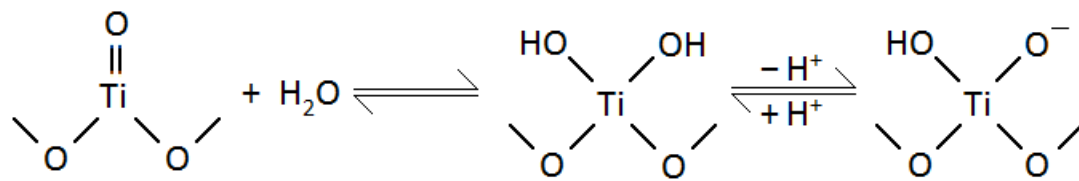


Abbildung 4: Hydrolyse an der Oberfläche von Titandioxid [9].

In welchem Umfang die Bildung von Hydroxylgruppen abläuft, hängt von der Temperatur, dem betrachteten Oxid und seiner spezifischen, massebezogenen Oberfläche ab. Eine große spezifische Oberfläche bedeutet auch mehr Oberflächen-Sauerstoffatome, die der Reaktion mit Wasser zugänglich sind. Der pH-Wert bestimmt, wie viele OH-Gruppen deprotoniert vorliegen und damit von UO_2^{2+} koordiniert werden können. Protonierte Hydroxylgruppen der Form $-\text{OH}$ und $-\text{OH}_2^+$ haben schon aufgrund ihrer geringen Basizität ($-\text{OH}$) bzw. merklichen Acidität ($-\text{OH}_2^+$) nur eine untergeordnete Bedeutung als Liganden. Außerdem ist die Anbindung des Uranyl-Ions an die Metalloxidoberfläche bei einfach/doppelt protoniertem Sauerstoff auch aus sterischen Gründen (gebundene H-Atome stehen im Weg) erheblich schlechter als bei der deprotonierten Form, bei der die 3 freien Elektronenpaare des anionischen Sauerstoffs leicht zugänglich sind. Bei der Anlagerung des UO_2^{2+} an die deprotonierten OH-Gruppen erfolgt in der Regel ein Ligandenaustausch, bei dem die von UO_2^{2+} koordinierten H_2O -Moleküle mit ihren negativ polarisierten O-Atomen durch die deprotonierten und dadurch anionischen OH-Gruppen des Metalloxids ersetzt werden. Bei neutralen, undissoziierten $-\text{OH}$ kann es zu einer dem Ionenaustausch ähnlichen Reaktion kommen, indem ein H^+ abgespalten und durch einen koordinativ ungesättigten Uranyl-Komplex ersetzt wird. Auch ein Austausch der gegenüber H_2O erheblich stärker gebundenen OH^- ist möglich:

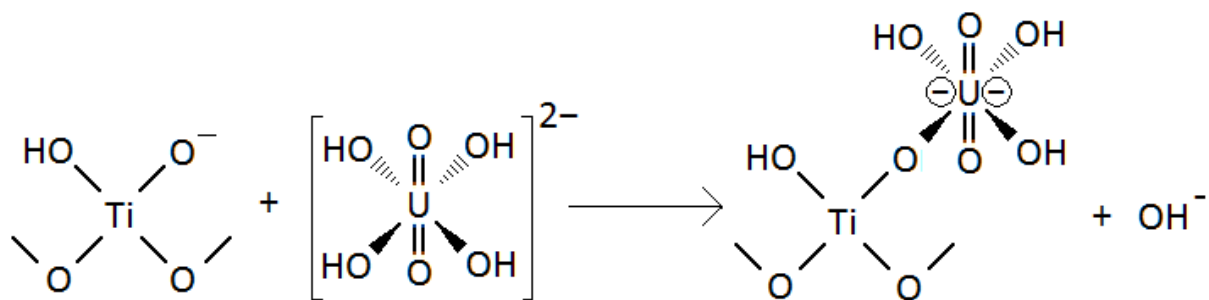


Abbildung 5: Bindung des $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ -Komplexes an die Oberfläche von TiO_2 in wässriger Lösung (H_2O -Moleküle nicht dargestellt).

Bei der oben dargestellten Reaktion entsteht ein sogenannter innersphärischer Komplex (ISK), indem eine deprotonierte Oberflächen-Hydroxylgruppe des Oxids in die Koordinationssphäre des Uranyl-Ions eingebaut wird, wobei sie dort einen Liganden (hier OH^-) verdrängt. Derartige Komplexe können nicht nur wie in Abbildung 5 einzähnig, sondern auch zweizähnig sein, wobei zwei benachbarte OH-Gruppen an der Oxidoberfläche eine Uranyleinheit koordinieren [23]. Derartige ISK kann man noch weiter unterscheiden: Die beiden koordinierten OH-Gruppen können an ein einziges Metallatom oder zwei benachbarte gebunden sein.

Zusätzlich zu dieser chemischen Bindung (Chemisorption) des Uranyl-Ions an die Oxidoberfläche kann es zu einer physikalischen Bindung (Physisorption) von Uranyl-Komplexen kommen, die auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht. Derart gebundene Komplexe werden als außersphärische Komplexe (ASK) bezeichnet. Sie sind nicht koordinativ an die Oberfläche des Oxids gebunden, sondern allein durch die gegenseitige Anziehung ungleichnamiger elektrischer Ladungen, und halten sich weiter entfernt von der Oxidoberfläche auf als die ISK. Wie oben bereits beschrieben, bestimmt der pH-Wert in der Lösung, wie viele OH-Gruppen an der Oxidoberfläche als O^- , als -OH oder als -OH_2^+ vorliegen und damit, welche elektrische Nettoladung die Oberfläche aufweist. Von dieser Ladung hängt wiederum ab, welche Uranyl-Komplexe bevorzugt durch elektrostatische Anziehung an der Oberfläche des Metalloxids gebunden werden: Ist die Oberfläche positiv geladen, dominieren negativ geladene Komplexe und umgekehrt.

Wird ein Metalloxid mit Uranyl-Komplexen beladen, laufen Physi- und Chemisorption zunächst parallel ab, nach einer gewissen Zeit kann aber nur noch die Physisorption (elektrostatische Anlagerung) von Komplexen an die Oberfläche erfolgen, da alle O^- bereits durch UO_2^{2+} besetzt sind, aber noch die unkoordinierten -OH_2^+ als Träger positiver Ladungen zur Verfügung stehen und eine Anlagerung negativer Komplexe ermöglichen. Zur Abschätzung, in welchem Umfang und bei welcher Beladung koordinative und elektrostatische Sorption auftreten, können der isoelektrische Punkt (pH_{IEP} , engl. pH_{PPZC}) und der Punkt neutraler Oberflächenladung (Point of Zero Charge, pH_{PZC}) des betrachteten Metalloxids dienen. pH_{IEP} und pH_{PZC} sind bei völliger Abwesenheit sorbierter Ionen (außer H^+ und OH^-) an der Metalloxidoberfläche betragsgleich. Ist der pH-Wert einer Lösung kleiner als der pH_{IEP} des jeweils betrachteten Metalloxids, hat dieses eine positive Oberflächenladung, andernfalls eine negative. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die isoelektrischen Punkte verschiedener Oxide, die auch im Rahmen dieser Arbeit als Modellsubstanzen für natürliche Gesteine genauer untersucht werden sollen:

Tabelle 2: Isoelektrische Punkte von Metalloxiden.

Oxid	pH_{IEP} bei 25 °C	Quelle
TiO_2 (Anatas)	6,0	[25]
SiO_2 (Kieselgel)	2,2	[18]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit)	$\approx 8,5$	[18]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tonerde)	$\approx 9,0$	[18]
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$ (Gibbsit)	8,3	[13]

Natürliche Gewässer weisen einen pH-Wert von etwa 5 bis 9 auf [23], wobei oberflächennahe Gewässer durch gelöstes CO_2 und SO_2 eher sauer sind. Steingebundenes Wasser dagegen ist durch Reaktion mit carbonatischen und silicatischen Gesteinen tendenziell basischer.

Von den in Tabelle 2 aufgeführten Oxiden fällt das SiO_2 durch einen besonders niedrigen pH_{IEP} auf. Unter natürlichen Bedingungen wird es also quasi immer eine negative

Oberflächenladung aufweisen. Die anderen Oxide dagegen können im natürlichen pH-Regime sowohl positive als auch negative Oberflächenladungen tragen. Hierbei ist auch noch die Temperaturabhängigkeit des pH_{IEP} zu beachten: Höhere Temperaturen bewirken eine stärkere Dissoziation der Oberflächen-Hydroxylgruppen und damit eine Erhöhung der negativen Oberflächenladung bei gleichem pH, d.h. der pH_{IEP} sinkt tendenziell mit steigender Temperatur. Eine Temperaturerhöhung bewirkt aber auch eine Kondensation benachbarter -OH-Gruppen zu einem doppelt an das Metallatom gebundenen Sauerstoffatom unter Abspaltung eines H_2O -Moleküls (Rückreaktion in Abbildung 4). Die damit verringerte Gesamtanzahl an Oberflächenhydroxylgruppen bewirkt einen Anstieg des pH_{IEP} , da bei weniger vorhandenen dissoziierbaren -OH auch weniger H^+ für den Ladungsausgleich erforderlich sind. Diese beiden Vorgänge bewirken zusammen, dass der pH_{IEP} eines Metalloxids bei einer bestimmten, vom Oxid abhängigen Temperatur ein Minimum erreichen kann. Folgende von Kulik hergeleitete Beziehung (in Abbildung 6 als Equation 39 bezeichnet) kann die Veränderung des pH_{IEP} eines Metalloxids mit steigender Temperatur näherungsweise darstellen, Abweichungen zu den experimentellen Daten sind aber erkennbar [19]:

$$\text{pH}_{\text{IEP}} = -29,134 + \frac{T_0}{T} (\text{pH}_{\text{IEP}}(25\text{ °C}) + 3,2385) + 4,545 \ln T.$$

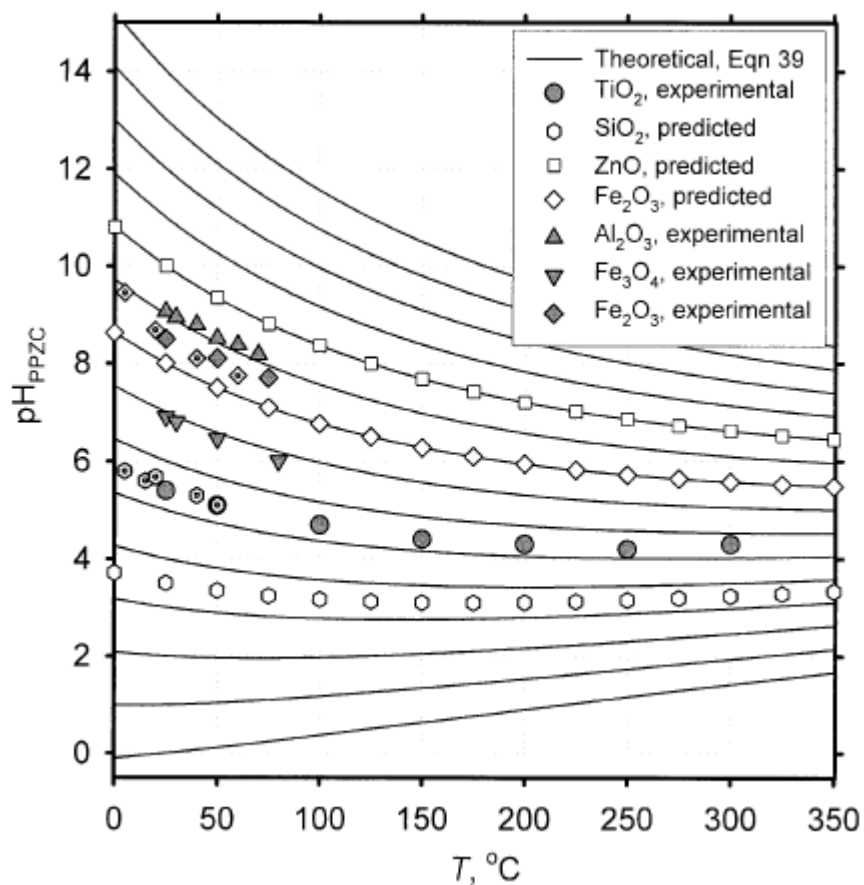


Abbildung 6: Verlauf des pH_{IEP} (= pH_{PPZC}) einiger Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur [19].

Für Fe_2O_3 und Al_2O_3 wird bei Normaldruck kein Minimum erreicht. Lediglich sinkt der pH_{IEP} mit steigender Temperatur weniger stark. Für SiO_2 liegt das Minimum bei etwa 150 °C , für TiO_2 bei rund 250 °C . Unter atmosphärischen Bedingungen in dem hier untersuchten

Temperaturbereich ist somit ein niedriger werdender pH_{IEP} mit steigender Temperatur für alle Mineralphasen zu berücksichtigen.

Bei gleichbleibendem pH-Wert der Lösung bedeutet ein durch Temperaturanstieg bedingtes Absinken des pH_{IEP} eine vermehrte Dissoziation oberflächlicher OH-Gruppen und damit eine Zunahme an durch UO_2^{2+} koordinierbaren $-\text{O}^-$ -Gruppen. Dieser Effekt kann sich potentiell günstig auf die Sorption von UO_2^{2+} auswirken, und die verstärkte Bildung von ISK ist mit steigender Temperatur zu erwarten. Da aber gleichzeitig auch die positiv geladenen $-\text{OH}_2^+$ -Gruppen stärker dissoziieren und damit die Anzahl der Träger positiver Ladung verringert wird, sinkt prinzipiell das Sorptionsvermögen des Oxids für negative, elektrostatisch gebundene ASK mit steigender Temperatur. Die Gesamt-Sorption von UO_2^{2+} ist somit im hier untersuchten Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C gegenläufigen Effekten unterworfen. Daher ist zu erwarten, dass die maximale Beladung von Metalloxiden mit UO_2^{2+} -Komplexen nicht unbedingt mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt, sondern einen Extrempunkt (Minimum oder Maximum) durchläuft, der bei einer charakteristischen, vom jeweiligen Oxid abhängigen Temperatur liegt.

Bei erhöhten Temperaturen ist zudem eine veränderte Kinetik der Sorptionsprozesse zu erwarten. Bei Erhöhung der Temperatur verringert sich die maximale Anzahl der Wassermoleküle, die sich in der Koordinationssphäre des Uranatoms aufhalten können, da sie am O-Atom nur über eine Partialladung von $-0,69 e$ verfügen [30] und daher - verglichen mit Anionen wie OH^- (Partialladung des O von OH^- ist $-1,34 e$ [30]) - eher schwach an das UO_2^{2+} gebunden sind. Allgemein gibt die Bindung von Wassermolekülen an Kationen mit steigender Temperatur durch die Erhöhung der thermischen Geschwindigkeit der Wassermoleküle immer mehr nach: Die Hydratation von unsolvatisierten Kationen ist exotherm, die Rückreaktion (Dehydratisierung) folglich endotherm. Weiterhin steigt bei der Dehydratation durch die zunehmende Teilchenzahl (Abgabe von H_2O -Molekülen) die Entropie des Systems an. Nach

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/(RT)$$

nimmt K für die Dehydratations-Reaktion mit steigender Temperatur immer größere Werte an, das Gleichgewicht verlagert sich also in Richtung Dehydratation.

Durch die kleineren Hydrathüllen können die Uranyl-Komplexe leichter durch die wässrige Lösung wandern und schneller ISK an der Oxidoberfläche bilden, da weniger H_2O -Moleküle abgespalten werden müssen, um eine $-\text{O}^-$ -Gruppe anlagern zu können. Die mit der Verkleinerung der Hydrathüllen einhergehende Zunahme der Ladungsdichte verstärkt die elektrostatische Bindung der ASK an die Oxidoberfläche [10]. Allerdings wirkt die schnellere Molekülbewegung bei den höheren Temperaturen dem entgegen und schwächt dann womöglich die Bindung der ASK an die Oberfläche wieder.

Neben der koordinativen und der elektrostatischen Anbindung von Uranyl-Komplexen an die Oberfläche von Metalloxiden gibt es noch eine dritte Bindungsmöglichkeit: Die gelösten Spezies diffundieren in Poren der Oxide und werden dort ebenfalls durch elektrostatische Wechselwirkungen gebunden oder mechanisch verhakt. Dies kann vor allem bei großen,

mehrkernigen Komplexen signifikant zur Sorption beitragen. Hierbei sind die Ladungen von Komplexen und Oxidoberfläche nur von untergeordneter Bedeutung.

Zusammenfassend lässt sich bisher nur mit Sicherheit sagen, dass die Temperatur das Sorptionsverhalten des sechswertigen Urans auf vielerlei Arten beeinflussen kann. Es können bei erhöhten Temperaturen Effekte auftreten, die eine Sorption sowohl begünstigen als auch erschweren. Von den in Tabelle 2 aufgeführten Oxiden wurde bisher nur TiO_2 im endlagerrelevanten Temperaturbereich untersucht [22]. Daneben sind nur wenige Studien verfügbar, welche andere relevante Mischphasen wie $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ([1],[12]) und Natriumbentonit [34] bei höheren Temperaturen untersuchten. Diese Phasen werden als vielversprechende geotechnische Barrieren für Endlager in Betracht gezogen. Ziel dieser Arbeit ist, neben TiO_2 weitere natürlich auftretende Oxide zu untersuchen, um die Vorgänge an der Grenzfläche Gestein/Wasser zu beleuchten: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) dient als Modell für die im Erdboden vorhandenen Eisenoxide, aber auch für korrodierte Endlager-Behälter. SiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ repräsentieren die zahlreichen Silicate und Alumosilicate, die in Gesteinen vorkommen. Gibbsit ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) ist von den ausgewählten Verbindungen in Tabelle 2 das einzige Hydroxid und kommt selbst als Mineral vor, kann aber auch als Analogon anderer hydroxidhaltiger Minerale herangezogen werden.

2.3. Erfassung der Sorptionsvorgänge durch Experimente

2.3.1. Prinzip der Infrarotspektroskopie (Schwingungsspektroskopie)

Infrarotstrahlung nimmt im elektromagnetischen Spektrum den Wellenlängenbereich von 780 nm bis 1 mm (entspricht Wellenzahlen ν von 12800 cm^{-1} bis 10 cm^{-1}) ein [22]. Anders als bei sichtbarem und ultraviolettem Licht reicht die Energie infraroter Strahlung nicht aus, um in den Atomen der bestrahlten Moleküle Elektronenübergänge (Wechsel auf höhere Orbitale) zu erzeugen, aber sie kann die Moleküle zum Schwingen anregen oder mit Molekülschwingungen wechselwirken. Moleküle können als quantenmechanische harmonische Oszillatoren aufgefasst werden, die, abhängig von den Massen der gebundenen Atome und der Stärke der Bindung zwischen ihnen, bestimmte Schwingungsfrequenzen aufweisen. Die Massen der beteiligten Atome und die Stärke der Bindung bestimmt, welche Frequenz eine Molekülschwingung hat und damit, welche Frequenz der auftreffenden IR-Strahlung sie absorbieren kann. Damit diese Absorption auftritt, muss sich allerdings das Dipolmoment des betreffenden Moleküls durch die Schwingung ändern: Die IR-Strahlung weist wie die gesamte elektromagnetische Strahlung eine elektrische und eine magnetische Feldkomponente auf. Eine oszillierende Änderung des Molekül-Dipolmoments durch die Schwingung bewirkt, dass das Molekül ein ebenso oszillierendes elektrisches Feld aufbaut, welches mit dem Feld der IR-Strahlungswelle wechselwirken kann [4]. Von den Schwingungen, die ein Molekül ausführt (Streck- und Deformationsschwingungen), werden also bei weitem nicht alle durch die IR-Strahlung erfasst. Das Uranyl-Ion weist aber IR-aktive Schwingungen auf (siehe 2.3.2).

Moderne FT-IR-(Fourier-Transform Infrarot-)Spektrometer besitzen meist folgenden Grundaufbau:

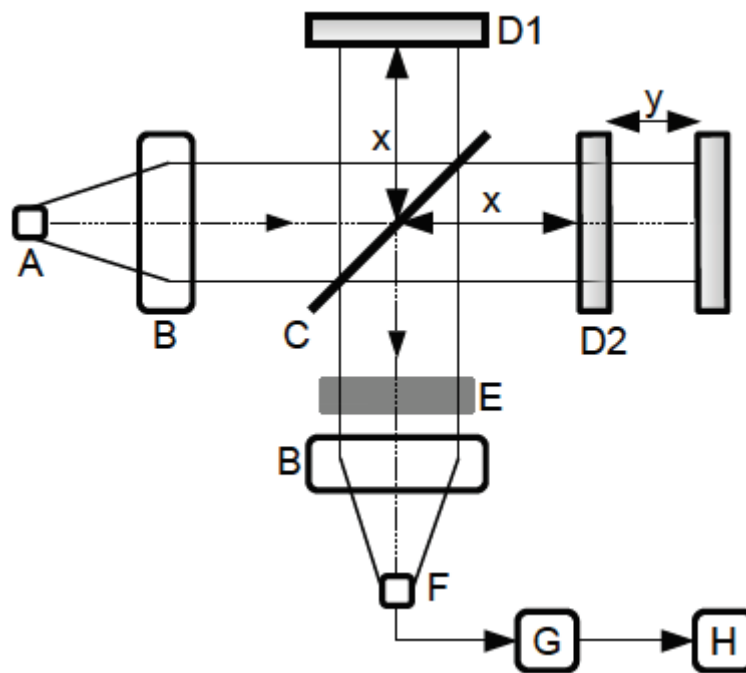


Abbildung 7: Grundaufbau FT-IR-Spektrometer mit MICHELSON-Interferometer [22].

Die Strahlungsquelle (A) sendet ein kontinuierliches Spektrum infraroter Strahlung aus, das durch Toroidalfenster (B) gebündelt und auf den Strahlenteiler (C) gerichtet wird. Dieser teilt den IR-Strahl in zwei Hälften, von denen ein Teilstrahl auf den festen Spiegel D1 und der andere Teilstrahl auf den beweglichen Spiegel D2 trifft, der in Strahlrichtung um die Distanz y verschoben werden kann. Die an den Spiegeln reflektierten Strahlen interferieren beim Aufeinandertreffen am Strahlenteiler und werden dort in Richtung Probe (E) gelenkt. Der rekombinierte Strahl durchquert die Probe und wird nach erneuter Fokussierung (F) schließlich verstärkt (G) und detektiert (H).

Beim dargestellten Strahlengang legen beide Teilstrahlen den Weg $2x$ zurück. Der Teilstrahl, der am verschiebbaren Spiegel reflektiert wird, durchläuft dabei zusätzlich den Weg $2y$. Ist die Wellenlänge eingeleiteter IR-Strahlung gleich dem Wert $2ky$, kommt es zur konstruktiven Interferenz, also zur Verstärkung der betreffenden Welle, entspricht sie dagegen dem Wert $(2k+1)y$, wird diese Welle ausgelöscht. Bei der Spektrenaufzeichnung werden nun alle von der Strahlungsquelle emittierten Wellenlängen gleichzeitig durch die Probe geleitet und detektiert. Durch die Bewegung des Spiegels D2 um die Nullposition wird am Detektor, der die y -abhängige Intensität des derart modulierten IR-Strahls aufzeichnet, ein Interferenzmuster, das Interferogramm aufgezeichnet. Die Fourier-Transformation überführt das so aufgenommene ortsabhängige IR-Signal in den Frequenzraum und man erhält ein Spektrum, das die Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellt.

Heute werden in der Analytik nahezu ausschließlich FT-IR-Spektrometer verwendet, da sie den älteren, dispersiven IR-Spektrometern hinsichtlich Signal-zu-Rausch-Verhältnis und Schnelligkeit deutlich überlegen sind [22].

2.3.2. Untersuchung UO_2^{2+} -haltiger wässriger Lösungen mittels ATR FT-IR

Das UO_2^{2+} -Ion weist vier Eigenschwingungen auf [22], wobei nur die antisymmetrische Streckschwingung entlang der Längsachse des UO_2^{2+} -Ions und die Deformationsschwingung

quer zur Längsachse eine oszillierende Änderung des Dipolmoments von UO_2^{2+} bewirken und somit IR-aktiv sind. Die Streckschwingung des hydratisierten UO_2^{2+} wird bei 961 cm^{-1} beobachtet. Da im Rahmen dieser Arbeit wässrige uranylhaltige Lösungen zu untersuchen sind, soll die antisymmetrische Streckschwingung des aquatischen Uranyl-Ions, die üblicherweise mit $\nu_3(\text{UO}_2)$ bezeichnet wird, im Mittelpunkt der weiteren Betrachtungen stehen.

IR-spektroskopische Experimente an wässrigen Lösungen stellen auf Grund der ungünstigen Absorptionseigenschaften des Wassers über den gesamten mittleren IR-Frequenzbereich eine besondere Herausforderung dar. Konventionelle Messungen in Transmission sind nur an Schichtdicken $\leq 6\text{ }\mu\text{m}$ möglich. Einen Ausweg bietet die abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection, ATR). Wenn elektromagnetische Strahlung aus einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium eintritt und der eintreffende Strahl einen bestimmten Winkel θ zur Oberflächennormalen überschreitet, kommt es nicht zur Brechung, sondern zur Totalreflexion des Strahls. Der Strahl verbleibt hierbei aber nicht vollständig im dichteren Medium, sondern bricht trotzdem in das dünnere Medium ein, indem er dort eine evaneszente Welle erzeugt, deren Amplitude mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche zwischen beiden Medien exponentiell abnimmt [21]:

$$E = E_0 * e^{\left[\frac{2\pi}{\lambda/n_1} \sqrt{\sin^2\theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2} * Z \right]}$$

Dabei ist n_1 der Brechungsindex des optisch dünneren Mediums, n_2 der des dichteren Mediums. E ist die Stärke des elektrischen Feldes der evaneszenten Welle, Z die Entfernung von der Grenzfläche zwischen beiden Medien:

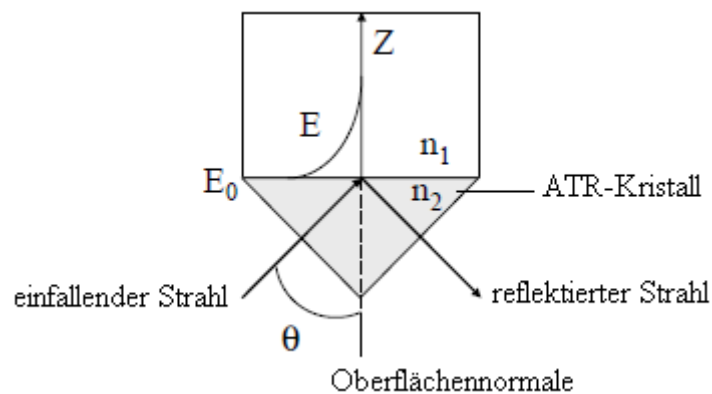


Abbildung 8: Verlauf der evaneszenten Welle [21].

Befindet sich im Wirkungsbereich dieser Welle eine Probe, die mit der eingeleiteten Strahlung interagiert, erfolgt ähnlich der Transmissions-IR-Spektroskopie Absorption der Strahlung. Durch die geringe Eindringtiefe (für mittleres IR-Licht $\approx 2\text{ }\mu\text{m}$ [21]) kommt es nicht zur Totalabsorption der IR-Strahlung durch das Wasser, sodass auch die Schwingungen der gelösten Stoffe – in dieser Arbeit die IR-aktiven UO_2^{2+} -Ionen – vor dem H_2O -Hintergrund noch detektiert werden können. Die ATR-Technik gestattet daher die Vermessung wässriger Lösungen. Durch die schnelle Aufnahme der einzelnen Spektren im Subminutenbereich lässt sich der zeitliche Verlauf der Sorption von UO_2^{2+} an einer Festphase in Echtzeit verfolgen.

Durch die Anlagerung der Elektronenpaardonatoren OH^- , CO_3^{2-} und $-\text{O}^-$ werden die H_2O -Moleküle aus der Koordinationssphäre des Uranatoms verdrängt. Dies schwächt die U-O-Bindung im UO_2^{2+} -Ion und senkt die Frequenz der thermischen Schwingung des UO_2^{2+} -Ions ab, dementsprechend wird die IR-Strahlung bei niedrigeren Frequenzen absorbiert (Rotverschiebung). Die $\nu_3(\text{UO}_2)$ -Mode wird deshalb mit zunehmender Anlagerung anionischer Liganden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Lage des Signals erlaubt also Rückschlüsse auf die Koordinationssphäre des U-Atoms. Für ein- und mehrkernige Hydroxokomplexe in wässriger Lösung konnte aus Ergebnissen vorangegangener Studien ([22],[23]) folgende Beziehung empirisch hergeleitet werden:

$$\begin{aligned} \nu &= -22,96 \text{ cm}^{-1} * x + 964 \text{ cm}^{-1} \\ \rightarrow \Delta\nu_3 &= -22,96 \text{ cm}^{-1} * x \end{aligned}$$

Dabei ist:

$$x = n(\text{OH}^-)/(n(\text{UO}_2^{2+})).$$

Anhand der Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum kann also abgeschätzt werden, welcher Hydrolysekomplex des UO_2^{2+} vorliegt. Diese Beziehung kann für die Zuordnung der Absorptionsbanden zu gelösten und schwach an die Oberfläche des Oxids gebundenen außersphärischen Hydroxokomplexen benutzt werden. Für innersphärische Komplexe ist dies jedoch nur bedingt möglich, da die Koordination einer deprotonierten -OH-Gruppe eine stärkere Schwächung der Uran-Sauerstoff-Bindung im UO_2^{2+} -Ion bewirkt als die Koordination eines OH^- -Ions. Für Carbonatkomplexe versagt die Formel völlig, da die Anlagerung von CO_3^{2-} die U-O-Bindung weniger stark schwächt als die von OH^- . Die aus der thermodynamischen Modellierung (siehe Abbildung 3) ersichtliche hohe Stabilität carbonathaltiger Komplexe kommt nicht nur durch die negative Ladung der Carbonat-Sauerstoffatome zustande, sondern vielmehr durch den Chelateffekt (CO_3^{2-} ist zweizählig und dadurch viel stärker an das UO_2^{2+} gebunden).

2.3.3. Batch-Experimente

Die IR-Spektroskopie kann zwar den Aufbau der gelösten und sorbierten Uranyl-Komplexe beleuchten, gibt aber keinen Aufschluss über die Menge Uran, die an der Oberfläche eines Oxids unter den vorgegebenen Bedingungen gebunden wird. Dafür sind klassische Batch-Versuche geeignet. Bei solchen Versuchen wird eine UO_2^{2+} -haltige Lösung bekannter Konzentration mit einem reinen Metalloxid, dessen Masse ebenfalls bekannt ist, in Kontakt gebracht. Unter ständiger Durchmischung der beiden Phasen gehen die UO_2^{2+} -Ionen teilweise auf das Oxid über, bis sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Festphase (Oxid) und Flüssigphase (Lösung) eingestellt hat. Kinetische Effekte werden hierbei, im Unterschied zur IR-Spektroskopie, durch Reaktionszeiten im Bereich mehrerer Tage minimiert. Photokatalytische Effekte (die v. a. für TiO_2 berücksichtigt werden müssen [8]) werden durch lichtdichte Reaktionsgefäße weitgehend ausgeschlossen. Aufgrund der pH-abhängigen Beschaffenheit der Oxidoberfläche ist bei Änderung des pH-Wertes im System auch eine Änderung der Beladung des Oxids mit UO_2^{2+} zu erwarten: Durch die fortschreitende Deprotonierung der oberflächlichen OH-Gruppen mit steigendem pH-Wert werden mehr Anlagerungsplätze für UO_2^{2+} frei, sodass die Beladung des Oxids mit diesen zunehmen sollte.

Die Menge der durch Sorption an das Oxid gebundenen UO_2^{2+} kann durch Konzentrationsbestimmung via ICP-MS in der Lösung nach der Sorptionsphase und Subtraktion von der gegebenen Initialkonzentration bestimmt werden, sodass sich auch das Verteilungsverhältnis K_d (bezogen auf Masse oder Oberfläche der Festphase) berechnen lässt.

Auch die Batch-Versuche sollen für alle in Tabelle 2 aufgeführten Oxide durchgeführt und anschließend den Ergebnissen der Schwingungsspektroskopie gegenübergestellt werden.

3. Experimente

3.1. Verwendete Chemikalien

Für alle Versuche, sowohl die IR- als auch die Batch-Experimente, werden dieselben Chemikalien verwendet.

Die verwendeten Metalloxide haben folgende Spezifikationen:

Tabelle 3: Wichtige Parameter der eingesetzten Metalloxide.

Oxid	Fabrikat	pH _{IEP} (25 °C)	(A ₀ /m) / (m ² /g)	ρ / (g/cm ³) (Feststoff)
TiO ₂ (Anatas)	MTI Corporation, Richmond, CA, USA, No. NP-TiO2-A-10	6,0 [25]	305 [25]	3,89
SiO ₂ (Silica)	Merck, No.115111	2,2 [18]	505 [23]	≈ 2,2
α-Fe ₂ O ₃ (Hämatit)	KS Research Nanopowder	≈ 8,5 [18]	41,1 ²	5,24
γ-Al ₂ O ₃ (Alumina)	Alfa Aesar No. 44931	≈ 9,0 [18]	37 [23]	3,60
γ-Al(OH) ₃ (Gibbsit)	Dialyse K. Gückel (HZDR)	8,3 [13][12]	165 [13]	2,42

Als Quelle für Uranyl-Ionen dient eine Lösung von UO₂Cl₂ mit c_M = 0,176 mol/L in 1 mol/L HCl. Ihre Präparation kann in [23] nachgelesen werden. Zur Einhaltung einer Ionenstärke von 0,1 mol/L in den Lösungen für Batch- und ATR-Versuche wird diesen Lösungen eine entsprechende Menge NaCl (Merck, p. a.) zugesetzt. Lösungsmittel für alle Versuche ist dreifach entionisiertes Wasser mit einem Ohmschen Widerstand von 18,2 MΩ/cm, das durch eine Milli-RO/Milli-Q-Anlage (Millipore, Schwalbach, Deutschland) bereitgestellt wird. Es soll im Weiteren als MQ bezeichnet werden. Nur für die Herstellung der Suspensionen wird teilweise Methanol (Roth, für Massenspektrometrie) verwendet (siehe 4.2.4.).

Für die Kalibrierung der pH-Elektroden werden Puffer von WTW (pH = 4,006 bzw. 6,865, jeweils bei 25 °C) eingesetzt. Die Batch-Versuche werden mittels ICP-MS ausgewertet, zu den dort verwendeten Proben wird vor der Messung konzentrierte HNO₃ (Roth) mit w(HNO₃) = 65 % gegeben.

² Dieser Wert wurde am 08.06.2011 von C. Eckardt am HZDR bestimmt.

3.2. Verwendete Geräte und Software

- pH-Meter 538, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim (Deutschland)
- pH-Elektrode Blue Line 16, Schott Instruments
- Probenröhrchen Cellstar PP-test tubes, 50 mL, steril, Cat. No. 227261, maximale Radialbeschleunigung 9500 g bei 60 °C, greiner bio-one
- Schüttler Heidolph REAX 20
- heizbarer Schüttler Boekel Big Shot III Hybridization Oven Model 230402, Boekel Scientific
- Zentrifuge SIGMA 3-30 KT, max. Drehzahl 30000 min⁻¹, P_{el} = 1350 W, Sigma Laborzentrifugen, Osterode am Harz (Deutschland)
- ICP-MS-Anlage ELAN 9000, Perkin Elmer, Waltham (Massachusetts), USA
- Ultraschallstab Bandelin Sonopuls Homogenisator HD 2200, Typ LS 5, Bandelin Electronic
- IR-Spektrometer Vertex 80v, Bruker Optics, Billerica, USA
- Software OPUS 6.0, Bruker Optics, Billerica, USA
- ATR-Einheit mit Diamant und ZnSe-Kristall (DuraSamplIR II. (Smiths Detection) + Durchflusszelle aus PTFE (Werkstatt des HZDR)
- Thermostat für ATR-Zelle und Vorratsgefäße JULABO Typ MB, JULABO Labortechnik GmbH, Seelbach (Deutschland)
- Umwälzpumpe JULABO Typ F12, JULABO Labortechnik GmbH, Seelbach (Deutschland)
- Peristaltikpumpe ISM596 Ismatec S. A., Glattbrugg/Zürich, Schweiz
- Origin 8.6, OriginLab Corporation, Northampton (Massachusetts), USA

3.3. Durchführung der Batch-Versuche

3.3.1. Probenvorbereitung

Zunächst werden je 50 mL (= 0,05 L) Stammlösung von NaCl (4 mol/L, entspricht 233,772 g/L) und Stammsuspension des jeweiligen Metalloxids (10g/L) in MQ hergestellt. Dazu werden die benötigten Massen in einem Greiner-Röhrchen mit der Analysenwaage eingewogen und mit MQ auf 50 mL aufgefüllt:

$$m(\text{Oxid}) = \beta_0(\text{Oxid}) * V(\text{Susp.}) = 10 \text{ g/L} * 0,05 \text{ L} = \underline{0,5 \text{ g}}$$

$$m(\text{NaCl}) = \beta_0(\text{NaCl}) * V(\text{Susp.}) = 233,772 \text{ g/L} * 0,05 \text{ L} = 11,6886 \text{ g} \approx \underline{11,69 \text{ g}}$$

Die NaCl-Zugabe dient dabei der Einhaltung einer vom pH-Wert unabhängigen Ionenstärke von 0,1 mol/L. Dies ist erforderlich, um sicherzustellen, dass die Sorption von UO₂²⁺ an der Oxidoberfläche nur vom pH-Wert (und der davon abhängigen Beschaffenheit der Oberfläche des Oxids und der Koordinationssphäre des Uranyl-Ions) und nicht von der Ionenstärke gesteuert wird. Außerdem kann NaCl als Modellsubstanz für gelöste Salze in natürlichen Gewässern aufgefasst werden, da diese ebenfalls Alkalihalogenide und andere Salze in ähnlichen Konzentrationen enthalten.

Die Metalloxid-Suspension wird 3 x 15 s lang mit dem Ultraschallstab behandelt, um die Bildung von Partikelaggregaten zu verhindern und die reaktive Oberfläche zu erhalten. Auch während der Probenvorbereitung wurde die Suspension immer wieder kurz geschüttelt, um der Partikelaggregation und Entmischung entgegenzuwirken.

Die Proben weisen folgende Parameter auf:

- $V = 40 \text{ mL}$
- $\beta(\text{Oxid}) = 0,4 \text{ g/L}$
- $I = c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- $c(\text{UO}_2^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$
- $\text{pH} = 2,5 \dots 7$ in 0,5-Schritten mit Toleranz $\pm 0,1$ pro Einzelwert

Von jeder Probe wird eine Dublette angefertigt, jeder pH kommt also zweimal vor. Ein Satz Proben für einen Batch-Versuch enthält so insgesamt 20 Einzelproben. Die Probenpräparation erfolgt bei der jeweils vorgesehenen Versuchstemperatur von 25 °C oder 60 °C. Bei den 60 °C-Versuchen werden die Probenröhrchen im VWR-Blockheizer aufgestellt und dort die Proben präpariert, außerdem wird das MQ vor der Zugabe auf 60 °C geheizt.

Aus den Probenparametern ergeben sich die nötigen Volumina der bereiteten Lösungen. Dafür das Beispiel einer Probe mit $\text{pH} = 3,0$:

$$a(\text{H}^+) \approx c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$V(\text{NaCl}) = (I - c(\text{H}^+)) / \beta_0(\text{NaCl}) * V(\text{Probe}) = (0,1 \text{ mol/L} - 0,001 \text{ mol/L}) / (4 \text{ mol/L}) * 40 \text{ mL}$$

$$\underline{V(\text{NaCl}) = 0,99 \text{ mL}}$$

$$V(\text{Susp.}) = \beta(\text{Oxid}) / \beta_0(\text{Oxid}) * V(\text{Probe}) = 0,4 \text{ g/L} / (10 \text{ g/L}) * 40 \text{ mL}$$

$$\underline{V(\text{Susp.}) = 1,6 \text{ mL.}}$$

Mit MQ wird auf 40 mL aufgefüllt. Nach der Konditionierung des Metalloxids mit dem zugesetzten NaCl wird auch die UO_2Cl_2 -Lösung zugegeben:

$$V(\text{UO}_2\text{Cl}_2) = c(\text{UO}_2^{2+}) / c_0(\text{UO}_2^{2+}) * V(\text{Probe}) = 10^{-5} \text{ mol/L} / (0,176 \text{ mol/L}) * 40 \text{ mL}$$

$$\underline{V(\text{UO}_2\text{Cl}_2) = 0,00227 \dots \text{ mL} \approx \underline{2,27 \mu\text{L}}.}$$

Die pH-Einstellung vor Konditionierungs- und Sorptionsphase erfolgt durch Zugabe von Aliquoten von NaOH und HCl mit Konzentrationen von 2 mol/L und 0,1 mol/L, die nötigen Volumina liegen im μL -Bereich und verändern das Probenvolumen nicht wesentlich. Die Kalibrierung der pH-Elektrode und die pH-Messung erfolgen bei der gewünschten Versuchstemperatur. Dazu müssen auch die Puffer zu den Proben in den Blockheizer gestellt und nötigenfalls auf diese Temperatur erwärmt werden. Außerdem werden die Probenröhrchen mit Aluminiumfolie eingewickelt, um eine Beeinflussung der Oberflächenprozesse durch Licht zu unterbinden und auftretende Wärmeverluste beim Transport heißer 60 °C-Proben zu verringern.

3.3.2. Versuchsablauf und Auswertung

In der ersten Phase wird die oxidische Festphase konditioniert. Dabei befindet sich das Oxid in ständigem Kontakt mit der auf einen bestimmten pH-Wert eingestellten Lösung von NaCl, es kommt zu einem teilweisen Ionenaustausch von H^+ gegen Na^+ an der Oberfläche, bei pH-

Werten unterhalb des pH_{IEP} werden auch Cl^- elektrostatisch angelagert, bis sich zwischen Oxid und Lösung ein Gleichgewicht eingestellt hat. Aufgrund organisatorischer Randbedingungen im Laborgebäude beträgt die Konditionierungsdauer 96 Stunden, während dieser Zeit werden die Proben ständig in Umlauf (Über-Kopf-Schütteln zur Verhinderung der Entmischung der Probe) und ihre Temperatur konstant gehalten.

Vor Beginn der zweiten Phase, der Sorption, erfolgt die Zugabe der UO_2Cl_2 -Lösung und eine Nachstellung des pH-Wertes, falls erforderlich. Danach werden die Proben wieder auf den Schüttler gestellt und der Umlaufvorgang bei konstanter Temperatur für 48 Stunden fortgesetzt.

Nach Ablauf der Sorptionsphase wird der pH-Wert jeder einzelnen Probe bei der einzuhaltenden Versuchstemperatur gemessen, er wird später für die Erstellung der Diagramme (U-Verteilungsgrad als Funktion des pH-Wertes nach der Sorption) benötigt. Anschließend wird durch einstündige Zentrifugation bei einer radialen Beschleunigung von 9500 g unter weiterer Einhaltung der Versuchstemperatur von 25 °C oder 60 °C das Metalloxid von der Flüssigkeit getrennt. Anschließend werden von der Flüssigphase jeweils 5 mL in weiteren PP-Probenröhrchen, die um 50 μL konzentrierte Salpetersäure ergänzt werden für die ICP-MS Analyse genommen. Durch dieses Ansäuern sinkt der pH-Wert in den Proben auf etwa 1 ab, wodurch eine Sorption von UO_2^{2+} an den Gefäßwänden weitgehend ausgeschlossen werden kann. Aus der so bestimmten Gleichgewichts-Urskonzentration lässt sich bei gegebenem Ausgangswert und gegebener Metalloxidmasse die massenspezifische Uran-Aufnahme des Oxids und die ebenfalls massenbezogene Verteilungskonstante $K_d(\text{M})$, bei bekannter spezifischer Oberfläche auch die flächenbezogene Konstante $K_d(\text{F})$ berechnen.

Die Auswertung der Batch-Versuche soll am Beispiel von Probe 12 des TiO_2 -Versuches bei 60 °C erläutert werden:

$\text{pH} = 4,87$ (im Gleichgewicht nach 48 h Sorption)

$V(\text{Probe}) = 40 \text{ mL} = 0,04 \text{ L}$

$\beta(\text{TiO}_2) = 0,4 \text{ g/l}$

$c_0(\text{U}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Nach der Sorptionsphase wurde per ICP-MS diese Urkonzentration in der Flüssigphase gefunden:

$\beta(\text{U, GG}) = 35,4 \mu\text{g/L}$

$M(\text{U}) = 238,03 \text{ g/mol}$

$c(\text{U}) = \beta(\text{U}) / M(\text{U}) = (35,4 * 10^{-6} \text{ g/L}) / (238,03 \text{ g/mol}) = 1,487... * 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Die Masse der Festphase aus TiO_2 beträgt:

$m(\text{TiO}_2) = \beta(\text{TiO}_2) * V(\text{Probe}) = 0,4 \text{ g/L} * 0,04 \text{ L} = 0,016 \text{ g}$.

Diese Uranmasse wurde sorbiert:

$m_{\text{sorb}}(\text{U}) = M(\text{U}) * (c_0(\text{U}) - c(\text{U})) * V(\text{Probe})$

$m_{\text{sorb}}(\text{U}) = 238,03 \text{ g/mol} * (10^{-5} \text{ mol/l} - 1,487... * 10^{-7} \text{ mol/l}) * 0,04 \text{ L} = 9,37... * 10^{-5} \text{ g}$.

Für die Beladung des TiO_2 ergibt sich:

$$\underline{m(U)/m(TiO_2)} = m_{\text{sorb}}(U)/m(TiO_2) = 9,37... \cdot 10^{-5} \text{ g} / 0,016 \text{ g} = 0,00586... \approx \underline{0,0059}.$$

Die massebezogene Gleichgewichtskonstante für die Uran-Verteilung zwischen beiden Phasen ist:

$$K_d(M) = \beta_{\text{Fest}}(U) / \beta_{\text{Flüssig}}(U) = (m(U)/m(TiO_2)) / \beta(U) = 0,00586.. / (35,4 \cdot 10^{-6} \text{ g/L})$$

$$\underline{K_d(M)} = 165,600... \text{ l/g} \approx \underline{165,6 \text{ l/g}}.$$

Da die Adsorption von Uran (in Form von Hydrolysekomplexen des UO_2^{2+} -Ions) an der Oberfläche der Festphase stattfindet, ist ein Bezug auf diese Oberfläche sinnvoll:

$$K_d(F) = K_d(M) / (A_O/m(TiO_2)) = 165,600... \text{ l/g} / (305 \text{ m}^2/\text{g}) = 0,5430... \text{ l/m}^2.$$

$$\underline{K_d(F)} \approx \underline{0,543 \text{ l/m}^2}.$$

Die in den Diagrammen dargestellte Uran-Aufnahme Q (Beladungsgrad) berechnet sich nach:

$$\underline{Q} = 1 - c(U) / c_0(U) = 1 - (1,487... \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}) / (10^{-5} \text{ mol/l}) = 0,9851... \approx \underline{98,5 \%}.$$

Die Berechnungen für TiO_2 bei 25 °C die anderen Oxide bei beiden Temperaturen folgen den eben dargestellten. Die Ergebnisse sind in Diagrammen dargestellt. Aus diesen Diagrammen lässt sich der pH_{50} , also der pH-Wert, bei dem im Gleichgewicht 50 % der vor Beginn der Sorptionsphase zugegebenen Uran-Stoffmenge vom Oxid aufgenommen werden, ablesen oder zumindest eingrenzen. Der pH_{50} erlaubt neben dem Verteilungsgrad Q Rückschlüsse auf die Sorptionskapazität der Festphase.

3.4. Durchführung der schwingungsspektroskopischen Experimente

Die Experimente zur Beobachtung der Sorption mittels Infrarotspektroskopie werden in Anknüpfung an vorherige Studien als Durchflussexperimente ausgeführt.

3.4.1. Vorbereitungen

Auch für diese Versuche müssen zunächst Lösungen und eine Suspension des zu untersuchenden Metalloxids hergestellt werden. Die Lösungen besitzen dabei folgende Spezifikationen:

– Blank-Lösung:

$$V = 50 \text{ mL (Maßkolben)}$$

$$I = c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/L.}$$

$$m(\text{NaCl}) = M(\text{NaCl}) \cdot c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{Blank}) = 58,443 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L}$$

$$\underline{m(\text{NaCl})} = 0,292215 \text{ g} \approx \underline{0,292 \text{ g}}.$$

Der pH-Wert ist je nach Versuchsplan 5,0 oder 6,0 mit Toleranz $\pm 0,05$.

– U(VI)-Lösung:

$$V = 50 \text{ mL (Maßkolben)}$$

$$\underline{m(\text{NaCl})} = 0,292215 \text{ g} \approx \underline{0,292 \text{ g}}.$$

$$c(\text{UO}_2\text{Cl}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$V(\text{UO}_2\text{Cl}_2) = c_0(\text{UO}_2\text{Cl}_2) / c(\text{UO}_2\text{Cl}_2) \cdot V(\text{U(VI)}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} / (0,176 \text{ mol/L}) \cdot 0,05 \text{ L}$$

$$\underline{V(\text{UO}_2\text{Cl}_2)} = 0,00568... \text{ mL} \approx \underline{5,68 \mu\text{L}}.$$

Der pH-Wert ist je nach Versuchsplan ebenfalls 5,0 oder 6,0 mit Toleranz $\pm 0,05$.

Auch hier soll durch die Zugabe von NaCl zu Blank- und U(VI)-Lösung eine konstante Ionenstärke gewährleistet werden. Blank- und U(VI)-Lösung haben stets den gleichen pH-Wert. Er wird hier analog den Batch-Versuchen bei der geplanten Arbeitstemperatur mit einer zuvor analog kalibrierten pH-Elektrode eingestellt. Die Aufheizung der Lösungen unter ständigem Rühren bewirkt, dass die Lösungen entgast werden. Dies ist nötig, da ansonsten die IR-Experimente durch Blasenbildung erheblich gestört werden können (siehe 3.4.2.). Daher müssen die Lösungen unter Rühren längere Zeit (etwa 30 min) auf der Arbeitstemperatur gehalten und die Glaskolben immer wieder kurz erschüttert werden, um verbliebenes Gas aus den Lösungen zu entfernen.

– Oxid-Suspension:

$\beta(\text{Oxid}) = 2,5 \text{ g/L}$

$V(\text{Susp.}) = 10 \text{ mL}$

$m(\text{Oxid}) = \beta(\text{Oxid}) * V(\text{Susp.}) = 2,5 \text{ g/L} * 0,01 \text{ L} = 0,025 \text{ g} = \underline{25 \text{ mg}}$.

Die Suspension und die Lösungen werden mit MQ auf das Sollvolumen aufgefüllt. Die Suspension wird vor dem eigentlichen Versuchsbeginn wie bei den Batch-Versuchen mit dem Ultraschallstab behandelt, um durch Stillstand während der Lagerung entstandene Partikelaggregate wieder aufzutrennen.

3.4.2. Versuchsablauf

Die Durchflussexperimente besitzen folgenden Grundaufbau:

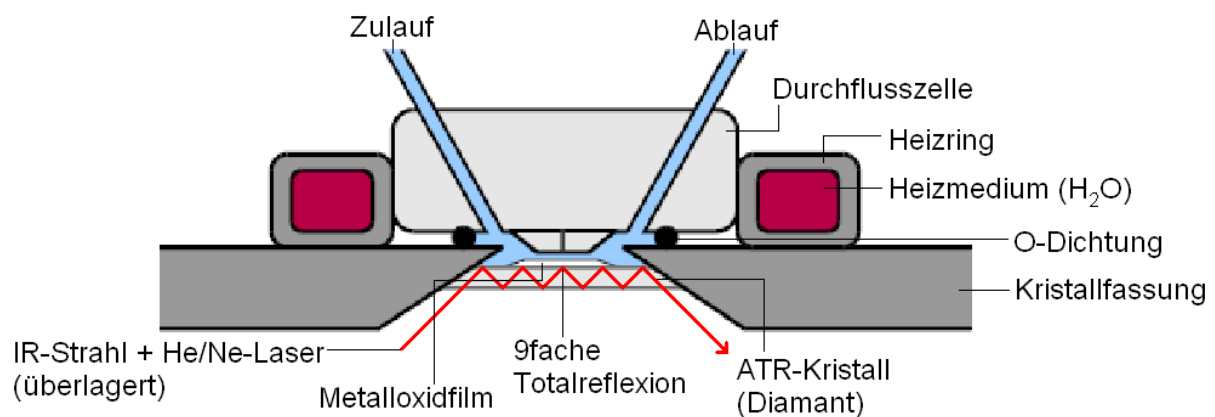


Abbildung 9: Durchflussschleife auf ATR-Kristall mit eingeschlossenem Reaktionsraum, nach [22].

Der ATR-Kristall ist ein einkristalliner Diamant mit einem oberen Durchmesser von 4 mm. Er befindet sich in einer Stahleinfassung oberhalb eines ZnSe-Kristalls (hier nicht gezeigt), der dazu dient, den IR-Strahl in einem Winkel von 45° in den Diamanten einzukoppeln. Bei der für diese Arbeit verwendeten ATR-Einheit unterliegt der IR-Strahl 9 Totalreflexionen. Die ATR-Einheit unterhalb des Reaktionsraumes wird ununterbrochen mit Trockenluft (Taupunkt $< -65^\circ \text{C}$ [24]) gespült, damit die Messung nicht durch atmosphärischen Wasserdampf gestört wird.

Der Aufbau beginnt mit der Messung des Hintergrundspektrums und der Präparation des Metalloxidfilms, indem mehrere μL -Portionen der Suspension auf den Diamanten pipettiert

werden. Nach jeder Zugabe eines Aliquots wird der Film unter einem leichten N_2 -Strom getrocknet und es wird ein Transmissionsspektrum aufgezeichnet. Die erforderliche Zugabe ist für die einzelnen Oxide verschieden und richtet sich nach der gemessenen Transmission. Sie sollte Werte um 20 % aufweisen (genaue Zahlen sind bei der Darstellung der einzelnen Versuche angegeben). Nach der Präparation des Films werden die Durchflusszelle (mit zugehörigem Temperaturfühler und Anzeiger) und der Heizring auf die Stahlfassung gesetzt und durch eine Krallen fixiert. An die in der Durchflusszelle steckenden Kanülen werden Zu- und Ablaufschlauch angeschlossen, der Zulaufschlauch über das T-Ventil mit den Vorratsgefäßen verbunden und der Ablaufschlauch in die Peristaltikpumpe eingebaut. Er führt in ein Abfallglas. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 10 skizziert:

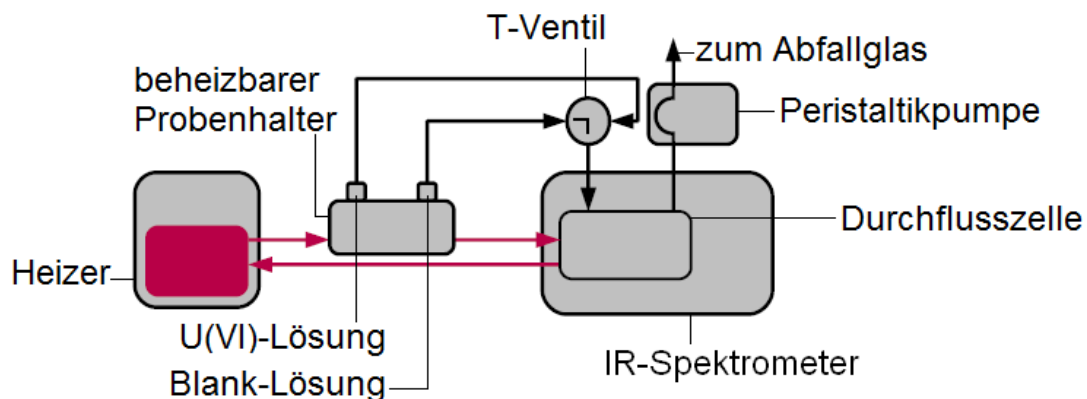


Abbildung 10: Versuchsanlage mit Heizung, Durchflusszelle und IR-Spektrometer, nach [22].

Wenn die Temperatur der Durchflusszelle höchstens $5\text{ }^\circ\text{C}$ unter der Solltemperatur liegt, wird die Peristaltikpumpe eingeschaltet und der Reaktionsraum mit Blank-Lösung geflutet. Diese wird zunächst mit hoher Geschwindigkeit (etwa 10 mL/min) durch die Zelle gefördert, um eventuell verbliebene Luftblasen zu entfernen, welche die Messung empfindlich stören würden. Sobald im Ablaufschlauch keine Blasen mehr zu erkennen sind, wird die Pumpe auf einen Flüssigkeitsstrom von $0,1\text{ mL/min}$ gedrosselt und die Aufzeichnung der Einkanalspektren begonnen. Bei diesem Volumenstrom wird die Solltemperatur im Reaktionsraum üblicherweise in den ersten 30 min nach Beginn der Aufzeichnung erreicht. Die Einkanalspektren werden über die gesamte folgende Messzeit hinweg aufgezeichnet. Dabei werden 256 Einzelspektren mit einer Rate von 10 Hz aufgenommen.

Der eigentliche Versuch beginnt mit einer einstündigen Konditionierungsphase, während der Blank-Lösung über den Film fließt. Der von Durchflusszelle und Diamanten samt Stahleinfassung eingeschlossene Reaktionsraum weist ein Volumen von $0,2\text{ mL}$ auf [23]. Während der Konditionierungsphase stellt sich ein Fließgleichgewicht an der Oxidoberfläche ein, bei dem Sorption und Desorption von Na^+ und Cl^- sich die Waage halten. Außerdem stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration von NaCl an der Oberfläche ein, und die optischen Eigenschaften der Grenzfläche Oxid/Wasser ändern sich durch das fortschreitende Überleiten von Blank-Lösung nicht mehr wesentlich, was an einer stabil bleibende Grundlinie während der Messung zu erkennen ist.

Nach einer Stunde wird am T-Ventil von Blank- auf U(V)-Lösung umgeschaltet, womit die Sorption von komplexierten Uranyl-Ionen an der mit NaCl konditionierten Oxidoberfläche

beginnt. Temperatur, pH-Wert und NaCl-Konzentration der zuströmenden Lösung bleiben konstant und entsprechen denen der Blank-Lösung. Es kommt zum Austausch von Na^+ durch UO_2^{2+} -Komplexe. Diese Sorptionsphase dauerte im Allgemeinen 180 Minuten. Diese lange Sorptionsdauer dient dazu, eine eventuelle Sättigung der Oberfläche des dort Oxids oder das Erreichen eines Fließgleichgewichts für UO_2^{2+} zwischen Oxid und Lösung zu erreichen.

Die dritte Phase des Versuchs wird durch Zurückschalten von U(VI) auf Blank eingeleitet. Dabei sollten zuerst die ASK von der Oberfläche abgelöst werden, da diese Bindung tendenziell schwächer ausgeprägt ist als die koordinative der ISK. Die ISK sollten daher weniger schnell desorbieren, auch wenn ihre Bildung wie die der ASK prinzipiell reversibel ist. Diese im Weiteren als Spülen bezeichnete Desorptionsphase dauert, in Anlehnung an [22], 30 Minuten.

Nach Ende des Spülens wird der Film getrocknet und anschließend mit 0,1 mL HCl der Konzentration 1 mol/L vom Diamanten abgelöst und in ein Röhrchen pipettiert, wo er um 0,1 mL konzentrierte Salpetersäure und 9,8 mL MQ ergänzt wird. Diese Proben werden durch ICP-MS analysiert, um die Beladung des Oxids mit Uran bezüglich der Oxidmasse zu bestimmen.

3.4.3. Auswertung

Die IR-Versuche werden durch Berechnung von Differenzspektren ausgewertet, um die Veränderungen an der Grenzfläche Metalloxid/Wasser beobachten zu können. Die Berechnung erfolgt dabei unter Nutzung jeweils zweier direkt nacheinander erzeugter Einkanalspektren, die an Anfang (A) und Ende (B) des betrachteten Zeitfensters liegen. Dieses umfasst bis zu 180 min (gesamte Sorptionsdauer), für die zeitaufgelöste Darstellung der Sorption von UO_2^{2+} oder des Spülvorgangs. Ein solches Spektrum stellt die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl dar:

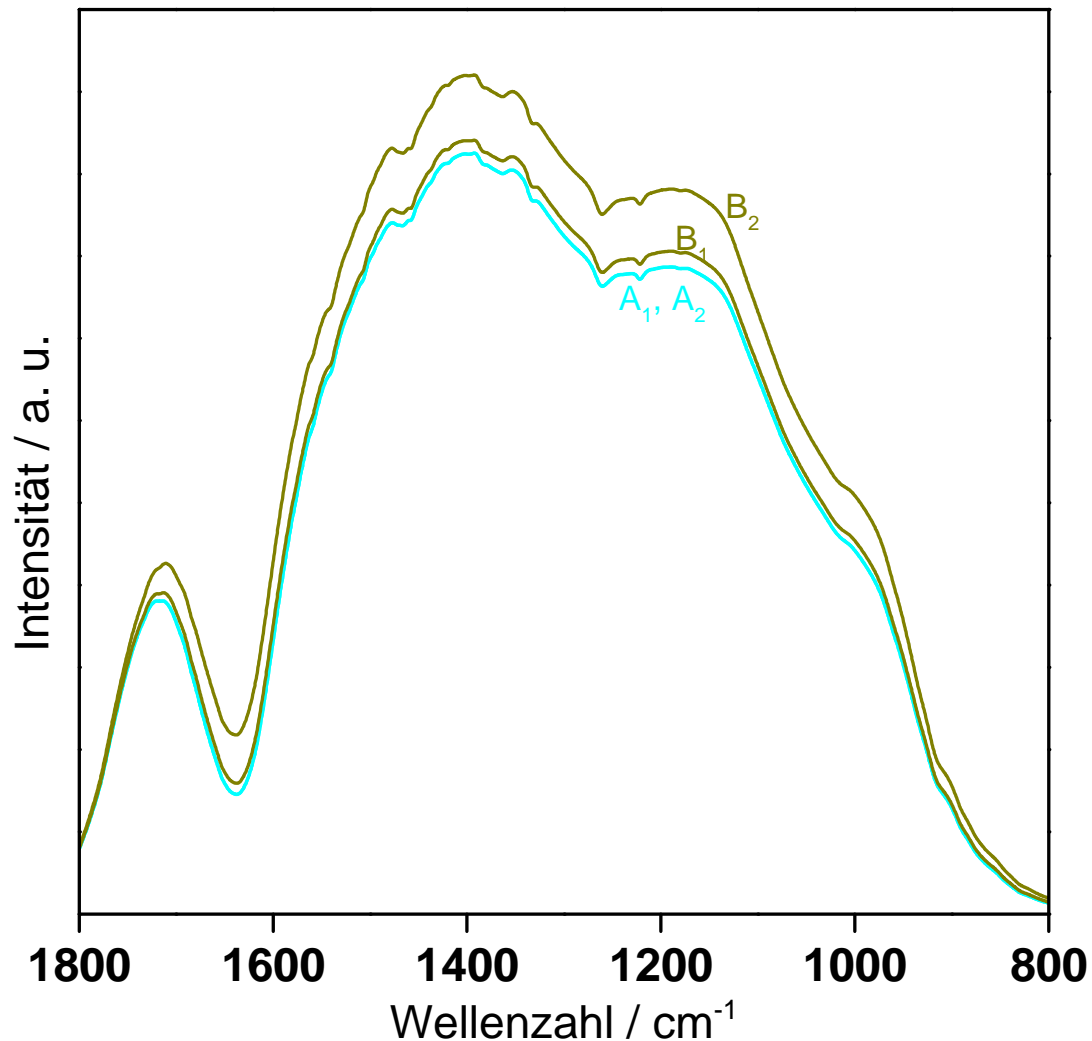


Abbildung 11: Einkanalspektren von UO_2^{2+} an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach 0 min Sorption (A) und 180 min Sorption (B) bei 60°C und $\text{pH} = 5,0$. Der Unterschied zwischen B_1 und B_2 ist durch Entweichen einer Luftblase entstanden.

Am Detektor wird die Strahlungsintensität I gemessen. Für die Absorption (Bestandteil der Extinktion) gilt:

$$E = \lg(I_0/I) = \varepsilon * c * d$$

Die Bildung des Differenzspektrums zwischen Zustand B und Zustand A erfolgt nach:

$$\Delta E = E(B) - E(A) = \lg(I_0/I(B)) - \lg(I_0/I(A))$$

Die Ausgangsintensität I_0 der Strahlungsquelle kürzt sich heraus:

$$\Delta E = \lg\left(\frac{I_0/I(B)}{I_0/I(A)}\right) = \lg\left(\frac{1/I(B)}{1/I(A)}\right) = \lg\left(\frac{I(A)}{I(B)}\right) = -\lg\left(\frac{I(B)}{I(A)}\right) = -\lg\left(\frac{B}{A}\right).$$

Mittels eines Makros (Arbeitsanweisung) berechnet OPUS nun über folgende Formel das Differenzspektrum:

$$C = \frac{1}{4} \left[-\lg\left(\frac{B_1}{A_1}\right) - \lg\left(\frac{B_1}{A_2}\right) - \lg\left(\frac{B_2}{A_1}\right) - \lg\left(\frac{B_2}{A_2}\right) \right].$$

Das Differenzspektrum C berechnet sich demnach aus dem Mittel von vier Einzel-Differenzspektren. Diese Vorgehensweise dient der Minimierung des Rauschens. Ein solches Differenzspektrum kann folgendermaßen aussehen:

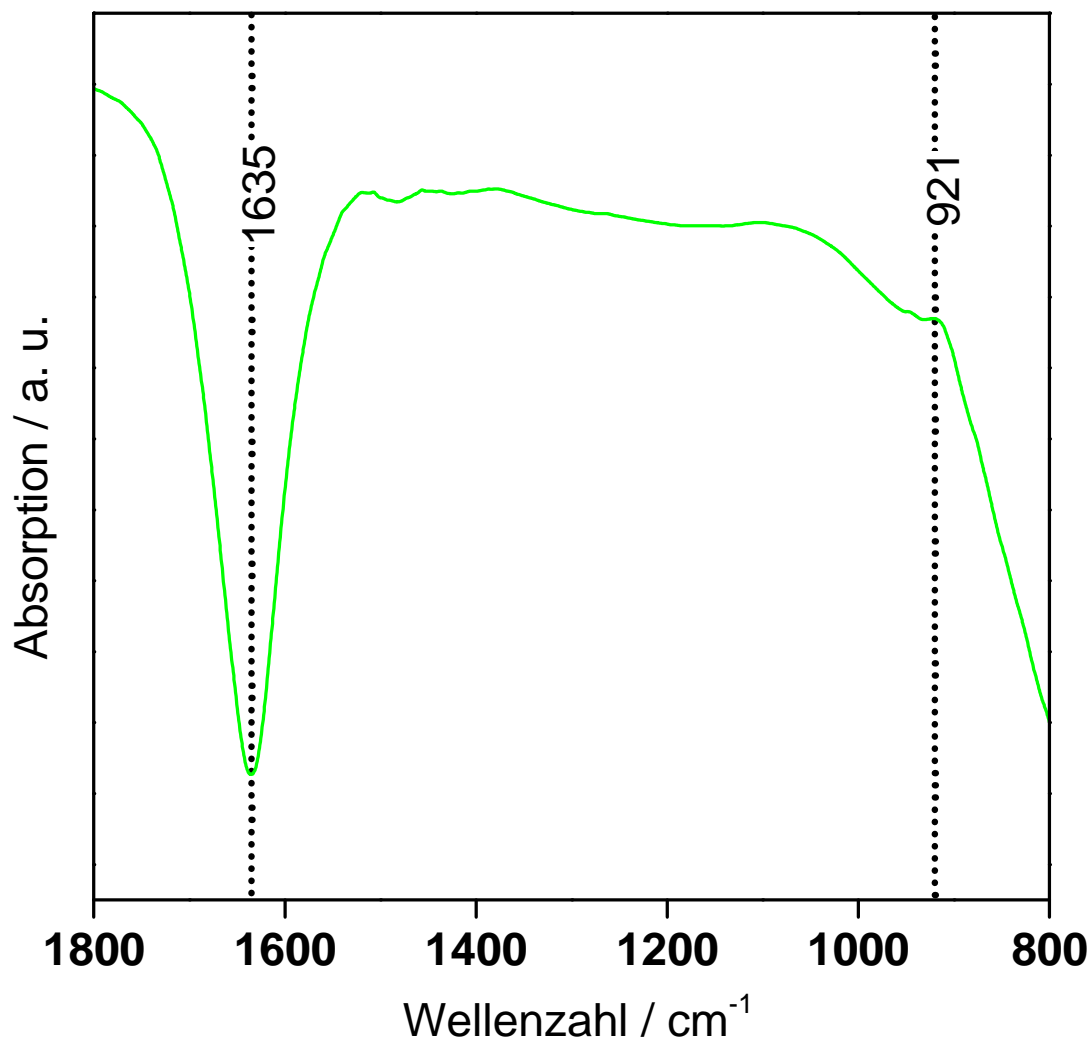


Abbildung 12: Originales Differenzspektrum C.

Spektrum C weist häufig noch Störungen auf, die von Luftblasen in der Durchflusszelle und atmosphärischem Wasserdampf herrühren. Diese können nachträglich durch Korrekturen des Hintergrundspektrums (D) und des charakteristischen Spektrums des Wasserdampfs (E) beseitigt werden:

$$F = C + xD + yE$$

Durch die Korrekturen des Hintergrundspektrums (D) werden die breiten und stark negativen Peaks bei 1700 cm^{-1} bis 1550 cm^{-1} und unterhalb 1000 cm^{-1} (wo die Signale der Uranyl-Komplexe liegen) herausgerechnet. Diese entstehen durch das Eindringen von Luftblasen in den Reaktionsraum und den darauf folgenden starken Rückgang der in den genannten Bereichen auftretenden Signale von flüssigem Wasser. Der Faktor x ist dabei so zu wählen, dass im für die Betrachtung der Uranyl-Speziation interessanten Wellenzahlbereich von 1000 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} die Basislinie des Peaks kein Gefälle besitzt. Weiterhin verursacht Wasserdampf im Bereich der Wellenzahlen oberhalb 1300 cm^{-1} heftige Störungen, welche die Erkennung und Zuordnung von Banden stark erschweren, die von koordinierten CO_3^{2-}

hervorgerufen werden. y ist daher so einzustellen, dass die Wasserdampfbanden komplett verschwinden oder zumindest minimal werden. Auf die Erkennbarkeit der Uranyl-Komplexe hat diese Korrektur keine Auswirkungen.

Die Korrekturspektren (D) und (E) lassen sich mithilfe der ATR-Einheit selbst erzeugen. Spektrum D wird wie die Differenzspektren für die Sorption gebildet, indem Einkanalspektren aufgezeichnet werden, während zunächst Blank-Lösung über den unbeschichteten Diamanten geleitet wird. Nach 10 min wird dann der Zulaufschlauch zur Durchflusszelle abgebaut, sodass Luft in den Reaktionsraum gelangt, während die Aufzeichnung weiterläuft. Nach weiteren 10 min wird die Messung beendet. Das Spektrum D wird als Differenzspektrum berechnet, wie es oben für C beschrieben ist. Zustand A ist dabei der Moment, in dem der Schlauch abgebaut wird, B ist das Ende der Messung. Auch hier gehen je zwei direkt nacheinander entstandene Einkanalspektren in die Berechnung ein. Spektrum E erhält man ebenfalls auf diesem Weg, indem Spektren von der leeren ATR-Einheit (ohne montierte Durchflusszelle) aufgenommen werden, während diese wie im Normalbetrieb mit Trockenluft umspült wird. Nach einigen Minuten wird dieser Zulauf abgesperrt, sodass die wasserdampfhaltige Umgebungsluft in die ATR-Einheit gelangt und Dampfbanden registriert werden können.

Die rechnerische Korrektur eines Differenzspektrums C wird im Folgenden am Spektrum der Sorption von UO_2^{2+} an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei $60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,0$ und nach 180 min dargestellt:

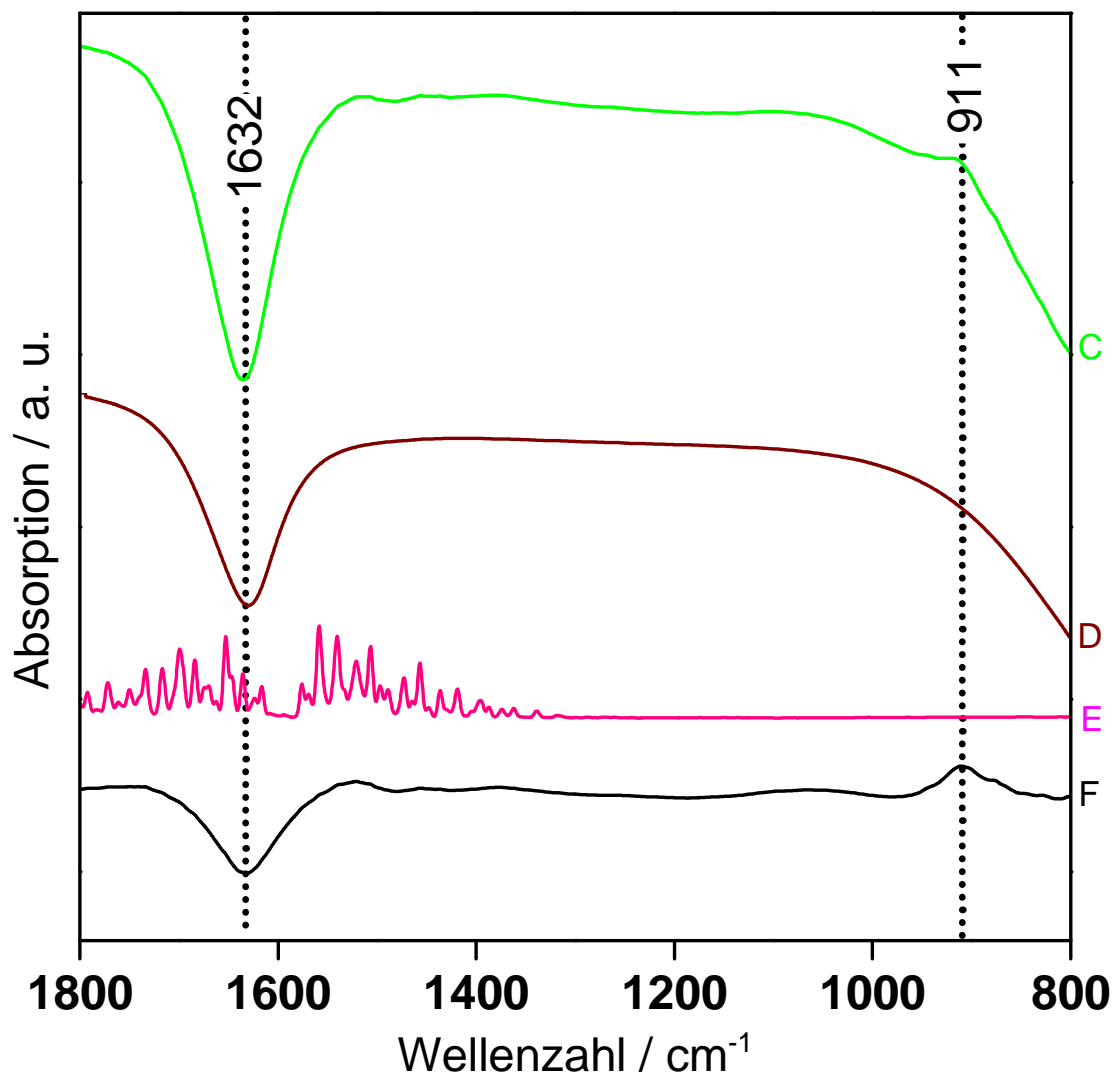


Abbildung 13: Korrektur des Differenzspektrums von UO_2^{2+} an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach 180 min Sorption bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{pH} = 5,0$: Spektrum D mit 0,25facher Absorption, Spektrum E mit 4facher Absorption dargestellt.

Im dargestellten Beispiel ist $x = 0,3$ und $y = 0$ (Dampfkorrektur ist unnötig). Der Peak bei 911 cm^{-1} ist nach der Korrektur deutlich zu erkennen. Die im Ergebnisspektrum F bei 1632 cm^{-1} auftretende negative Bande zeigt, dass die Korrektur nicht vollständig gelingt: Würde dieser Peak herausgerechnet, wären zwar die Carbonatbanden noch deutlicher zu sehen, aber die Banden im Bereich $\nu < 1000\text{ cm}^{-1}$ würden verfälscht, da dann die Basislinie in diesem Bereich stark ansteigen würde.

Die Auswertung der IR-Spektren wird noch ergänzt durch die per ICP-MS bestimmte Beladung der jeweils untersuchten Metalloxide. Die ICP-MS ermittelt dabei die Masse des gebundenen Urans, welche dann auf die Masse des eingesetzten Metalloxydfilms bezogen wird. Diese ist durch definierte Präparation des Films vor dem Durchflussexperiment bekannt (siehe 3.4.2.). Die Berechnung der Oberflächenbeladung sei hier beispielhaft für den $25\text{ }^\circ\text{C}$ -Versuch mit TiO_2 dargestellt:

$$m(\text{U}) = V(\text{Probe}) * \beta(\text{U}) = 0,01\text{ L} * 132\text{ }\mu\text{g/L} = 1,32 * 10^{-6}\text{ g}$$

$$m(\text{TiO}_2) = 12,5\text{ }\mu\text{g} = 1,25 * 10^{-5}\text{ g}$$

$$\underline{m(\text{U})/m(\text{TiO}_2)} = 0,1056 \approx \underline{0,106}.$$

$$m(\text{U})/A_0(\text{TiO}_2) = (m(\text{U})/m(\text{TiO}_2))/(A_0/m(\text{TiO}_2)) = 0,1056 / (305 \text{ m}^2/\text{g}) = 3,4623 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2$$

$$\underline{m(\text{U})/A_0(\text{TiO}_2) \approx 346 \mu\text{g/m}^2.}$$

Die weiteren Berechnungen zur Beladung der Metalloxide mit Uran bei den verschiedenen Temperaturen verhalten sich genauso, deshalb sind dort einfach die Ergebnisse angegeben.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Batch-Versuche

Jedes der fünf Oxide in Tabelle 2 wurde einmal bei 25 °C und einmal bei 60 °C untersucht. Für weitere in allen Versuchen gewählten Parameter siehe Abschnitt 3.3.1.. Das Verteilungsgleichgewicht von U(VI) lässt sich durch die Gleichgewichtskonstanten $K_d(M)$ bzw. $K_d(F)$, aber auch durch die flächenspezifische Beladung des eingesetzten Oxids mit Uran charakterisieren. In einer vorangegangenen Studie wurde der Verteilungsgrad Q , also der Anteil der sorbierten Uranmenge am Gesamt-Uran (das vor der Sorption zugegeben wurde) zur Auswertung benutzt [5], was für diese Arbeit beibehalten wird.

4.1.1. Titandioxid (Anatas)

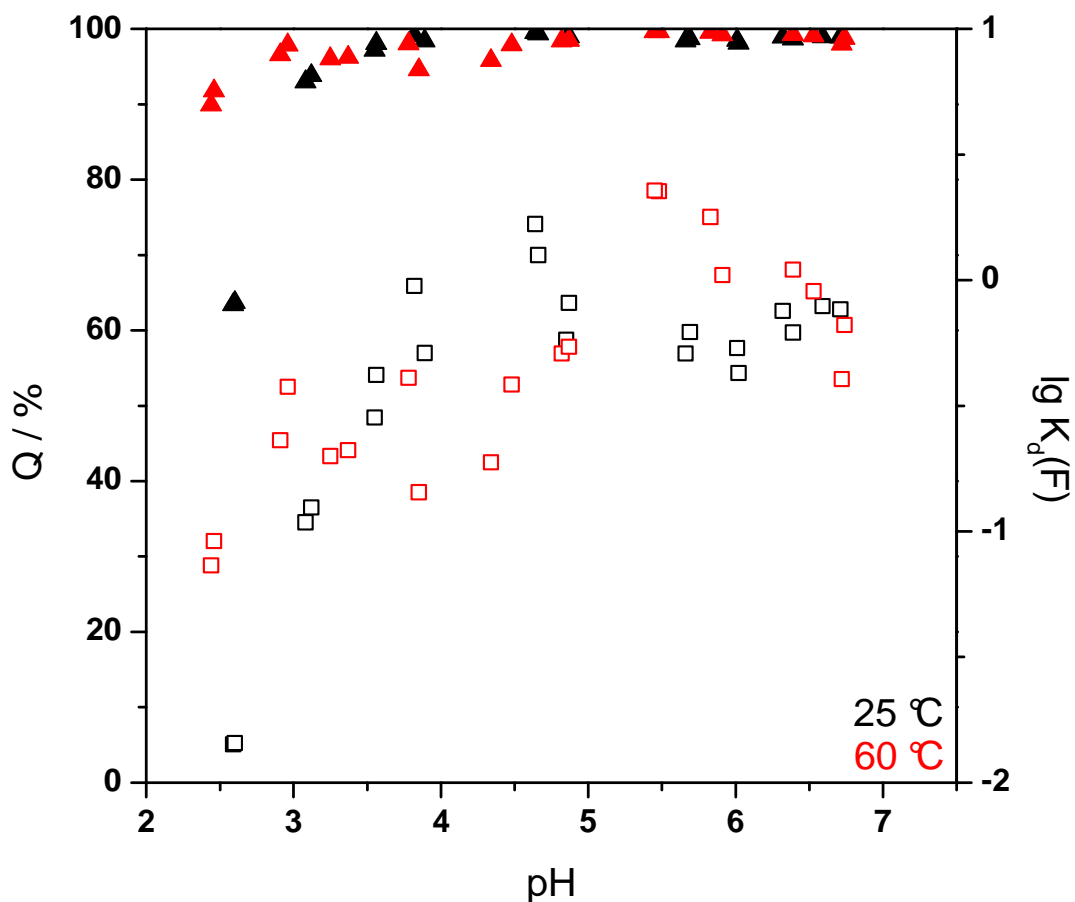


Abbildung 14: Beladung von TiO_2 mit Uran bei 25 °C und 60 °C; Q: Dreiecke, $\lg K_d(F)$: Quadrate.

Bei 25 °C und 60 °C wurde die zugegebene U-Stoffmenge ($4 \cdot 10^{-7}$ mol) vom TiO_2 ($m = 0,016$ g) schon bei pH-Werten ≥ 3 weitgehend vollständig, also zu über 90 %, aufgenommen. Im sauren pH-Bereich bis $\text{pH} \approx 3,0$ ist die Beladung des TiO_2 bei 60 °C größer, bei höheren pH-Werten ist aber kein deutlicher Unterschied mehr festzustellen. Bei $\text{pH} = 3,0$ sind offenbar bereits genügend OH-Gruppen deprotoniert, um die gelösten UO_2^{2+} -Ionen anlagern zu können, oder es kommt zu einem Ionenaustausch von H^+ gegen U(VI)-Hydrolysekomplexe und nachfolgender Ausbildung von Oberflächenkomplexen (ISK und ASK) an den OH-Gruppen. Der pH_{50} (50% der zugegebenen U-Stoffmenge sorbiert, $Q = 0,5$)

ist im dargestellten pH-Bereich nicht zu sehen, da er offenbar kleiner als 2,5 ist. Dies steht in Übereinstimmung mit vorangegangenen Untersuchungen an der gleichen TiO_2 -Probe [5].

Bei den flächenbezogenen Gleichgewichtskonstanten sind merkliche Unterschiede zu verzeichnen. Bei 25 °C ist das Maximum bei $\text{pH} = 4,64$ und $K_d(\text{F}) = 1,67 \text{ L/m}^2$, bei 60 °C liegt es dagegen bei $\text{pH} = 5,60$ und $K_d(\text{F}) = 2,27 \text{ L/m}^2$. Das Beladungsmaximum im 60 °C-Versuch liegt also im Bereich des für diese Temperatur prognostizierten pH_{IEP} des Titandioxids von 5,5. Dies kann die insgesamt höhere Beladung des Oxids gegenüber dem 25 °C-Versuch erklären: Durch den mit steigender Temperatur kleineren pH_{IEP} ist bei gleichem pH-Wert der Flüssigphase die Oberflächenladung des TiO_2 bei höherer Temperatur weniger positiv. Die leicht negative Oberflächenladung bei einem pH von 5,60 im Gleichgewicht ermöglicht die Anlagerung der positiven Hydrolysespezies von UO_2^{2+} , welche bei diesem pH laut Berechnung (siehe Abbildung 3) in der Lösung dominieren. Bei 25 °C wurde das Beladungsmaximum dagegen in einem Bereich gefunden, in dem die Oberflächenladung des TiO_2 noch deutlich positiv ist und deshalb die Anlagerung der positiven U(VI)-Komplexe in Form von ASK nicht erlaubt.

Dass die Beladung des TiO_2 nicht einfach mit steigendem pH-Wert zunimmt, obwohl dabei der Deprotonierungsgrad der Oberflächen-Hydroxylgruppen und damit die Zahl koordinierbarer $-\text{O}^-$ ansteigt, liegt an der im gleichen Zug zunehmenden Koordination von OH^- und CO_3^{2-} durch das UO_2^{2+} -Ion. Besonders die carbonathaltigen Komplexe zeigen durch den Chelateffekt hohe Stabilität, eine Verdrängung von CO_3^{2-} durch deprotonierte Hydroxylgruppen ist damit energetisch ungünstig, sodass diese Komplexe bevorzugt in Lösung bleiben. Außerdem weisen die Carbonatkomplexe in der Regel negative Gesamtladungen auf, kommen also bei negativer Oberflächenladung als ASK nicht infrage.

4.1.2. Siliciumdioxid (Kieselgel/Silica)

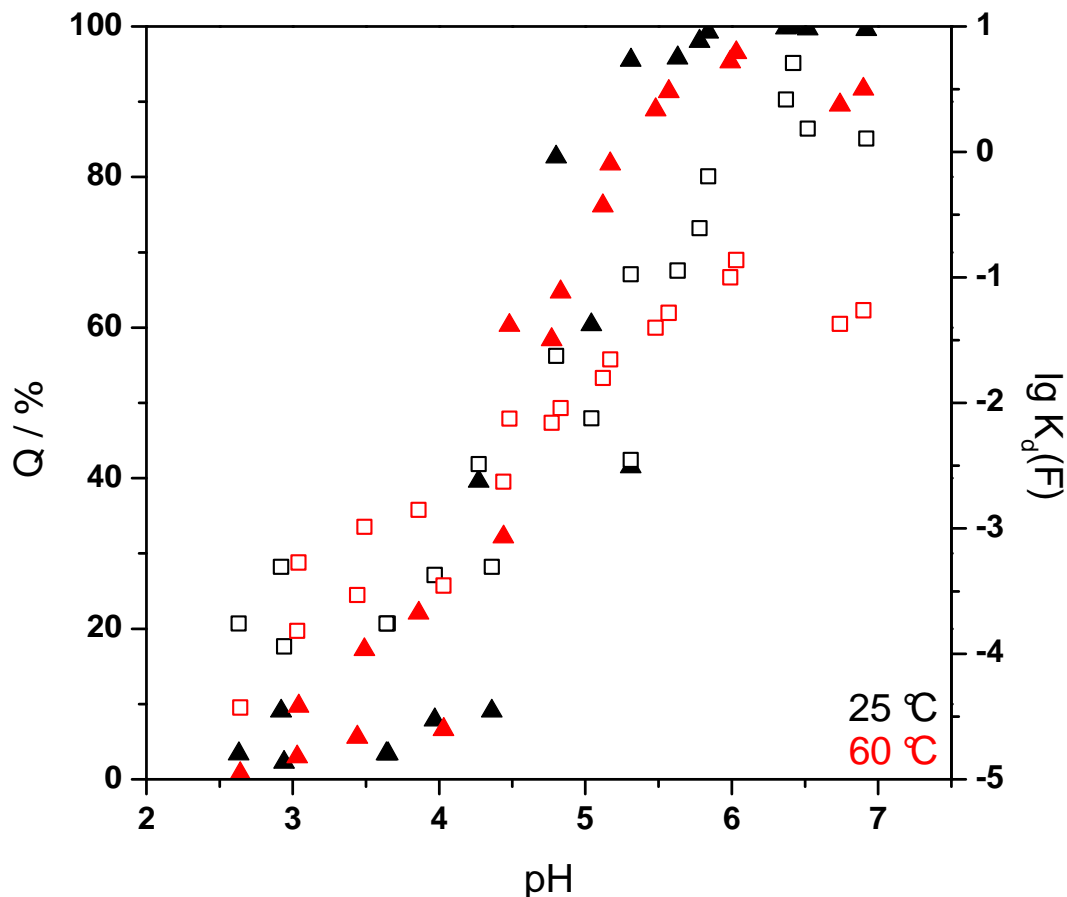


Abbildung 15: Beladung von SiO_2 mit Uran bei 25 °C und 60 °C; Q: Dreiecke, $\lg K_d(\text{F})$: Quadrate.

Während im 25 °C-Versuch die Beladung des SiO_2 mit steigendem pH anwächst und bei fast neutralem pH-Wert das zugegebene Uran quasi völlig aufgenommen wird ($> 99\%$ oberhalb $\text{pH} \approx 6$), zeigt die U-Aufnahme im 60 °C-Versuch ein Maximum bei $U = 96,5\%$ und $\text{pH} = 6,03$. Insgesamt ist die U-Aufnahme bei 60 °C merklich geringer, was durch die Werte der Gleichgewichtskonstanten $K_d(\text{F})$ noch viel deutlicher wird: Bei 25 °C ist das Maximum bei $\text{pH} = 6,42$ und $K_d(\text{F}) = 5,12 \text{ L/m}^2$ zu verzeichnen, während bei 60 °C höchstens $0,14 \text{ L/m}^2$ ($\text{pH} = 6,03$) erreicht wird. Da das betrachtete pH-Fenster vollständig oberhalb des pH_{IEP} von etwa 2 liegt, ist über den gesamten Bereich eine Sorption positiv geladener Hydroxokomplexe, die bis $\text{pH} = 7,0$ in der Flüssigphase vorherrschen, zu erwarten. Eine mögliche Interpretation ist, dass die elektrostatische Bindung der U(VI)-Komplexe eine geringere Temperaturbeständigkeit als die koordinative besitzt und damit die Bildung der elektrostatisch gebundenen ASK bei 60 °C gegenüber 25 °C stark zurückgedrängt ist, wodurch die Sorption an SiO_2 verringert wird. Die angedeutete Abnahme der U(VI)-Sorption am SiO_2 bei $\text{pH} > 6$ kann ebenfalls durch die Zunahme der Ligandenzahl in den U(VI)-Komplexen bei pH-Anstieg begründet werden. Vor allem durch den steigendem Carbonat-Anteil zeigen sie immer weniger Neigung, OH-Gruppen des SiO_2 zu koordinieren.

Der pH-abhängige $K_d(\text{F})$ -Verlauf im pH-Bereich von 2,5 bis 7 ähnelt grundsätzlich dem, der in einer Untersuchung von Quarz bei 25 °C gefunden wurde [27]. Die spezifische Oberfläche des dort benutzten Quarzes betrug aber nur $0,31 \text{ m}^2/\text{g}$ (hier verwendetes Kieselgel: $505 \text{ m}^2/\text{g}$),

und die Ionenstärke von 0,1 mol/L wurde mittels NaNO_3 statt NaCl eingestellt. Unter Berücksichtigung der spezifischen Oberflächen sind die $K_d(\text{F})$ -Werte für das in dieser Arbeit eingesetzte Kieselgel etwa um eine Größenordnung höher als beim Quarz in [27].

Auffällig ist noch die steile Zunahme der Sorption von $\text{pH} \approx 4 \dots 5$. Möglicherweise kommt sie durch den steigenden Deprotonierungsgrad an der SiO_2 -Oberfläche zustande. Stabile CO_3^{2-} -haltige Komplexe können sich, da bei dieser Acidität der Flüssigphase CO_3^{2-} nur in minimalen Mengen vorliegt, kaum bilden, sollten am Verteilungsgleichgewicht und der sprunghaften Beladungszunahme nur geringen Anteil haben. Der pH_{50} liegt für beide Temperaturen laut Abbildung 15 etwa bei 4,7; was aber noch durch weitere Versuche verifiziert werden sollte.

4.1.3. γ -Aluminiumoxid³

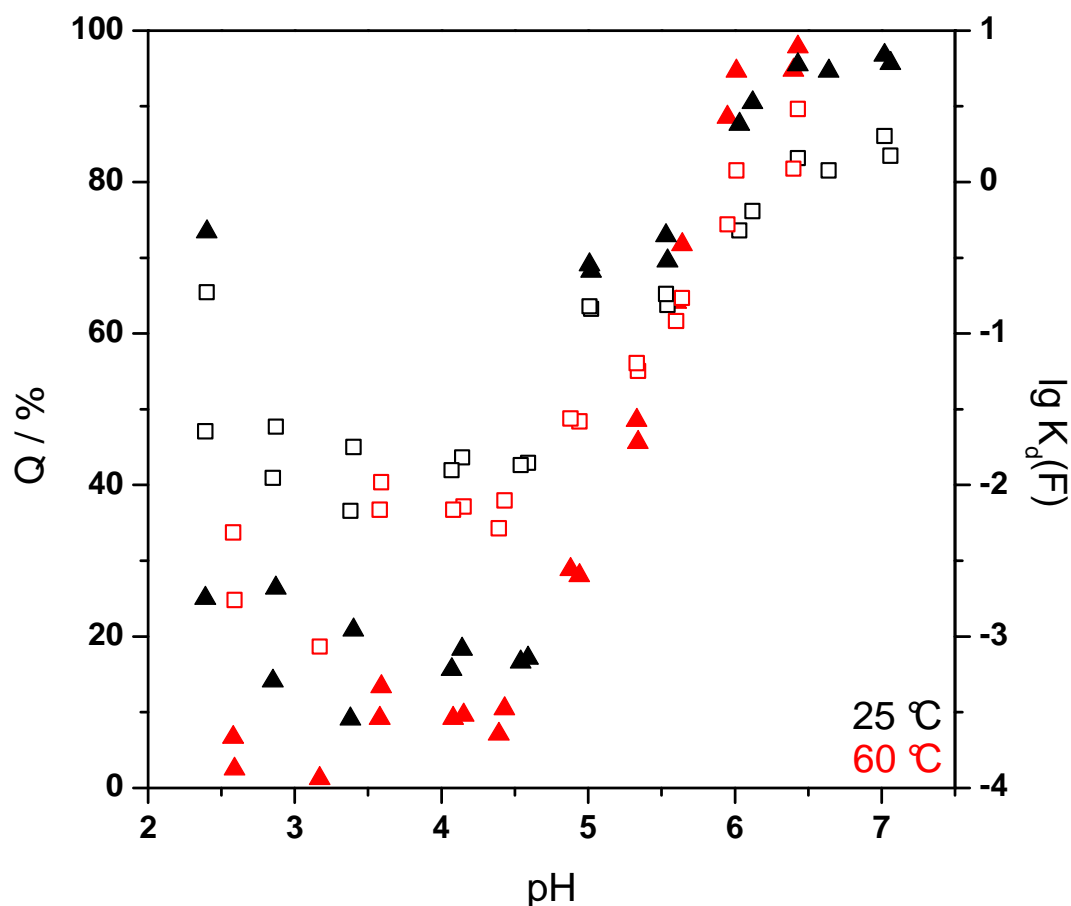


Abbildung 16: Beladung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Uran bei 25 °C und 60 °C; Q: Dreiecke, $\lg K_d(\text{F})$: Quadrate.

Anders als bei den Versuchen mit TiO_2 und SiO_2 weist hier der pH-abhängige Beladungsgrad ein Minimum bei $\text{pH} = 3,38$ (25 °C) bzw. $\text{pH} = 3,17$ (60 °C) auf. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Beladung wieder zu, sie erreicht bis $\text{pH} = 7,0$ bei beiden Temperaturen noch kein erkennbares Maximum, die höchsten ermittelten $K_d(\text{F})$ sind $2,02 \text{ L/m}^2$ (25 °C) bzw. $3,04 \text{ L/m}^2$

³ Der 25 °C-Versuch mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde abweichend von den anderen Batch-Versuchen mit einer U(VI)-Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ durchgeführt.

(60 °C). Der pH_{IEP} von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegt bei etwa 9 (siehe 2.2.), sodass seine Oberfläche im gesamten hier untersuchten pH-Bereich eine positive Ladung aufweist. Bei pH-Werten oberhalb 5,0 bilden sich zunehmend carbonathaltige Komplexe, welche dann elektrostatisch an der Al_2O_3 -Oberfläche sorbieren können, während sie aufgrund ihrer hohen Stabilität als koordinative ISK kaum eine Rolle spielen dürften.

Dass bei $\text{pH} \approx 3$ ein Beladungsminimum durchlaufen wird, ist zunächst überraschend, denn in derart saurem Milieu ist die hydroxylierte Al_2O_3 -Oberfläche protoniert und folglich positiv geladen, wodurch sowohl für koordinative ISK als auch für elektrostatische ASK schlechte Bedingungen vorliegen. Laut einer Messung des Zeta-Potenzials [29] an Al_2O_3 (bei 1000 °C kalziniert) bei Raumtemperatur erreicht jedoch die positive Oberflächenladung ein Maximum bei $\text{pH} \approx 4,2$. An diesem Punkt sollte deshalb die Sorption von U(VI) an Al_2O_3 am schwächsten sein. In den hier dargestellten Versuchen wurde die geringste Sorptionsleistung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ für beide Temperaturen bei niedrigeren pH-Werten gefunden, allerdings wurde auch nur ein einziger Versuch pro Temperaturwert durchgeführt. Die Lage des Beladungsminimums wäre also noch durch weitere, gleichartige Versuche abzusichern.

Die flächenbezogenen Konstanten $K_d(\text{F})$ weisen bei $\text{pH} > 4$ vergleichbare Werte wie bei SiO_2 auf. Der pH_{50} lässt sich auf 4,5...5,0 (25 °C) bzw. $\approx 5,5$ (60 °C) eingrenzen, durch den ungewöhnlichen Verlauf der Oberflächenladung von Al_2O_3 bei $\text{pH} < 4$ ist noch ein zweiter pH_{50} zu erwarten, der im untersuchten pH-Fenster aber nicht sicher lokalisiert werden kann: Bei 25 °C wurde Q für $\text{pH} = 2,4$ einmal zu 25,5 % und einmal zu 73,4 % bestimmt. Insgesamt streuen die Werte von Q und $K_d(\text{F})$ erheblich, aber nicht so stark wie bei SiO_2 .

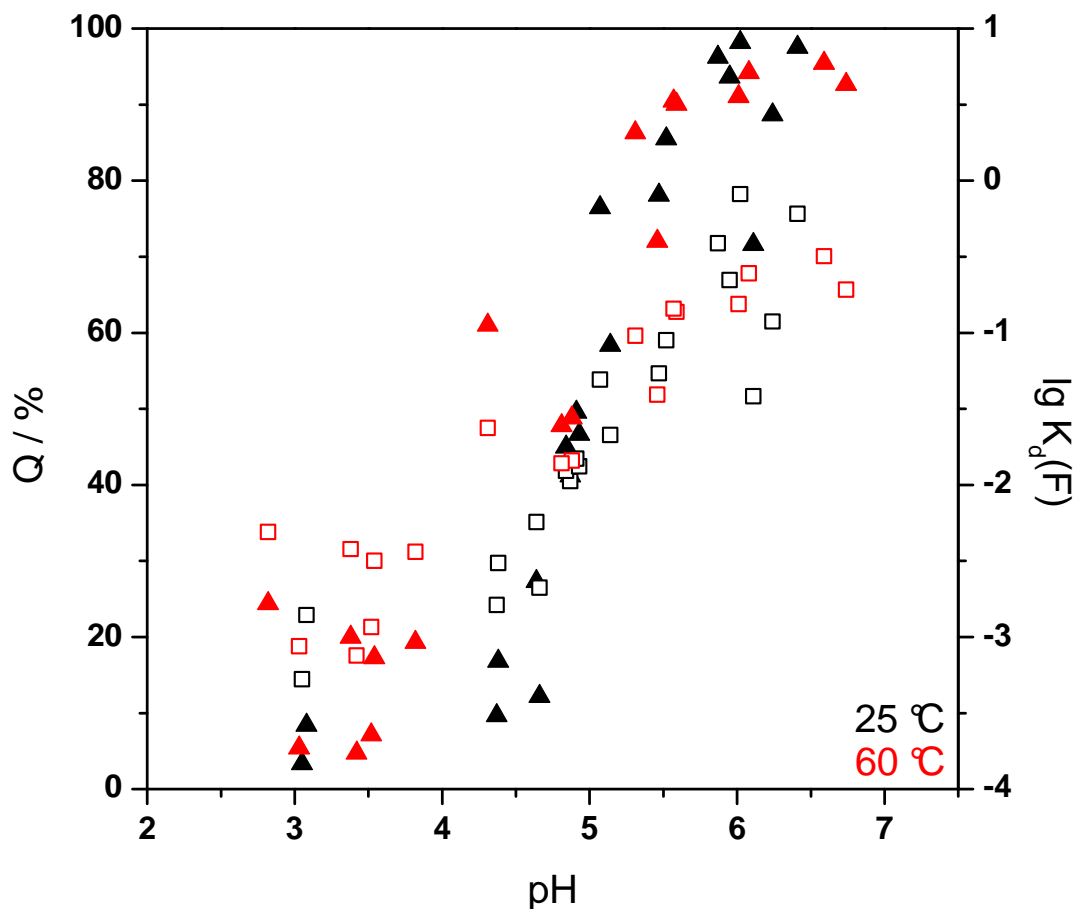
4.1.4. γ -Aluminiumhydroxid (Gibbsit)

Abbildung 17: Beladung von γ -Al(OH)₃ mit Uran bei 25 °C und 60 °C; Q: Dreiecke, $\lg K_d(F)$: Quadrate.

Berücksichtigt man die auch hier starke Streuung der gefundenen $K_d(F)$, weisen die pH-abhängigen Verläufe des Verteilungsgleichgewichts bei 25 °C und 60 °C eine gewisse Übereinstimmung auf, nur von pH = 4...5 ist die Sorption des U(VI) bei 60 °C stärker. Ein Maximum der Beladung wurde bei pH = 6,02 (25 °C) bzw. pH = 6,59 (60 °C) erreicht, durch die Streuung der einzelnen Q-Werte ist dies aber unsicher. In einer früheren Studie konnte eine Sättigung von Gibbsit mit Uran im Bereich von pH = 6,0...7,5 festgestellt werden, gefolgt von einer Abnahme mit weiter steigendem pH-Wert [3]. Unterschiede zur vorliegenden Arbeit sind die Verwendung von $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ statt UO_2Cl_2 und die erheblich geringere spezifische Oberfläche des Gibbsits von nur 1,5 m²/g statt hier 165 m²/g.

Unterhalb pH = 4 sind die hier gefundenen Gleichgewichtskonstanten aber kaum brauchbar: Schon während der Konditionierungsphase wurde der Gibbsit (γ -Al(OH)₃) in diesen sauren Lösungen mehr oder weniger stark angelöst, bei den Proben mit pH(soll) = 2,5 war die zu Beginn vorhandene Trübung der Proben sogar völlig verschwunden, weil der Gibbsit weitgehend aufgelöst war. Dieses Problem trat bei beiden Temperaturen in ähnlichem Umfang auf. Die Konzentration von γ -Al(OH)₃ in den Proben betrug zu Versuchsbeginn 0,4 g/L bzw. 0,0051 mol/L. Bei pH = 2,5 liegt die H⁺-Konzentration mit 10^{-2,5} mol/L \approx 0,003 mol/L in der gleichen Größenordnung. Wahrscheinlich wurde der Gibbsit überwiegend in wasserlösliche Al(OH)₂⁺-Ionen überführt, wobei H⁺ verbraucht wurden, sodass kaum noch eine Uran sorbierende Festphase in der Probe verblieb. Diese Reaktion erklärt auch, warum

im 25 °C-Versuch der pH-Wert einer auf pH = 2,60 nach 96 h Konditionierung auf 4,43 angestiegen war. Während der Sorptionsphase war der pH-Anstieg geringer (in diesem Fall von pH = 2,50 auf 3,08). Das dürfte aber darauf zurückgehen, dass nach der Konditionierungsphase ein Großteil des Gibbssits durch die saure Flüssigphase bereits aufgelöst war. Bei den Proben mit höheren pH-Werten war die pH-Verschiebung während der Versuchszeit deutlich geringer.

Insgesamt sorbierte das zugegebene Uran im beschriebenen Versuch an Gibbssit wesentlich schlechter als an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obwohl dessen spezifische Oberfläche viel kleiner ist als die des eingesetzten Gibbssits (siehe Tabelle 3). Bei beiden Temperaturen liegt der pH_{50} laut den Messergebnissen bei rund 5,0. Durch die starke Streuung der erhaltenen Q-Werte hat dieser Wert aber nur orientierenden Charakter.

4.1.5. α -Eisen(III)-oxid (Hämatit)

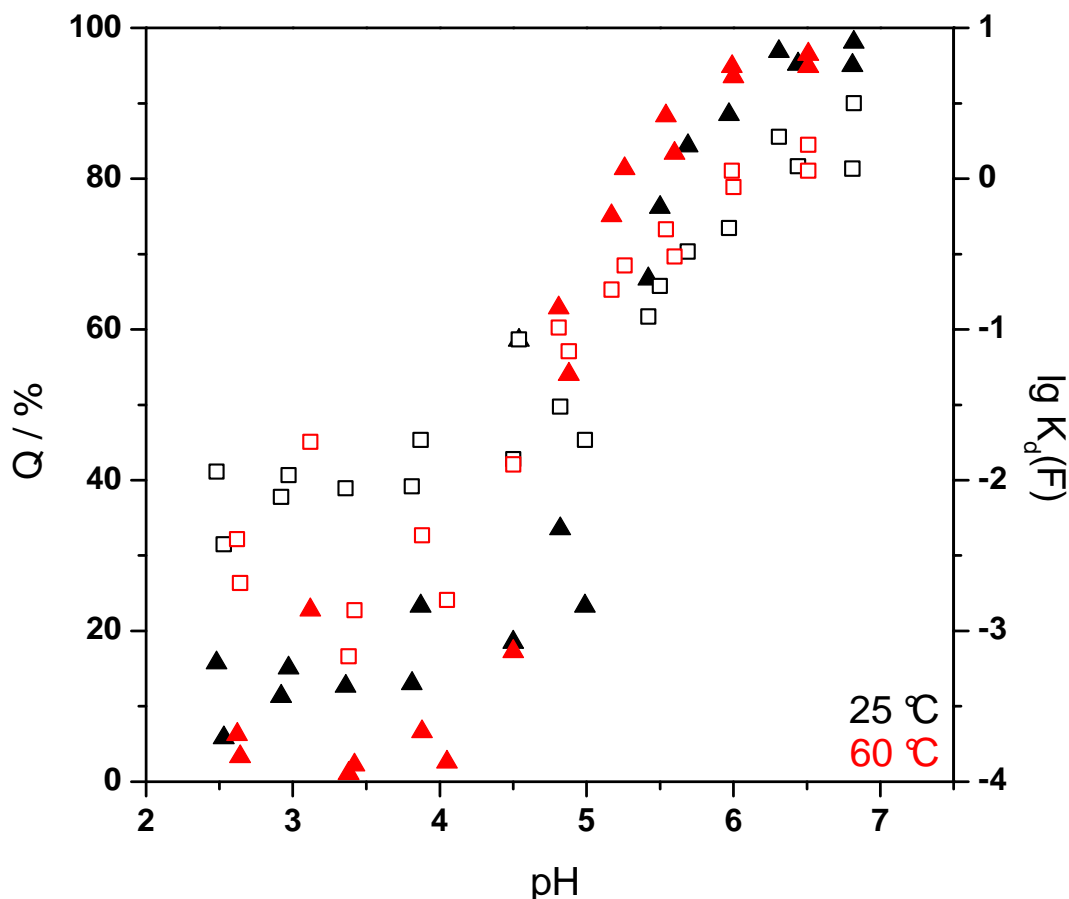


Abbildung 18: Beladung von TiO_2 mit Uran bei 25 °C und 60 °C; Q: Dreiecke, $\lg K_d(F)$: Quadrate.

Ähnlich den Versuchen mit SiO_2 und $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ sind die in diesem Versuch erhaltenen Werte für Verteilungsgrade und Gleichgewichtskonstanten stark gestreut und erschweren die Erkennung eines Trends im Zusammenhang $K_d(F) = f(\text{pH})$ erheblich. Der pH_{50} ist für beide Temperaturen nur ungenau im Bereich $\text{pH} = 4,5 \dots 5$ zu vermuten.

Der pH-abhängige Verlauf der U-Verteilung zwischen fester und flüssiger Phase ist bei 25 °C und 60 °C recht ähnlich. Entweder hat die Temperatur auf die Speziation der sorbierten U(VI)-Komplexe nur geringen Einfluss, oder es liegt an sich nur eine Art Komplexe des

UO_2^{2+} -Ions vor (ISK oder ASK). Im untersuchten pH-Bereich sollten ASK bis etwa $\text{pH} = 5,0$ kaum von Bedeutung sein, da der pH_{IEP} von Hämatit rund 8,5 beträgt (siehe Abbildung 6) und damit die Oberflächenladung des Hämatits im gesamten pH-Bereich von 2,5 bis 7,0 positiv ist. Die Sorption von U(VI) an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sollte daher von ISK dominiert sein. Carbonatkomplexe entstehen erst oberhalb $\text{pH} = 5$ in nennenswertem Umfang (siehe Abbildung 3), sie sollten im beschriebenen Versuch das Verteilungsgleichgewicht nur gering beeinflusst haben. Eine frühere Studie stellte bei 25 °C und $\text{pH} = 6,71$ ein Maximum fest [2], wobei der Verteilungsgrad mit steigendem pH-Wert vor Erreichen dieses Maximums steil anwuchs und bei weiterer pH-Erhöhung wieder stark abfiel.

4.1.6. Vergleichende Betrachtung der untersuchten Oxide

Alle fünf Oxide konnten in den durchgeführten Versuchen die zugegebene Uranmenge ab bestimmten pH-Werten sowohl bei 25 °C als auch bei 60 °C weitgehend aufnehmen. TiO_2 fällt hierbei durch eine besonders hohe Sorptionsleistung auf, schon bei $\text{pH} < 3$ sorbierte es das zugegebene Uran zu $> 95\%$, obwohl im sauren Milieu die hydroxylierte Oberfläche des TiO_2 nahezu völlig protoniert sein sollte und die Konkurrenz für die UO_2^{2+} durch die H^+ stark ist (bei $\text{pH} = 3,0$ ist $c(\text{H}^+)$ 50 mal so groß wie $c_0(\text{UO}_2^{2+})$). TiO_2 besitzt genug OH-Gruppen an der Oberfläche, um trotz hoher H^+ -Konzentration die zugegebene U-Stoffmenge von $0,04\text{ }\mu\text{mol}$ fast völlig zu sorbieren. Bei 60 °C ist die Aufnahme sogar noch vollständiger als bei 25 °C . Bei SiO_2 ist das Verhältnis zwischen beiden Temperaturen umgekehrt. Während oberhalb $\text{pH} \approx 5,5$ vergleichbare Q und $K_d(\text{F})$ wie beim analogen TiO_2 -Versuch ermittelt wurden, liegen die $K_d(\text{F})$ im gleichen pH-Bereich bei 60 °C bis zu eine Größenordnung niedriger. Auch liegt der pH_{50} bei SiO_2 für beide Temperaturen viel näher am Neutralpunkt als bei TiO_2 . Da SiO_2 im gesamten hier betrachteten pH-Bereich eine negative Oberflächenladung aufweist ($\text{pH}_{\text{IEP}} = 2,2$ bei 25 °C , siehe auch Tabelle 3), sollte es die in der Flüssigphase vorherrschenden positiven Hydrolysespezies des UO_2^{2+} -Ions eigentlich gut sorbieren können. Außerdem hat das eingesetzte SiO_2 eine größere spezifische Oberfläche als das TiO_2 (siehe Tabelle 3) Die gegenüber TiO_2 deutlich schlechtere Sorption an SiO_2 könnte auf Alterungseffekte zurückgehen: Die Stammsuspension des SiO_2 entmischte sich während der Probenzusammenstellung immer sehr schnell, musste daher fast ununterbrochen geschüttelt werden, viel stärker als die anderen Suspensionen. Im recht langsam laufenden Überkopfschüttler ($\approx 10\text{ min}^{-1}$) kann es daher zur Aggregation der kleinen SiO_2 -Partikel gekommen sein, wodurch ihre zu Beginn große spezifische Oberfläche und damit ihre Reaktivität stark abnahm.

Bei den Oxiden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lassen sich größere Gemeinsamkeiten feststellen: Der pH_{50} liegt etwa bei 5,0 und scheint nur beim Aluminiumoxid eine größere Abhängigkeit von der Temperatur zu haben. Er ist allerdings nur begrenzt aussagekräftig, da er die Abhängigkeit der Sorptionsfähigkeit eines Feststoffes von der spezifischen Oberfläche unberücksichtigt lässt: Ein Stoff, der zwar aufgrund seiner Zusammensetzung ein gutes Sorptionsvermögen besitzt, aber eine geringe spezifische Oberfläche hat, wird erst bei weitreichender Deprotonierung der oberflächengebundenen OH-Gruppen größeren Anteile des Sorptivs (hier die hydrolysierten U(VI)) an seiner Oberfläche binden können und daher einen hohen pH_{50} besitzen. Die für diese Arbeit untersuchten Oxide weisen spezifische

Oberflächen von 37 m²/g (γ -Al₂O₃) bis 505 m²/g (SiO₂) auf, sodass der pH₅₀ hier nur eine Orientierung geben kann. Am geeignetsten ist er zum Vergleich von verschiedenen Oxiden mit gleicher oder ähnlicher spezifischer Oberfläche.

γ -Al(OH)₃ fällt durch seine gegenüber den anderen Oxiden geringere Sorptionsneigung auf, die Gleichgewichtskonstanten liegen durchweg unter 1 L/m², die pH-Abhängigkeit der Beladung verläuft aber tendenziell ähnlich wie bei γ -Al₂O₃ und α -Fe₂O₃. γ -Al(OH)₃ zeigt von den untersuchten Feststoffen bei 25 °C wie bei 60 °C die geringste Sorptionsleistung, obwohl es schon ohne Oberflächenhydrolyse zahlreiche OH-Gruppen in Form von OH⁻-Ionen im Kristallgitter besitzt. Diese sind aber offenbar weniger reaktiv als OH-Gruppen, die an Metallatome gebunden sind (mögliche Erklärung siehe 4.2.4.).

4.2. Schwingungsspektroskopische Experimente

Sämtliche Versuche wurden mit einem Flussrate von 0,1 mL/min und wie in 3.4.2. beschrieben durchgeführt. Weitere Parameter sind in 3.4.1. aufgelistet. Für jedes Metalloxid wurden Messungen bei 25 °C, 40 °C und 60 °C vorgenommen. In den folgenden Darstellungen der IR-Spektren wird ausschließlich der Wellenzahlbereich von 1600 cm⁻¹ bis 800 cm⁻¹ gezeigt, in dem sich die für die Auswertung relevanten Banden befinden. Er enthält drei für die Auswertung wichtige Hauptregionen:

Tabelle 4: Wellenzahlbereiche für die Auswertung der IR-Spektren

v/cm ⁻¹	Bandenquelle
950...850	sorbierte Komplexe von U(VI)
1100...1000	Veränderungen der Oxidoberfläche infolge der Sorptionsprozesse
1600...1300	H ₂ O, OH ⁻ oder CO ₃ ²⁻ in der Koordinationssphäre der sorbierten U(VI)-Komplexe

4.2.1. Titandioxid (Anatas)

Für TiO₂ wurden alle Messungen bei pH = 5,0 analog zu [22] durchgeführt. Die Spektren in Abbildung 19 wurden nach 180 min Sorption erhalten:

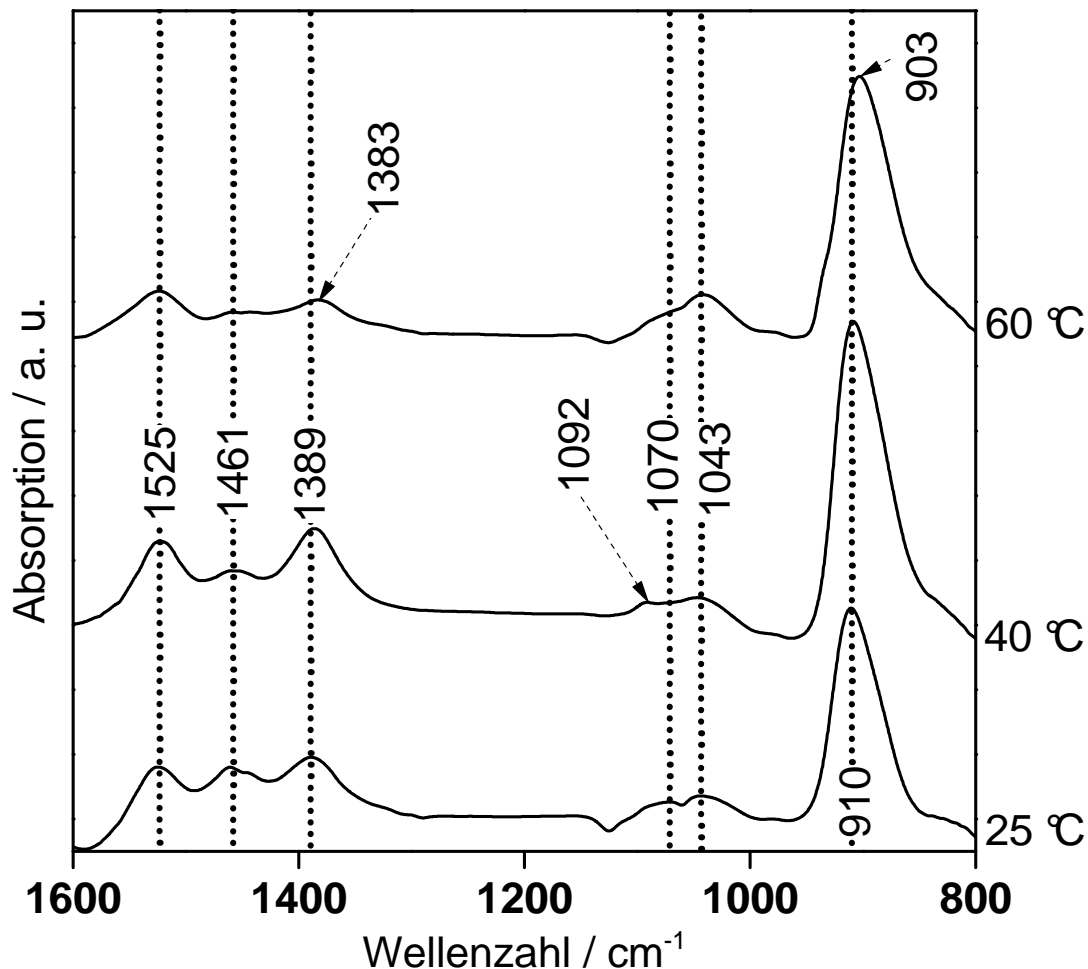


Abbildung 19: IR-Spektren der Sorption von UO_2^{2+} an TiO_2 nach 180 min ($\text{pH} = 5,0$; $0,1 \text{ mol/L NaCl}$).

Die Bande, die die $\nu_3(\text{UO}_2)$ Mode der sorbierten Uranyl-Spezies repräsentiert, wird im Spektralbereich zwischen 903 cm^{-1} und 910 cm^{-1} beobachtet. Die Intensitäten sind bei allen gemessenen Temperaturen vergleichbar, wobei bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ eine leicht erhöhte Intensität beobachtet wird. Die schwachen Banden im Bereich um 1050 cm^{-1} lassen sich Oberflächenmoden des TiO_2 zuordnen, die durch die Sorption induziert werden. Weiterhin treten deutliche Banden bei Wellenzahlen $> 1300 \text{ cm}^{-1}$ auf, welche sorbierten UO_2^{2+} - und Carbonat-Komplexen zuzuschreiben sind [25]. Dabei repräsentieren die Banden bei 1525 cm^{-1} und um 1385 cm^{-1} die antisymmetrische $\nu_{3,\text{as}}(\text{CO}_3)$ - bzw. symmetrische $\nu_{3,\text{s}}(\text{CO}_3)$ -Strettschwingung der sorbierten CO_3^{2-} -Ionen. Als Quelle dieser Ionen ist atmosphärisch gelöstes CO_2 anzunehmen.

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums der Uranylbande von 910 zu 903 cm^{-1} mit steigender Temperatur kann in Übereinstimmung mit früheren Experimenten der zunehmenden Dominanz von ISK zugeschrieben werden [25]. Die ISK sind stärker als die ASK an die funktionellen Gruppen der TiO_2 -Oberfläche gebunden und werden bei niedrigeren Wellenzahlen detektiert, da die U-O-Bindung der UO_2^{2+} -Ionen in ihnen schwächer ist.

Die Beladung des Films weist nach Betrachtung der Intensitäten der Uranylbande ein Maximum bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Dies ist in weitgehender Übereinstimmung mit der Vorläuferstudie

[22], wo ebenfalls ein Maximum gefunden wurde. Dies wurde dort aufgrund der feineren Unterteilung des zu untersuchenden Temperaturfensters bei 50 °C lokalisiert. Die Charakteristik der Spektren in anderen Frequenzbereichen steht in guter Übereinstimmung mit den hier präsentierten Ergebnissen.

Nach 30 min Spülen wurde bei 25 °C eine negative Bande um 920 cm⁻¹ beobachtet, die auf eine Desorption von ASK oder in Poren verfangenen Komplexen zurückgehen dürfte. Ihre Intensität beträgt ungefähr 1/10 der Absorptionsbande nach 180 min. Diese Bande verschob sich bei 40 °C auf 924 cm⁻¹ und teilte sich bei 60 °C in zwei Banden bei 921 cm⁻¹ und 939 cm⁻¹ auf. Offenbar fiel während des Versuches Uranylhydroxid aus und wurde neben anderen Komplexen vom Film fortgespült. Bei diesen sollte es sich aufgrund der (verglichen mit den ISK) geringen Blauverschiebung gegenüber dem freien Uranyl-Ion (würde bei 961 cm⁻¹ detektiert [22]) um ASK handeln.

Die Variation der Oberflächenbeladung kann durch zwei Effekte erklärt werden, die die Sorptionsprozesse unterschiedlich beeinflussen. Durch Temperaturerhöhung wird die hydroxylierte TiO₂-Oberfläche stärker deprotoniert und kann dadurch mehr ISK binden, was durch die von 25 °C bis 60 °C auftretende Verschiebung von 910 auf 903 cm⁻¹ gestützt wird. Andererseits werden bei höherer Temperatur aufgrund schnellerer Molekularbewegungen weniger Komplexe elektrostatisch oder mechanisch gebunden. Somit können im mittleren Temperaturbereich bei 40 °C am meisten Uranyl-Ionen sorbiert werden.

Die Beladung des TiO₂-Filmes mit Uranyl-Komplexen wurde durch ICP-MS quantifiziert:

Tabelle 5: Beladung von TiO₂-Filmen nach 180 min Sorption und 30 min Spülen bei pH = 5,0 und verschiedenen Temperaturen

T/°C	Transmission des trockenen Films vor dem Versuch bei 25 °C	m(TiO ₂)	m(U)/m(TiO ₂) nach Spülen	m(U)/A ₀ (TiO ₂) nach Spülen
25	17,0 % bei 600 cm ⁻¹	12,5 µg	0,106	346 µg/m ²
40	11,6 % bei 604 cm ⁻¹	12,5 µg	0,174	569 µg/m ²
60	12,9 % bei 629 cm ⁻¹	12,5 µg	0,330	1083 µg/m ²

Trotz der deutlichen Unterschiede bei den Transmissionen (wobei eine geringere Transmission eine größere Filmdicke bedeutet, also mehr Sorbens) ist ein Trend erkennbar: Mit steigender Temperatur wird mehr Uran sorbiert. Ein Maximum bei 40 °C, wie von den IR-Messungen abgeleitet, wird nicht beobachtet. Somit sind die optischen Absorptionseigenschaften der einzelnen Spezies (d.h. ISK bzw. ASK) unterschiedlich. Die ISK müssen demnach einen geringeren Absorptionskoeffizienten als die ASK besitzen, da trotz deutlich zunehmender U(VI)-Beladung bei höheren Temperaturen die Absorptionsbande geringer ist.

Das Maximum der Intensitäten der Banden > 1300 cm⁻¹ bei 40 °C kann folgende Ursachen haben: Bei höheren Temperaturen kann das Wasser der Lösungen bei gleichem pH-Wert weniger CO₂ aufnehmen [7], weshalb sich in Lösungen mit zunehmender Temperatur auch

weniger Carbonatokomplexe des Uranyl-Ions bilden, die sorbieren können. Auch hier treten also zwei gegenläufige Effekte auf (Zunahme der Sorption mit steigender Temperatur, Abnahme des Carbonatanteils). Ähnlich ist die Situation für das verbliebene Wasser in der Koordinationssphäre des Uranyl-Ions, wo bei höherer Temperatur weniger H₂O-Moleküle gebunden werden sollten, da diese Bindung nur schwach ist.

Eine Ausfällung, die in [22] bei Temperaturen oberhalb 50 °C wiederholt festgestellt wurde, war hier bis auf eine Ausnahme (nach Spülen im 60 °C-Versuch) nicht zu beobachten: Weder auf dem Diamanten der ATR-Einheit, der stählernen Einfassung noch in den Vorratsgefäßen war eine Ausfällung zu erkennen. Auch die ATR-Spektren nach der Sorptionsphase zeigen keine Bande bei 936 cm⁻¹, die für den Niederschlag typisch wäre [22]. Die Ursache für diese unterschiedlichen Befunde konnte trotz gleicher Versuchsbedingungen (Arbeit in normaler Luft, T = 60 °C, pH = 5,0) bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden. Möglicherweise spielen hier Verunreinigungen von Anlagenbauteilen oder die unterschiedliche Verfahrensweise bei der Einstellung des pH der Lösungen eine Rolle: Meusel stellte bei Raumtemperatur auf einen mittels empirisch hergeleiteter Formel bestimmten Wert ein [22], um beim Erwärmen der Lösungen auf die Betriebstemperatur den Soll-pH-Wert zu erhalten, während in dieser Arbeit die pH-Einstellung direkt bei der gewünschten Temperatur vorgenommen wurde. Eine mögliche Erklärung für den in [22] wiederholt auftretenden Niederschlag ist, dass aus der Lösung, die bereits bei Raumtemperatur auf den endgültigen pH eingestellt wurde, sich beim Erwärmen schon Keime von schwerlöslichem Uranylhydroxid gebildet haben. Bei der Vorgehensweise zu den hier beschriebenen Experimenten wurde dagegen die saure Lösung zunächst erhitzt und dann auf pH = 5,0 eingestellt, was möglicherweise die Ausfällung verhindert hat.

4.2.2. Siliciumdioxid (Kieselgel/Silica)

Die Messungen mit SiO₂ wurden ebenfalls bei pH = 5,0 vorgenommen, um Vergleiche mit den Experimenten am TiO₂ herstellen zu können.

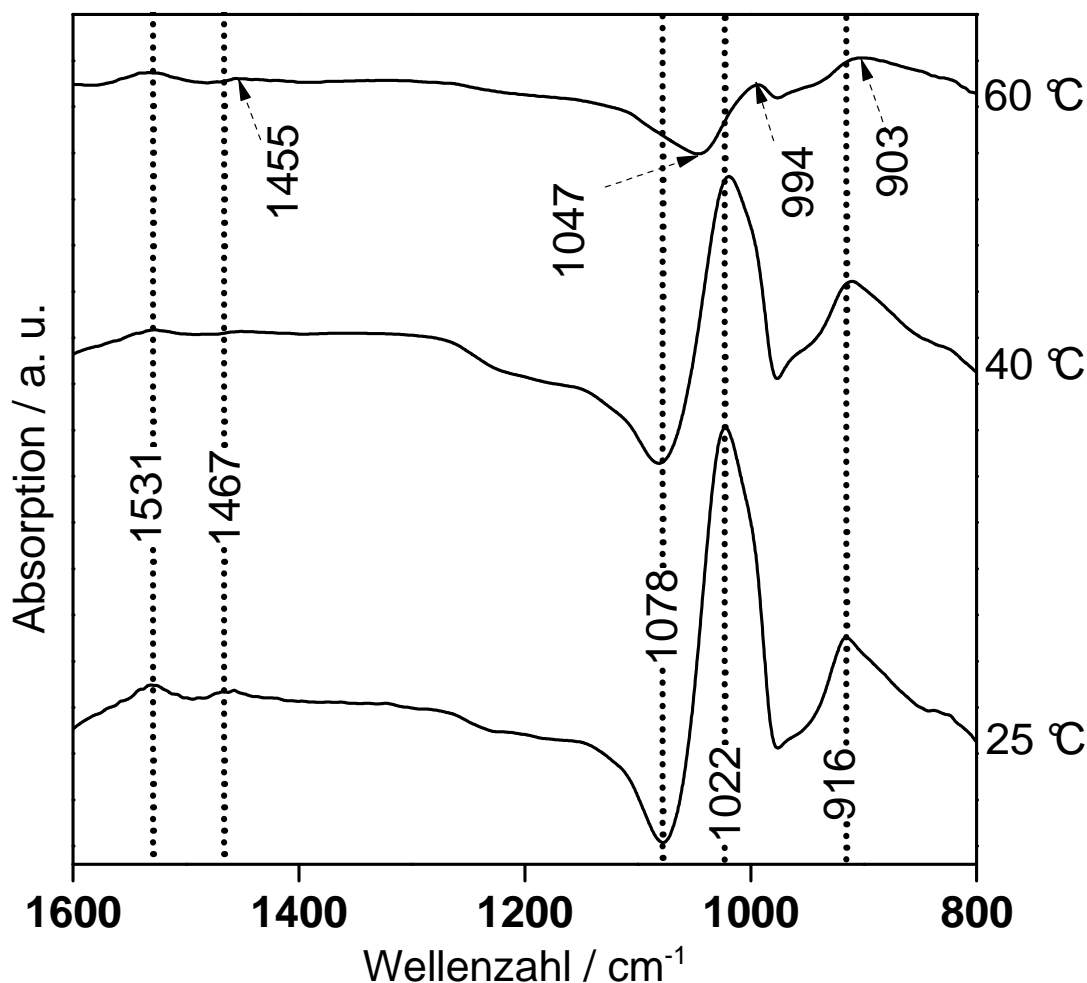


Abbildung 20: IR-Spektren der Sorption von UO_2^{2+} an SiO_2 nach 180 min ($\text{pH} = 5,0$; $0,1 \text{ mol/L NaCl}$).

Die Sorptionspektren in Abbildung 20 zeigen eine signifikante Intensitätsabnahme der Banden bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Eine Erklärung dafür ist die geringere Anzahl der Oberflächen-Hydroxylgruppen bei höherer Temperatur (siehe 2.2.), was die Beladung mit Uranyl-Komplexen erschwert. Die über das gesamte Spektrum stark verringerte Intensität bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ deutet aber auch auf eine geringe Stabilität des vor dem Durchflussexperiment aufgebrachtene SiO_2 -Filmes hin. Dies kann an Hand des Spektralbereichs um 1080 cm^{-1} ($60 \text{ }^\circ\text{C}$: 1047 cm^{-1}) abgeleitet werden: In allen Spektren erscheint übereinstimmend eine stark negative Bande. In diesem Wellenzahlbereich tritt auch in den beim Auftragen des SiO_2 -Films gemessenen Transmissionsspektren eine kräftige Transmissionsverringerng auf. Die negative Bande in den Spektren von Abbildung 20 zeigt also offenbar einen Abtrag von SiO_2 während des Durchflussexperiments. Dieser war durch Betrachtung des Filmes vor und nach dem Experiment problemlos mit bloßem Auge zu erkennen, was die spektralen Befunde erklärt.

Weiterhin kann eine unvollständige Behandlung der Partikelaggregate mittels Ultraschall vor der Filmpräparation die Ursache darstellen. Dies würde die Reaktivität des SiO_2 und damit dessen Sorptionsfähigkeit verringern, worauf die trotz höherer aufgetragener SiO_2 -Masse hohe Transmission hindeutet (siehe Tabelle 6). Die Intensitätsverringerng und die Rotverschiebung mit steigender Temperatur lässt sich im Moment nicht schlüssig erklären, möglicherweise altert der Film während des Versuches, besonders bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$, und bildet dabei größere SiO_2 -Einheiten. Schon bei den Versuchsvorbereitungen entmischte sich die SiO_2 -

Suspension bereits nach etwa einminütigem Stillstand, musste also ständig geschüttelt werden.

Die Uranyl-Bande bei 916 cm^{-1} (25 °C) bzw. 903 cm^{-1} (60 °C) zeigt eine ähnliche Verschiebung wie bei den analogen TiO_2 -Versuchen. Die Rotverschiebung bei Temperaturerhöhung lässt wiederum auf einen steigenden Anteil von ISK im Sorbat schließen. Neben der Uranyl-Bande tritt eine starke Bande um 1020 cm^{-1} auf, die mit Erhöhung der Temperatur deutlich schwächer wird. Sie dürfte, ähnlich den TiO_2 -Versuchen, auf strukturelle Veränderungen der Oberfläche während der Sorptionsphase zurückgehen.

Nach dem Spülen war bei 25 °C und 40 °C eine negative Bande bei 920 cm^{-1} zu sehen, deren Intensität rund $1/4$ der Sorptionsbande nach 180 min betrug. Im 60 °C -Versuch war diese allerdings verschwunden. Ähnlich wie bei TiO_2 werden hier wohl ASK vom Film desorbiert. Das Fehlen der negativen Bande bei 60 °C ist ein weiteres Indiz für einen geringen ASK-Anteil im Sorbat bei hoher Temperatur.

Die mittels ICP-MS bestimmte Beladung des SiO_2 -Filmes ergab Folgendes:

Tabelle 6: Beladung von SiO_2 -Filmen nach 180 min Sorption und 30 min Spülen bei $\text{pH} = 5,0$ und verschiedenen Temperaturen

$T/\text{°C}$	Transmission des trockenen Films vor dem Versuch bei 25 °C	$m(\text{SiO}_2)$	$m(\text{U})/m(\text{SiO}_2)$ nach Spülen ⁴	$m(\text{U})/A_0(\text{SiO}_2)$ nach Spülen ⁴
25	34,9 % bei 1080 cm^{-1}	18,0 μg	0,025	50 $\mu\text{g}/\text{m}^2$
40	45,5 % bei 1082 cm^{-1}	18,0 μg	0,045	88 $\mu\text{g}/\text{m}^2$
60	75,8 % bei 1070 cm^{-1}	31,3 μg	0,025	49 $\mu\text{g}/\text{m}^2$

Die Beladung des SiO_2 -Films nimmt von 25 °C nach 40 °C zu, ob sie bei 60 °C noch weiter steigt, ist schwer zu sagen, da der Film während des Versuchs vom Diamanten gewaschen wurde und nach Versuchsende nur noch einige Rückstände zu sehen waren, nachdem er den Diamanten zu Beginn noch mehrheitlich bedeckt hatte. Dieser Vorgang trat bei 60 °C wesentlich stärker auf als bei den niedrigeren Temperaturen.

Oberhalb 1300 cm^{-1} werden nahezu keine Banden in den Spektren beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass im Sorbat kaum Beiträge von carbonathaltigen Komplexen vorliegen. Eine Anlagerung als ASK solcher negativ geladener Komplexe (z.B. $[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3]^-$) dürfte bei dem niedrigen $\text{pH}_{\text{IEP}}(\text{SiO}_2) = 2,2$ auch nur schwer möglich sein. Durch diese negative Ladung kommen prinzipiell nur positiv geladene Hydrolysespezies als ASK in Frage, welche laut Berechnung (siehe Abbildung 3) bei $\text{pH} = 5,0$ zwar reichlich vorhanden sind, aber

⁴ Durch den starken Filmabtrag wurde auch schon beladenes SiO_2 fortgespült. Da die nach dem Spülen gemessene Uranmasse auf die zu Beginn vorhandene SiO_2 -Masse bezogen wurde, kann das tatsächliche U/SiO_2 -Verhältnis deutlich höher sein als angegeben.

offenbar nur schwach an das SiO_2 binden und daher bei höheren Temperaturen kaum noch sorbieren.

4.2.3. γ -Aluminiumoxid

Aluminiumoxid wurde bei Raumtemperatur bereits in einer Vorgängerstudie ([23]) eingehend untersucht. Weil diese Untersuchungen überwiegend bei $\text{pH} = 6,0$ erfolgten, wurde der pH für die Betrachtung von höheren Temperaturen in der vorliegenden Arbeit beibehalten.

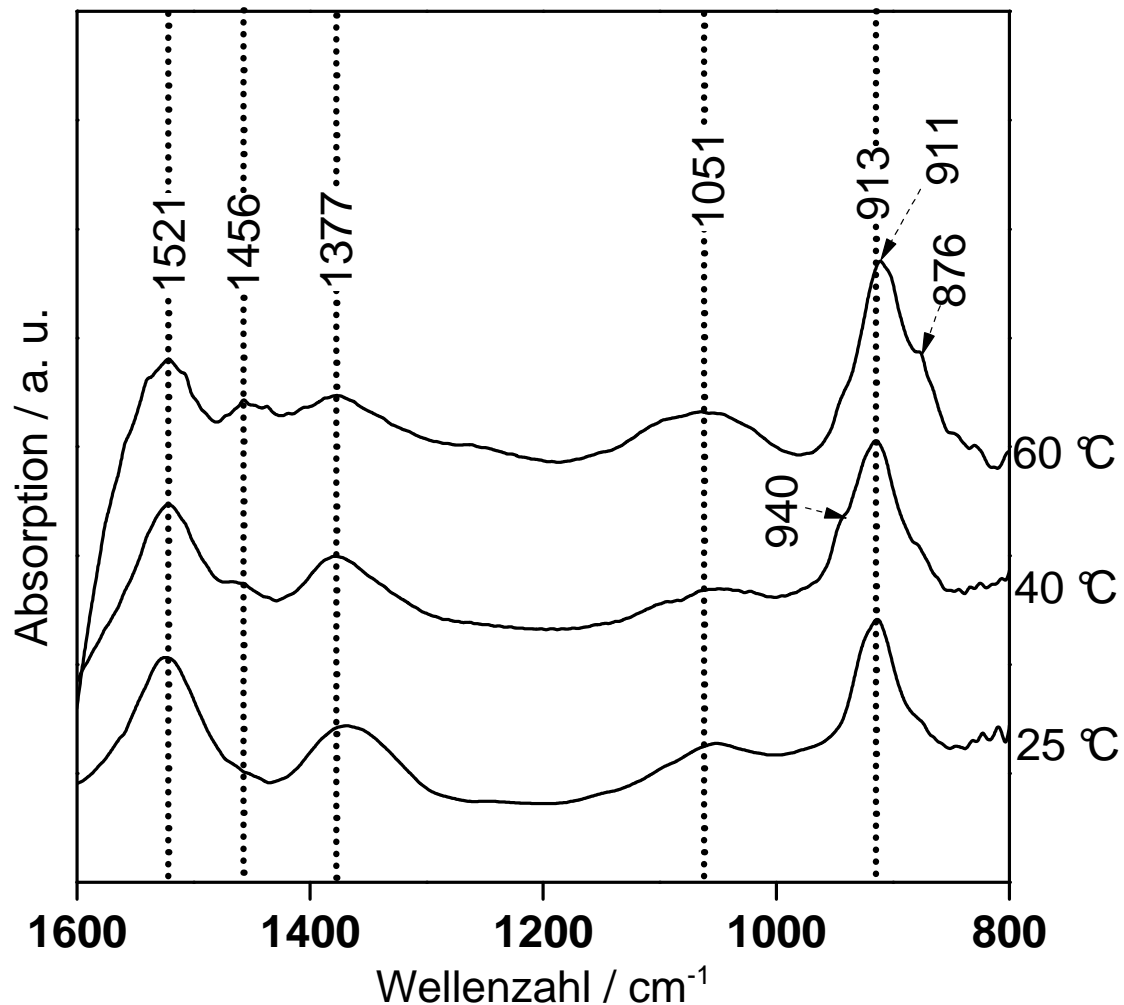


Abbildung 21: IR-Spektren der Sorption von UO_2^{2+} an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach 180 min ($\text{pH} = 6,0$; $0,1 \text{ mol/L NaCl}$).

Die in Abbildung 21 dargestellten Spektren zeigen eine zunehmende Intensität der Bande um 913 cm^{-1} . Anders als bei TiO_2 und SiO_2 tritt aber keine signifikante Rotverschiebung mit steigender Temperatur auf. Dafür lässt sich eine merkliche Intensitätserhöhung dieses Signals feststellen. Außerdem erscheint in der Uranyl-Bande bei 40 °C und 60 °C eine „Schulter“ bei rund 940 cm^{-1} . Auf Grund früherer Untersuchungen kann diese Bande einer Oberflächenausfällung von Uranylhydroxospezies zugeordnet werden [23]. Ein gelblicher Niederschlag auf dem Aluminiumoxidfilm war nach dem Versuch jedoch nicht zu erkennen. Die bei 40 °C und 60 °C detektierte „Schulter“ bei 876 cm^{-1} deutet auf die Spezies $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ hin, die bei dieser Frequenz beobachtet wird (siehe 2.3.2. sowie [22],[23]). Das Vorliegen dieser Spezies als ASK ist aber unsicher und somit noch zu verifizieren, da die thermodynamischen Modellierungen bei $\text{pH} = 6,0$ keinen nennenswerten Anteil von

$[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ voraussagen. Nach der halbstündigen Spülphase wurde eine negative Bande bei 926 cm^{-1} (25 °C), 923 cm^{-1} (40 °C) bzw. 920 cm^{-1} (60 °C) festgestellt, die bei 40 °C die größte Intensität hatte (etwa $1/3$ der Sorptionsbande nach 180 min). Hier wurden größere Anteile der sorbierten U(VI)-Komplexe wieder vom Film heruntergewaschen, was für die Anwesenheit von ASK nach der Sorption spricht.

Weiterhin treten bei allen Temperaturen zwei starke Banden um 1370 cm^{-1} und 1520 cm^{-1} auf, welche auf einen hohen Carbonatanteil in den sorbierten Uranyl-Komplexen hindeuten. Die Intensität der beiden sinkt aber mit steigender Temperatur ab, Ursache dürfte auch hier die sinkende Löslichkeit von Kohlendioxid im Lösungswasser sein, wodurch sich weniger Carbonatkomplexe wie $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ und $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$ bilden können. Dies steht auch in Einklang mit den thermodynamischen Berechnungen der UO_2^{2+} -Speziation (siehe Abbildung 3), welche eine Verringerung des Anteils carbonathaltiger Komplexe bei höheren Temperaturen vorhersagen. Demgegenüber nimmt die relative Intensität der Bande um 1460 cm^{-1} mit der Temperatur erheblich zu. Da diese Bande mit der Präsenz von monomeren U(VI)-Hydrolysespezies korreliert [22], eine eindeutige Zuordnung zu bestimmten Schwingungsmoden jedoch noch nicht möglich ist, repräsentiert sie möglicherweise an UO_2^{2+} koordinierte OH^- -Ionen, deren Anzahl in den Komplexen bei sinkendem Carbonatanteil steigen sollte.

Die Ergebnisse der ICP-MS-Analyse der beladenen Filme sind in Tabelle 6 dargestellt:

Tabelle 7: Beladung von Al_2O_3 -Filmen nach 180 min Sorption und 30 min Spülen bei $\text{pH} = 6,0$ und verschiedenen Temperaturen

$T/\text{°C}$	Transmission des trockenen Films vor dem Versuch bei 25 °C	$m(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$m(\text{U})/m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ nach Spülen	$m(\text{U})/A_O(\text{Al}_2\text{O}_3)$ nach Spülen
25	7,0 % bei 725 cm^{-1}	12,5 μg	0,033	880 $\mu\text{g}/\text{m}^2$
40	11,0 % bei 725 cm^{-1}	12,5 μg	0,046	1230 $\mu\text{g}/\text{m}^2$
60	4,0 % bei 725 cm^{-1}	12,5 μg	0,046	1248 $\mu\text{g}/\text{m}^2$

Die Beladung des Films nimmt auch hier, ähnlich den TiO_2 -Versuchen, mit steigender Temperatur zu, von 40 °C auf 60 °C allerdings nur schwach. Auf die reaktive Oberfläche bezogen, ist die Beladung mit UO_2^{2+} -Komplexen sogar deutlich höher als beim TiO_2 . Da der pH_{IEP} des Al_2O_3 bei 25 °C bei etwa 9,0 liegt, ist die Oberfläche bei $\text{pH} = 6,0$ deutlich positiv geladen und bietet gute Bedingungen für die elektrostatische Anlagerung negativ geladener Komplexe. Vor allem Carbonatkomplexe fallen hierunter, aber auch der oben erwähnte Hydrolysekomplex $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$.

4.2.4. γ -Aluminiumhydroxid (Gibbsit)

Gibbsit wurde wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ schon in der Vergangenheit mittels ATR FT-IR bei Raumtemperatur untersucht [13]. Die durchgeführten Versuche liefen alle bei $\text{pH} = 6,0$ ab, was für diese Arbeit beibehalten wurde. Ebenfalls wurde die Herstellung der Gibbsit-

Suspension für den Film von Gückel et al. übernommen (statt MQ eine 1:1-Mischung aus MQ und CH₃OH).

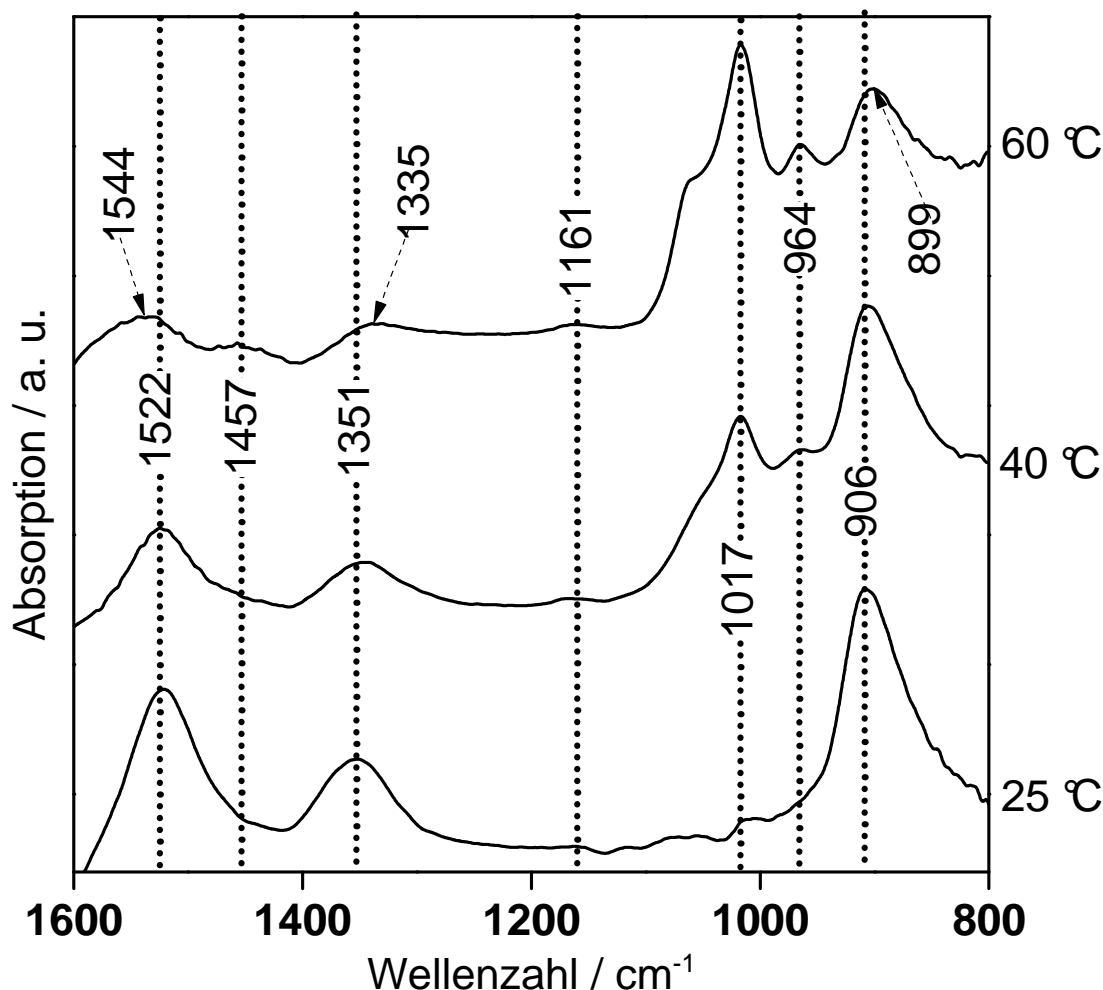


Abbildung 22: IR-Spektren der Sorption v. UO_2^{2+} an $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ nach 180 min (pH = 6,0; 0,1 mol/L NaCl).

Auffällig ist zuerst die starke Verschiebung der Grundlinie im ν -Bereich kleiner 1060 cm^{-1} zu höheren Extinktionen hin. Von dieser Grundlinie ausgehend, nimmt die Intensität der Uranyl-Bande mit steigender Temperatur stark ab und es kommt zu einer Rotverschiebung von 906 cm^{-1} zu 899 cm^{-1} . Den Spektren folgend geht die Sorptionsleistung des Gibbsits bei gleichbleibendem pH-Wert mit steigender Temperatur erheblich zurück, außerdem wird sie dann immer mehr von ISK dominiert. Gückel et al. zeigten, dass bei 25 °C monomere Hydroxo- und dimere Uranylcarbonato-Komplexe an der Oberfläche vorliegen [13]. Als Vergleichskomplex ist bei Gückel et al. $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ angeführt, dessen $\nu_3(\text{UO}_2)$ -Mode bei 893 cm^{-1} detektiert wird [13],[24]. Somit kann die Rotverschiebung der $\nu_3(\text{UO}_2)$ -Mode mit zunehmender Temperatur als Zunahme von carbonathaltigen Oberflächenspezies interpretiert werden. Während des Spülens war bei 25 °C und 40 °C noch eine negative Bande bei 922 cm^{-1} zu erkennen, die allerdings verglichen mit der Sorptionsbande nach 180 min nur schwach war und bei 60 °C nicht mehr auftauchte. Dies ist ein weiteres Zeichen für die mit bei Temperaturerhöhung zunehmende Dominanz von ISK.

Dagegen spricht jedoch die Beobachtung, dass im 60 °C -Spektrum nahezu keine Carbonatbanden auftreten. Die Abnahme der Intensitäten dieser beiden Banden mit steigender

Temperatur zeigt wohl auch hier einen absinkenden Carbonatanteil im Sorbat an. Die ebenfalls bis 60 °C stärker werdende Bande bei 1017 cm⁻¹ geht vermutlich auf die Veränderungen der Al(OH)₃-Oberfläche zurück, die sich während des Sorptionsprozesses abspielen.

Die ICP-MS-Analyse der beladenen Filme ergibt kein einheitliches Bild:

Tabelle 8: Beladung von γ -Al(OH)₃-Filmen nach 180 min Sorption und 30 min Spülen bei pH = 6,0 und verschiedenen Temperaturen

T/°C	Transmission des trockenen Films vor dem Versuch bei 25 °C	m(Al(OH) ₃)	m(U)/m(Al(OH) ₃) nach Spülen	m(U)/A _O (Al(OH) ₃) nach Spülen
25	35,5 % bei 750 cm ⁻¹	30,0 µg	0,036	216 µg/m ²
40	46,5 % bei 753 cm ⁻¹	32,5 µg	0,041	246 µg/m ²
60	31,9 % bei 747 cm ⁻¹	37,2 µg	0,026	158 µg/m ²

Die Beladung ist bei 60 °C geringer als bei niedrigeren Temperaturen, was die geringen Intensitäten der Banden im entsprechenden IR-Spektrum reflektiert. Die Zunahme des ISK-Anteils im Sorbat wird dementsprechend durch die Rotverschiebung der Uranylbande deutlich.

Die flächenbezogene Beladung des Gibbsite ist im Vergleich zu γ -Al₂O₃ überraschend niedrig. Sie war vor den Versuchen, da Gibbsite als Hydroxid bereits ohne Oberflächenhydrolyse viele oberflächliche Hydroxylgruppen besitzt, wesentlich höher eingeschätzt worden. Womöglich findet bei 60 °C eine Art Kalzinierung des Gibbsite statt, wobei benachbarte OH-Gruppen unter Abspaltung eines H₂O-Moleküls aneinander kondensieren (siehe 2.2.), was ein Grund für die niedrige Beladung bei 60 °C sein kann. Die insgesamt niedrige Sorption von UO₂²⁺ durch Gibbsite ist wohl auf eine (verglichen mit Al₂O₃) geringere Polarität und damit weniger negative Partialladung an den oberflächlichen OH-Gruppen, die bei pH = 6,0 ohnehin nur zu einem kleinen Teil deprotoniert sind, zurückzuführen. Weitgehend isolierte OH⁻ sind schwerer zu deprotonieren als an Al³⁺ gebundene Hydroxylgruppen, wo die Polarität der O-H-Bindung durch den Elektronenzug der hochgeladenen Al³⁺ stärker ist als im freien OH⁻. Dies erklärt auch den höheren pH_{IEP} von Al₂O₃.

4.2.5. α -Eisen(III)-oxid (Hämatit)

Um die Ergebnisse besser mit SiO₂ und TiO₂ vergleichen zu können, wurden die Durchflussexperimente mit Hämatit ebenfalls bei pH = 5,0 ausgeführt.

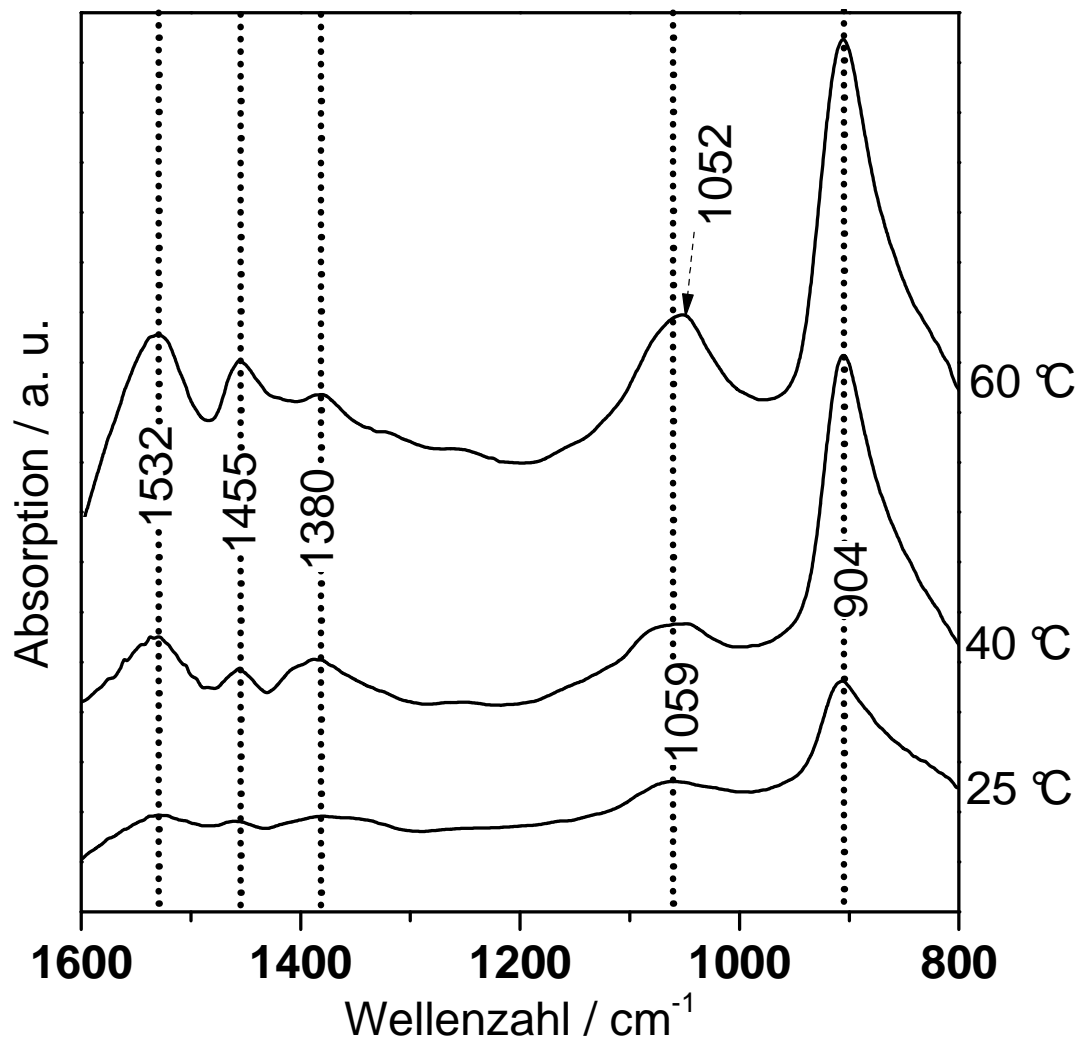


Abbildung 23: IR-Spektren der Sorption von UO_2^{2+} an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nach 180 min ($\text{pH} = 5,0$; $0,1 \text{ mol/L NaCl}$).

Temperaturunabhängig erscheint eine einzelne, starke UO_2^{2+} -Bande bei 904 cm^{-1} , es ist keine erkennbare Rotverschiebung zu sehen. Entweder ändern sich die Anteile von ISK und ASK mit steigender Temperatur nicht, oder es dominiert nur eine einzige Oberflächenspezies. Eine Konstanz der ISK- und ASK-Anteile erscheint unwahrscheinlich, da die ASK mit steigender Temperatur immer schlechter an der Oxidoberfläche haften und ihr Anteil daher absinken sollte. Naheliegender erscheint die alleinige Anwesenheit einer Spezies an der Hämatit-Oberfläche. Zu diesem Schluss gelangte auch schon eine frühere Untersuchung [20], wo bei 25 °C und einer UO_2^{2+} -Ausgangskonzentration von 10^{-5} mol/L nur eine Spezies im pH-Bereich zwischen 4,0 und 8,2 bei 906 cm^{-1} beobachtet wurde. Diese Spezies ist aufgrund der gegenüber gelösten Hydrolysekomplexen deutlich geringeren Wellenzahl offensichtlich ein ISK. Die Wahrscheinlichkeit von großen ASK-Anteilen ist zudem auf Grund des vorherrschenden $\text{pH} = 5,0$ und des pH_{IEP} des eingesetzten Hämatits von 8,5 als gering anzusehen. Lediglich die $[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3]^-$ -Spezies scheint für die Ausbildung von ASK unter diesen Bedingungen in Frage zu kommen, sie liegt aber nur in geringen Mengen in der Lösung vor.

Nach der Spülphase konnte eine negative Bande bei 923 cm^{-1} (25 °C) 921 cm^{-1} (40 °C) bzw. 925 cm^{-1} (60 °C) detektiert werden, deren Intensität mit steigender Temperatur größer wurde,

aber viel geringer blieb als die der Sorptionsbande nach 180 min. Dies kann ein Hinweis auf die Anwesenheit von ASK im Sorbat sein, wenn auch nur in gegenüber den ISK geringer Menge.

Insgesamt zeigen die IR-Spektren eine deutliche Zunahme der Sorption mit steigender Temperatur. Interessanterweise erhöht sich parallel dazu, abweichend von den anderen untersuchten Metalloxiden, auch die Intensität der Banden von 1380 - 1520 cm^{-1} . Der sorbierte Komplex enthält danach CO_3^{2-} und weist auch eine hohe Temperaturstabilität auf. Der durch die Bande bei 1380 cm^{-1} angedeutete CO_3^{2-} -Gehalt des sorbierten Komplexes scheint ähnlich den TiO_2 -Versuchen ein Maximum bei etwa 40 °C zu erreichen. Die Änderung des Anteils der CO_3^{2-} in der Koordinationssphäre des Urans ändert offenbar die Wellenzahl, bei welcher der Uranyl-Komplex detektiert wird, nur wenig, weshalb die UO_2^{2+} -Bande im 60 °C-Spektrum gegenüber den niedrigeren Temperaturen nicht merklich verschoben ist, während beim gleichen Spektrum die Bande bei 1380 cm^{-1} gegenüber 40 °C zurückgeht. Die Bande um 1050 cm^{-1} geht vermutlich auf die Änderung der Oberflächenstruktur des Hämatits durch den Sorptionsprozess zurück, ähnlich wie bei den anderen untersuchten Oxiden.

Eine Zunahme der UO_2^{2+} -Sorption mit steigender Temperatur zeigen auch die ICP-MS-Analysen der Hämatit-Filme:

Tabelle 9: Beladung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Filmen nach 180 min Sorption und 30 min Spülen bei pH = 6,0 und verschiedenen Temperaturen

T/°C	Transmission des trockenen Films vor dem Versuch bei 25 °C	m(Al_2O_3)	m(U)/m(Fe_2O_3) nach Spülen	m(U)/A _O (Fe_2O_3) nach Spülen
25	37,7 % bei 587 cm^{-1}	12,5 μg	0,013	327 $\mu\text{g}/\text{m}^2$
40	22,1 % bei 591 cm^{-1}	12,5 μg	0,028	677 $\mu\text{g}/\text{m}^2$
60	19,7 % bei 592 cm^{-1}	12,5 μg	0,038	921 $\mu\text{g}/\text{m}^2$

Bei Hämatit ist scheinbar die bei T-Anstieg zunehmende Dissoziation der oberflächlichen OH-Gruppen der dominierende sorptionsbeeinflussende Faktor. Die Sorption von Uranyl-Komplexen nimmt von 25 °C bis 60 °C zu. Insgesamt sind die für Hämatit bei pH = 5,0 gefundenen flächenspezifischen Beladungen mit UO_2^{2+} den bei TiO_2 gefundenen Werten vergleichbar.

4.2.6. Vergleichende Betrachtung der untersuchten Oxide

Die untersuchten Verbindungen TiO_2 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zeigen bei der temperaturabhängigen Sorption von Uranyl-Komplexen unter den gegebenen Versuchsbedingungen zunächst tendenzielle Übereinstimmung. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer mehr oder weniger starken Abnahme des ASK-Anteils im Sorbat, sofern überhaupt ASK vorhanden sind. Dies kann in den jeweils bei 25 °C, 40 °C und 60 °C erhaltenen Spektren an der Rotverschiebung der Bande bei etwa 915-900 cm^{-1} abgelesen werden. Auf die Anwesenheit von ASK kann auch aus den negativen Banden um 920 cm^{-1} nach der

Spülphase geschlossen werden, da derartige Banden bei allen Oxiden beobachtet werden konnten, wenn auch teilweise mit starken Intensitätsunterschieden.

Daneben gibt es aber auch teilweise beträchtliche Abweichungen: Bei γ - Al_2O_3 ist die Rotverschiebung der U(VI)-Bande sehr schwach und bei α - Fe_2O_3 überhaupt nicht zu sehen. Bei Al_2O_3 ist dafür möglicherweise ein hoher ASK-Anteil verantwortlich. Dafür spricht, dass die Bande bei 913 cm^{-1} liegt, bei einem ISK sollte die Schwächung der U-O-Bindung des komplexierten UO_2^{2+} -Ions wesentlich stärker ausgeprägt sein und üblicherweise zu einer stärkeren Rotverschiebung bis etwa 900 cm^{-1} führen. Allerdings wurde bei der Untersuchung von Gibbsit durch Gückel et al. eine Bande bei 913 cm^{-1} als Signal eines ISK identifiziert [13]. Die 913 cm^{-1} -Bande bei γ - Al_2O_3 könnte daher ebenfalls einen ISK repräsentieren. Im Falle von α - Fe_2O_3 ist das fast alleinige Vorliegen von ISK anzunehmen, wofür die Wellenzahl der U(VI)-Bande von 904 cm^{-1} , deren ausbleibende Rotverschiebung bei Temperaturerhöhung und die Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen sprechen [20]. Die Zuordnung von bestimmten Wellenzahlen zu ISK oder ASK ist allerdings problematisch, da die Schwächung der U-O-Bindung des UO_2^{2+} -Ions durch die Sorption abhängig vom betrachteten Metalloxid differieren kann: Je nach beteiligtem Metallatom weist die Metall-Sauerstoff-Bindung eine unterschiedlich ausgeprägte Polarität auf, sodass auch die oberflächengebundenen deprotonierten OH-Gruppen verschieden starke Elektronenpaarendonatoren darstellen.

Ebenfalls deutliche Unterschiede sind bei der flächenspezifischen Beladung der einzelnen Oxide zu verzeichnen. Bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{pH} = 6,0$ ist die Beladung von γ - Al_2O_3 pro Quadratmeter Oxid um fast eine Größenordnung höher als die des unter den gleichen Bedingungen untersuchten Gibbsits (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$). Die geringste Tendenz, UO_2^{2+} an der Oberfläche zu sorbieren, zeigte SiO_2 , obwohl es mit einem pH_{IEP} von 2,2 (bei $25\text{ }^\circ\text{C}$) beim eingestellten $\text{pH} = 5,0$ eine negative Oberflächenladung hat und daher für ISK (durch hohen Deprotonierungsgrad der oberflächlichen OH-Gruppen) als auch für ASK (durch die negativ geladene Oberfläche und das Überwiegen positiv geladener Hydrolysekomplexe des UO_2^{2+} -Ions) gute Voraussetzungen zur Anlagerung bieten sollte. SiO_2 fällt auch hinsichtlich der beobachteten Filmstabilität auf: Bei keinem anderen der untersuchten Oxide war ein derart starker Filmabtrag während des Durchflussexperiments zu sehen. Ein möglicher Grund für die geringe Sorptionsleistung des SiO_2 ist, dass während der Versuche nur ein Teil der inneren Oberfläche einer Wechselwirkung mit hydrolysierten UO_2^{2+} zugänglich war. Gruppierungen der Form Si-O-H neigen stark zur Kondensation, wodurch sich aus den OH-Gruppen, die entstehen, wenn SiO_2 in Kontakt mit Wasser kommt, Si-O-Si-Brücken bilden, die sehr stabil und einer Koordination durch UO_2^{2+} nicht mehr zugänglich sind. Dieser Kondensationsvorgang bewirkt wohl auch die schnelle Entmischung der wässrigen SiO_2 -Suspension, wodurch sich rasch große SiO_2 -Aggregate bilden, die dann ausfallen. Die anderen Oxid-Suspensionen waren weit stabiler und entmischten sich langsamer.

4.3. Gegenüberstellung von Batch- und Schwingungsspektroskopie-Versuchen

Batch-Versuche und Schwingungsspektroskopie weisen elementare verfahrenstechnische Unterschiede auf: Im Batch-Versuch werden kinetische Effekte, welche die Sorption

beeinflussen, durch Reaktionszeiten im Bereich von Tagen weitgehend eliminiert, wodurch sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand einstellen kann. Währenddessen kann in den Durchflussexperimenten mit ATR FT-IR höchstens ein Fließgleichgewicht erreicht werden. Da während der Sorption ständig frische U(VI)-Lösung über den zunehmend beladenen Metalloxidfilm geleitet wird, gibt es einen Zeitpunkt, ab dem Sorptions- und Desorptionsrate gleich sind und sich die Beladung des Films netto nicht mehr verändert. In den dargestellten Versuchen konnte dies allerdings nicht beobachtet werden, bei allen Messungen nahm die Intensität der U(VI)-Bande auch gegen Ende der Sorptionsphase noch merklich zu. Da die verschiedenen Spezies (ISK und ASK) des UO_2^{2+} -Ions potentiell verschiedene Absorptionseigenschaften haben können, kann die temperaturbedingte Zu- oder Abnahme der Sorption von U(VI) an Metalloxiden an den Spektren oft nicht eindeutig interpretiert werden, so wie beispielsweise in der TiO_2 -Versuchsreihe, wo die ICP-MS-Daten der beladenen Filme eine bei T-Anstieg zunehmende Sorption zeigen, während die IR-Spektren ein Beladungsmaximum bei 40 °C andeuten. Die ICP-MS erfasst die gelöste Uranmasse, anders als die IR-Spektroskopie, unabhängig von der Speziation der UO_2^{2+} -Ionen und ihrer Stärke der Bindung an die Oxidoberfläche.

Trotz dieser verfahrenstechnischen Unterschiede sind Parallelen zwischen Batch-Experimenten und den ATR FT-IR-Versuchen erkennbar. Bei $\text{pH} \approx 6,0$ fällt der Vergleich der Sorptionsleistung zwischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ (Gibbsit) in IR- und Batch-Versuchen ähnlich aus: Die $K_d(\text{F})$ -Werte (Batch) und die oberflächenspezifische Beladung (IR) sind bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deutlich höher, wobei die Unterschiede zum Gibbsit mit steigender Temperatur größer werden (siehe Tabelle 7, Tabelle 8, Abbildung 16, Abbildung 17). Übereinstimmungen gibt es auch bei den drei bei $\text{pH} = 5,0$ untersuchten Oxiden. In beiden Versuchsarten konnte für TiO_2 und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eine mit steigender Temperatur zunehmende Beladung der Festphase gefunden werden, während die Beladung von SiO_2 bei 40 °C ein Maximum erreichte (IR) und mit weiter steigender Temperatur sogar zurückging (IR und Batch). Die Ähnlichkeiten lassen sich sicherlich auf die Methode der U(VI)-Konzentrationsbestimmung zurückführen: Sowohl die vom Diamanten abgelösten Filme der ATR FT-IR-Versuche als auch die Zentrifugate der Batch-Versuche wurden mittels ICP-MS vermessen.

Allerdings lassen sich auch einige Unterschiede feststellen: In den Batch-Versuchen zeigt TiO_2 deutlich die stärkste Sorptionsleistung, vor allem bei höherer Temperatur. Selbst in sauren Lösungen ($\text{pH} \approx 3$) wird fast die gesamte zugegebene Uranmenge trotz der hohen H^+ -Konzentration sorbiert, während dies bei den anderen Oxiden erst im schwach sauren bis basischen Bereich ($\text{pH} > 5$) der Fall ist. In den IR-Versuchen dagegen sorbieren die Oxide TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pro Fläche ähnliche Uranmengen, während $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ und vor allem SiO_2 viel weniger aufnehmen. Hier hat SiO_2 insgesamt die geringste Sorptionsfähigkeit (in den Batch-Versuchen ist es $\gamma\text{-Al(OH)}_3$). Die Vergleichbarkeit beider Versuchsarten ist natürlich dadurch eingeschränkt, dass die IR-Versuche im Gegensatz zu den Batch-Versuchen, die für jedes Oxid den pH-Bereich von 2,5 bis 7,0 abdeckten, immer nur bei einem bestimmten pH-Wert durchgeführt wurden. Außerdem wurden in den IR-Versuchen nicht alle Oxide beim gleichen pH-Wert untersucht: TiO_2 , SiO_2 und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurden bei $\text{pH} = 5,0$ vermessen, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ dagegen in Anlehnung an frühere Studien

([13],[23]) bei pH = 6,0. Daher lassen sich die in dieser Arbeit für die einzelnen Oxide erhaltenen Daten aus den IR-Versuchen nur bedingt miteinander vergleichen: Ein höherer pH-Wert bedeutet eine höhere Löslichkeit von Kohlendioxid in der Flüssigphase und auch einen höheren Carbonatanteil. Damit können sich mehr Carbonatkomplexe des UO_2^{2+} -Ions bilden und das Verteilungsgleichgewicht für U(VI) zwischen Flüssig- und Festphase merklich Richtung Lösung verschieben, da Carbonatkomplexe durch den Chelateffekt erhöhte Stabilität und dadurch verringerte Sorptionsneigung gegenüber reinen Hydroxokomplexen aufweisen. Andererseits ist durch einen höheren pH-Wert auch eine stärkere Deprotonierung der hydroxylierten Oxidoberfläche gegeben, was sich günstig auf die Sorption auswirken sollte, da somit mehr Anlagerungsplätze vorhanden sind.

4.4. Fehlerbetrachtung

Die für die Auswertung der Batch-Versuche bestimmten Q und $K_d(\text{F})$ sowie die flächenspezifischen Beladungen der Filme in den ATR-FT-IR-Versuchen wurden wie beschrieben mittels ICP-MS ermittelt. Die mit dieser Methode ermittelte Urankonzentration $c(\text{U})$ bzw. $\beta(\text{U})$ ist mit einem Maximalfehler von 10 % behaftet. Der Konzentrationsfehler $\Delta c(\text{U})$ ist also maximal 0,1 $c(\text{U})$. Auf die einzelnen Größen hat dies folgende Auswirkungen:

- Verteilungsgrad Q:

$$Q = 1 - \frac{c(\text{U})}{c_0(\text{U})}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial c(\text{U})} = -\frac{1}{c_0(\text{U})}$$

$$\Delta Q = \Delta c \left| \frac{\partial Q}{\partial c(\text{U})} \right| = \frac{0,1 c(\text{U})}{c_0(\text{U})}.$$

Größere Fehler sind also vor allem bei geringer Sorption zu erwarten, also einer vergleichsweise hohen Restkonzentration $c(\text{U})$. Im SiO_2 -Versuch bei 25 °C ist bei einem pH von 4,66 im Gleichgewicht $c(\text{U}) = 8,78 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Bei einer Initialkonzentration $c_0(\text{U}) = 10^{-5}$ mol/L beträgt der maximale Fehler 0,0878. Q ist hier 0,122. Es ergibt sich ein maximaler Relativfehler:

$$\Delta Q/Q = 0,7196... \approx 72,0 \%$$

- flächenbezogene Gleichgewichtskonstante $K_d(\text{F})$:

$$K_d(\text{F}) = \frac{m(\text{U})/m(\text{Oxid})}{M(\text{U}) * c(\text{U}) * (A_0/m(\text{Oxid}))} = \frac{M(\text{U}) * V(\text{Probe}) * (c(\text{U}) - c_0(\text{U}))}{M(\text{U}) * m(\text{Oxid}) * c(\text{U}) * (A_0/m(\text{Oxid}))}$$

$$K_d(\text{F}) = \frac{V(\text{Probe})}{m(\text{Oxid}) * (A_0/m(\text{Oxid}))} * \left[1 - \frac{c_0(\text{U})}{c(\text{U})} \right]$$

$$\frac{\partial K_d(\text{F})}{\partial c(\text{U})} = \frac{V(\text{Probe})}{m(\text{Oxid}) * (A_0/m(\text{Oxid}))} * \frac{c_0(\text{U})}{c^2(\text{U})}$$

$$\Delta K_d(\text{F}) = \Delta c \left| \frac{\partial K_d(\text{F})}{\partial c(\text{U})} \right| = \frac{0,1 c(\text{U}) * V(\text{Probe})}{m(\text{Oxid}) * (A_0/m(\text{Oxid}))} * \frac{c_0(\text{U})}{c^2(\text{U})}.$$

Anders als beim Verteilungsgrad ist $K_d(F)$ vor allem dann größeren Fehlern unterworfen, wenn der Großteil des Urans sorbiert wurde, die verbleibende Konzentration also viel kleiner als die Ausgangskonzentration $c_0(U)$ ist. Im erwähnten SiO_2 -Versuch bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ wurde $c(U) = 1,82 \cdot 10^{-7}\text{ mol/L}$ bei $\text{pH} = 6,02$ im Gleichgewicht gemessen. Daraus ergibt sich ein maximaler Fehler $\Delta K_d(F) = 0,0272 \dots \text{ L/m}^2$. $K_d(F)$ wurde hier zu $0,818 \text{ L/m}^2$ bestimmt. Der maximale relative Fehler ist dann:

$$\Delta K_d(F)/K_d(F) \approx 0,0332 \dots \approx 3,3 \text{ \%}.$$

– flächenbezogene Beladung $m(U)/m(\text{Oxid})$ in den ATR-FT-IR-Versuchen:

$$\frac{m(U)}{A_O(\text{Oxid})} = \frac{m(U)/m(\text{Oxid})}{A_O/m(\text{Oxid})} = \frac{M(U) * V(\text{Probe}) * c(U)}{m(\text{Oxid}) * A_O/m(\text{Oxid})}$$

$$\frac{\partial(m(U)/A_O(\text{Oxid}))}{\partial c(U)} = \frac{M(U) * V(\text{Probe})}{m(\text{Oxid}) * A_O/m(\text{Oxid})}$$

$$\Delta \frac{m(U)}{A_O(\text{Oxid})} = \Delta c \left| \frac{\partial(m(U)/A_O(\text{Oxid}))}{\partial c(U)} \right| = \frac{0,1 c(U) * M(U) * V(\text{Probe})}{m(\text{Oxid}) * A_O/m(\text{Oxid})}.$$

Hier soll der $40\text{ }^\circ\text{C}$ -Versuch mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ betrachtet werden. $c(U)$ wurde zu $2,39 \cdot 10^{-7}\text{ mol/L}$ bestimmt, die ICP-MS-Proben haben ein Volumen von 10 mL . $A_O/m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ist $37\text{ m}^2/\text{g}$, der Film hatte eine Masse von $12,5\text{ }\mu\text{g}$. Der maximale Fehler ist $\Delta(m(U)/A_O(\text{Al}_2\text{O}_3)) = 123,02 \dots \mu\text{g/m}^2$. Der maximale Relativfehler beträgt:

$$\Delta(m(U)/A_O(\text{Al}_2\text{O}_3))/(m(U)/A_O(\text{Al}_2\text{O}_3)) = 0,10 = 10 \text{ \%}.$$

Dieser Fehler ist genauso groß wie der maximale relative Uran-Konzentrationsfehler in der ICP-MS-Probe. Allerdings kann der Fehler der flächenbezogenen Filmbeladung noch größer sein als hier angegeben, da beim Ablösen des Films nur Mikrogramm-Mengen in die Probe gelangten und Verluste schon kleiner Massen (nicht gelöstes Filmmaterial) das berechnete Ergebnis stark verfälschen können. Außerdem kann die Berechnung der Filmbeladung den Abtrag des Films während der dreistündigen Sorptionsphase und dem halbstündigen Spülen nicht berücksichtigen, da sich die tatsächliche Masse des reinen Oxids nach Versuchsende nicht mehr ermitteln ließ. Die berechneten flächenbezogenen Filmbeladungen beziehen sich auf die Filmmasse vor dem Versuch und sind daher nur mit Vorsicht zu betrachten.

Aus Zeitgründen konnten zahlreiche Versuchsreihen (alle Batch-Versuche, bei der ATR-FT-IR-Spektroskopie die Versuche mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nur ein einziges Mal durchgeführt werden. Die gewonnenen Ergebnisse sollten daher in weiteren Untersuchungen durch gleichartige Experimente abgesichert werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war vorrangig die schwingungsspektroskopische Betrachtung der Sorption von U(VI)-Komplexen an verschiedenen Metalloxiden bei höheren, in nuklearen Endlagern zu erwartenden Temperaturen. Dabei sollte explizit gezeigt werden, dass die in situ ATR FT-IR Spektroskopie sich für die Identifikation der Bildung und der Strukturen von U(VI)-Oberflächenkomplexen auch bei höheren Temperaturen eignet. Die betrachteten Metalloxide dienten als Modellsubstanzen für natürliche Gesteine und Minerale. Zusätzlich wurden sie Sorptionsprozess mittels Batch-Experimenten – zur Bestimmung des pH-abhängigen Gleichgewichts zwischen Festphase (Metalloxid) und Flüssigphase (wässrige Lösung) – untersucht.

In den Batch-Versuchen zeigte sich generell ein zunehmendes Uran-Sorptionsvermögen der Oxide mit steigendem pH. Die verschiedenen Festphasen zeigten aber auch Unterschiede: TiO_2 konnte die zugesetzte Uranmenge schon ab $\text{pH} \approx 3$ weitgehend sorbieren, während dies bei den anderen Oxiden (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) erst ab $\text{pH} \approx 5$ der Fall war. Die Temperaturerhöhung von $25\text{ }^\circ\text{C}$ auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ wirkte sich, von einer leichten Erhöhung des Verteilungsgrades (bei TiO_2) bis zu einer starken Absenkung (bei SiO_2), unterschiedlich aus.

Die Resultate der Schwingungsspektroskopie zeigen, dass alle Oxide im gesamten Temperaturbereich die gelösten UO_2^{2+} in Form innersphärischer (koordinativ gebundener) und außersphärischer (elektrostatisch gebundener) Komplexe sorbieren, wenn auch zu unterschiedlichen Anteilen. Beispielsweise sind bei TiO_2 nach dreistündiger Sorption vor allem bei niedrigeren Temperaturen größere Anteile außersphärischer Komplexe (ASK) zu beobachten, während bei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ die innersphärischen Komplexe (ISK) dominieren. Generell wurde eine Verringerung sowohl des ASK-Anteils im Sorbat als auch des Carbonatanteils in den sorbierten Komplexen mit steigender Temperatur gefunden.

Die erzielten Ergebnisse zeigen deutlich, dass mittels in situ ATR FT-IR Spektroskopie die Sorptionsprozesse des U(VI) auch bei höheren Temperaturen eingehend untersucht werden können. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit an Hand zahlreicher verschiedener Festphasen demonstriert. Somit stellen die Resultate eine erste Grundlage für weiterführende Forschungsarbeiten dar, die sich in Zukunft detailliert mit den hier untersuchten Sorptionssystemen bei höheren Temperaturen befassen und beispielsweise andere pH-Bereiche untersuchen werden.

6. Quellenverzeichnis

- [1] ALMAZAN-TORRES, M. G.; DROT, R.; MERCIER-BION, F.; CATALETTE, H.; DEN AUWER, C.; SIMONI, E.: Surface complexation modeling of uranium(VI) sorbed onto zirconium oxophosphate versus temperature: Thermodynamic and structural approaches. *Journal of Colloid and Interface Science* No. 323 S. 42–51, 2008
- [2] BARGAR, J.; REITMEYER, R.; LENHART, J. J.; DAVIS, J. A.: Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 16, S. 2737–2749, 2000
- [3] BAUMANN, N.; BRENDLER, V.; ARNOLD, T.; GEIPEL, G.; BERNHARD, G.: Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Journal of Colloid and Interface Science*, No. 290, S. 318–324, 2005
- [4] BAURECHT, D.; MIKENDA, W.: *Schwingungs-Spektroskopie*. Universität Wien, 2009
- [5] COMARMOND, M. J.; PAYNE, T. E.; HARRISON, J. J.; THIRUVOTH, S.; WONG, H. K.; AUGHTERSON, R. D.; LUMPKIN, G. R.; MÜLLER, K.; FOERSTENDORF, H.: Uranium Sorption on Various Forms of Titanium Dioxide - Influence of Surface Area, Surface Charge, and Impurities. Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Locked Bag 2001, Kirrawee DC (Australien), Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e. V., 2011
- [6] COTTON, S.: *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons Limited, West Sussex (England), 2006
- [7] DEJOURS, P.: Carbon dioxide in water- and air-breathers. *Respiration Physiology* No. 33, S. 121–128, 1978
- [8] DIEBOLD, U.: The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* No. 48, S. 53–229, 2003
- [9] ENDER, V.: *Grenzflächenchemie, Skript zur Vorlesung*. Hochschule Zittau/Görlitz, 2011/2012
- [10] ENDER, V.: *Wasserbehandlung, Skript zur Vorlesung*. Hochschule Zittau/Görlitz, 2010/2011
- [11] E.ON Kernkraft: Kernkraftwerk Grafenrheinfeld, Technische Daten. http://www.eon-kernkraft.com/pages/ekk_de/Standorte/Grafenrheinfeld/Daten/index.htm, abgerufen am 18.09.2012
- [12] FINCK, N.; DROT, R.; LAGARDE, G.; MERCIER-BION, E.; CATALETTE, H.; SIMONI, E.: Temperature effects on the interaction mechanisms between U(VI) and Eu(III) and ZrP₂O₇: experiment and modelling. *Radiochimica Acta* No. 96, S. 11–21, 2008
-

-
- [13] GÜCKEL, K.; ROSSBERG, A.; BRENDLER, V.; FOERSTENDORF, H.: Binary and ternary surface complexes of U(VI) on the gibbsite/water interface studied by vibrational and EXAFS spectroscopy. Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e. V., 2012
- [14] HIPPLER, S.: Reaktorchemie, Skript zur Vorlesung, gekürzte Fassung zur Prüfungsvorbereitung. Universität Hannover, Jahr unbekannt
- [15] HOLLEMAN, E. F.; WIBERG, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage. de Gruyter, Berlin, 2007
- [16] Idaho National Laboratory: Experimental Breeder Reactor-1. <http://www.inl.gov/research/experimental-breeder-reactor-1/d/experimental-breeder-reactor-1.pdf>, abgerufen am 03.10.2012
- [17] International Atomic Energy Agency: Power Reactor Information System. <http://www.iaea.org/pris>, abgerufen am 11.10.2012
- [18] KOSMULSKI, M.: pH-dependent surface charging and points of zero charge, III. Update. Journal of Colloid and Interface Science, No. 298, S. 730–741, 2006
- [19] KULIK, D.: Thermodynamic properties of surface species at the mineral–water interface under hydrothermal conditions: A Gibbs energy minimization single-site 2pKA triple-layer model of rutile in NaCl electrolyte to 250°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64, No. 18, S. 3161–3179, 2000
- [20] LEFÈVRE, G.; NOINVILLE, S.; FÉDOROFF, M. M.: Study of uranyl sorption onto hematite by in situ attenuated total reflection–infrared spectroscopy. Journal of Colloid and Interface Science, No. 296, S. 608–613, 2006
- [21] LEFÈVRE, G.; PREOČANIN, T.; LÜTZENKIRCHEN, J.: Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy applied to the Study of Mineral – Aqueous Electrolyte Solution Interfaces: A General Overview and a Case Study. Chimie ParisTech, Universität Zagreb, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 2012
- [22] MEUSEL, T.: Schwingungsspektroskopische Untersuchung der Speziation von U(VI) in Lösungen und an der Oberfläche von Titandioxid bei hohen Temperaturen. Technische Universität Dresden, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e. V., Masterarbeit, 2011
- [23] MÜLLER, K.: The sorption of uranium(VI) and neptunium(V) onto surfaces of selected metal oxides and aluminosilicates studied by in situ vibrational spectroscopy. Technische Universität Dresden, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf e.V., Dissertation, 2010
- [24] MÜLLER, K.; BRENDLER, V.; FOERSTENDORF, H.: Aqueous Uranium(VI) Hydrolysis Species Characterized by Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. Inorganic Chemistry, No. 47, S. 10127-10134, 2008
- [25] MÜLLER, K.; FOERSTENDORF, H.; MEUSEL, T.; BRENDLER, V.; LEFÈVRE, G.; COMARMOND, M. J.; PAYNE, T. E.: Sorption of U(VI) at the TiO₂-water interface: An in situ vibrational spectroscopic study. Geochimica et Cosmochimica Acta No. 76, S. 191–205, 2012
-

-
- [26] OECD: Regulation and Guidance for the Geological Disposal of Radioactive Waste – Reviews of the Literature and Initiatives of the past Decade. NEA No. 6405, 2010
- [27] PRIKRYL, J. D.; JAIN, A.; TURNER, D. R.; PABALAN, R. T.: Uranium(VI) sorption behavior on silicate mineral mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology* No. 4, S. 241–253, 2001
- [28] QUILÈS, F.; NGUYEN-TRUNG, C.; CARTERET, C.; HUMBERT, B.: Hydrolysis of Uranyl(VI) in Acidic and Basic Aqueous Solutions Using a Noncomplexing Organic Base: A Multivariate Spectroscopic and Statistical Study. *Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME), Nancy-Université, Villers-lès-Nancy, Frankreich, 2011*
- [29] ROBINSON, Mc.; PASK, J. A.; FUERSTENAU, D. W.: Surface Charge of Alumina and Magnesia in Aqueous Media. *Journal of The American Ceramic Society*, Vol. 47, No. 10, S. 516–520, 1964
- [30] SEIBT, K.: Grundlagen der theoretischen Chemie. Skript zur Vorlesung, Hochschule Zittau/Görlitz, 2009
- [31] STEUDTNER, R.: Zur Wechselwirkung von Uran mit den Bioliganden Citronensäure und Glucose. Technische Universität Dresden, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf e.V., Dissertation, 2010
- [32] TITTELBACH, S.: Konzept eines unterkritischen Transmutationssystems mit schnellem Neutronenspektrum und flüssigem Brennstoff. Forschungszentrum Jülich, Dissertation, 2002
- [33] TSUSHIMA, S.; SUZUKI, A.: Hydration numbers of pentavalent and hexavalent uranyl, neptunyl, and plutonyl. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* No. 529 S. 21–25, 2000
- [34] YANG, Z. Q.; HUANG, L.; LU, Y.; GUO, Z. J.; MONTAVON, G.; WU, W. S.: Temperature effect on U(VI) sorption onto Na-bentonite. *Radiochimica Acta* No. 98, S. 785–791, 2010
-

Danksagung

Diese Diplomarbeit wurde am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e. V. angefertigt, daher möchte ich mich zuerst bei allen Kollegen bedanken, mit denen ich zusammenarbeiten durfte.

Besonderer Dank gilt meinen Betreuern am HZDR, Dr. Katharina Müller und Dr. Harald Foerstendorf für zahlreiche nützliche Hinweise zur Arbeit im Labor, zum Erstellen der vorliegenden Diplomarbeit und auch dafür, dass sie nach einer doch recht zähen Anlaufphase nicht die Geduld verloren und mich immer unterstützt haben.

Dank schulde ich auch Karsten Heim für die Hilfe im Umgang mit dem ATR-FTIR-Spektrometer und der zugehörigen Software, sowie Carola Franzen und Martin Jens Hevesi für die Hilfe bei den Batch-Experimenten. Weiterhin danke ich Aline Ritter und Christa Müller, die auch nach 420 ICP-MS-Proben noch ein Lächeln übrig hatten.

Als nächstes möchte ich mit bei meiner Mittagsrunde bedanken: Katharina Gückel, Dr. Frank Bok, Claudia Joseph, Jerome Kretzschmar, Dr. Anne Heller, Laura Lütke, Isabel Zirnstein, Constanze Richter, Juliane Schott und Christian Lucks haben dafür gesorgt, dass ich nie allein essen musste. Damit haben sie mir so manchen Tag gerettet, vor allem, wenn die Infrarot-Versuche wieder einmal nicht laufen wollten.

Ich danke auch meinen Bürokollegen Annett Gröschel, Denise Zabelt und Steffen Domaschke für die nützlichen Diskussionen, die diese Arbeit vorangebracht haben.

Meinen Betreuern von der Hochschule Zittau/Görlitz, Prof. Volker Ender und Prof. Klaus Seibt, danke ich ebenfalls, vor allem für die rasche Hilfe bei einigen organisatorischen Problemen.

Zuletzt danke ich noch meiner Familie für die Unterstützung bei der Wohnungssuche und während des Semesters.

