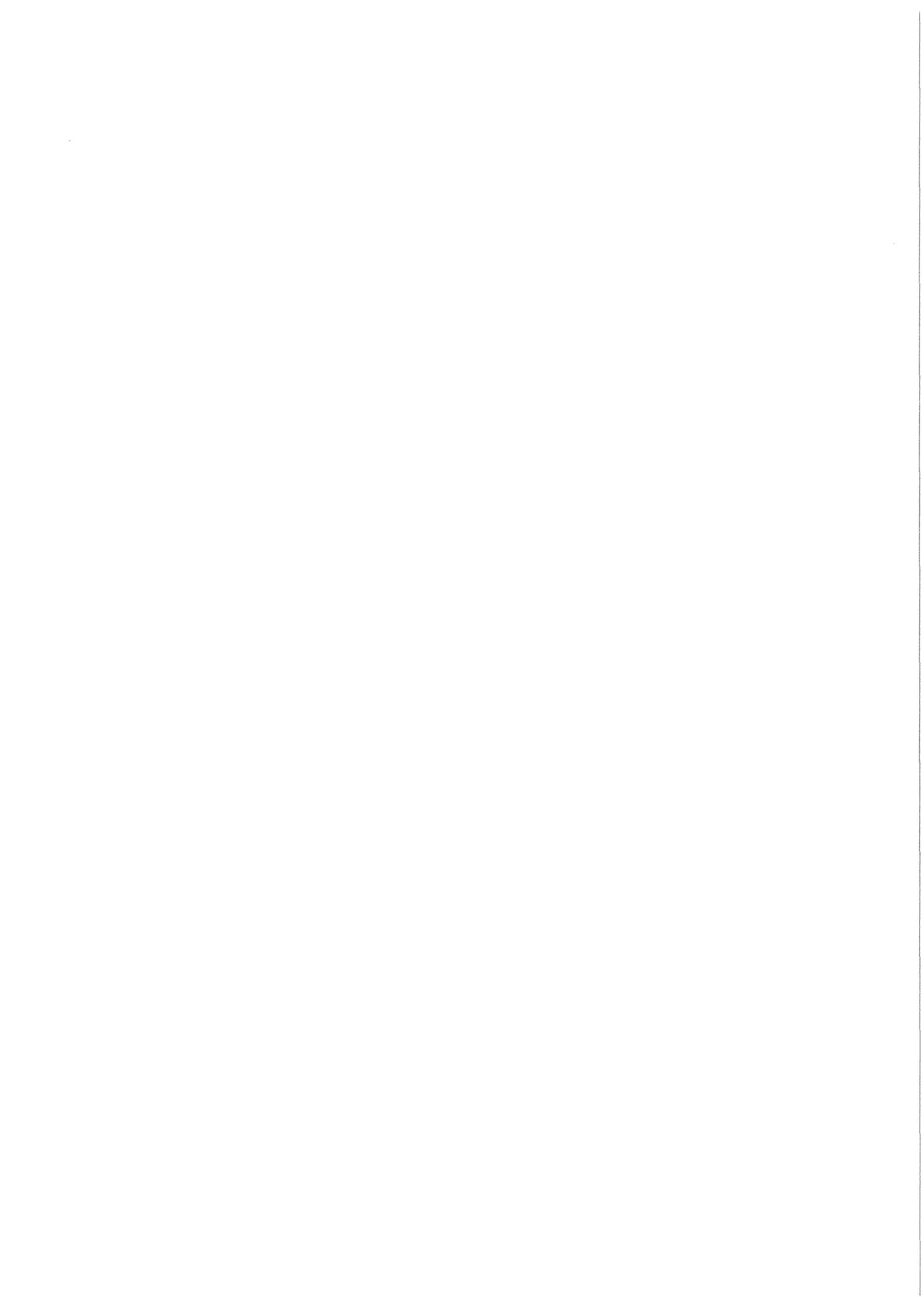


KfK 4362
Januar 1988

Zur Chemie des Technetiums im Hinblick auf den PUREX-Prozeß

N. Boukis
Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

KfK 4362

PWA 73/85

**ZUR CHEMIE DES TECHNETIUMS
IM HINBLICK AUF DEN PUREX-PROZESS***

Nikolaus Boukis

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* Von der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Das Verhalten des Technetiums im PUREX-Prozeß wurde untersucht. Das Pertechnetation wird in salpetersauren Lösungen durch Hydrazin zu vierwertigem Technetium, TcO^{2+} , reduziert. Die autokatalytische Reduktion zeigt bei 20° C eine Geschwindigkeitskonstante $k_2=11 \text{ L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, während die Anfangsreaktion die Geschwindigkeitskonstante $k_1=3.3\cdot 10^{-4} \text{ L}^2\cdot\text{M}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ hat.

Die Reduktionsgeschwindigkeit wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$Tc(IV)_t = k'_1 \cdot C_{Tc} \cdot \frac{1 - \exp[-(k_2 \cdot C_{Tc} + k'_1) \cdot t]}{k'_1 + k_2 \cdot C_{Tc} \cdot \exp(-k_2 C_{Tc} + k_2) \cdot t}$$

mit $k'_1 = k_1 \cdot [H^+] \cdot [N_2H_5^+]$ und C_{Tc} = gesamte Tc Konzentration

Nach der fast vollständigen Reduktion des Tc(VII) setzt eine komplizierte katalytische Oxidation des Hydrazins ein, wobei das vierwertige Technetium langsam zu TcO_4 reoxidiert wird. Das vierwertige Technetium bleibt jedoch zum Teil (bis ca. 10 % des gesamten Technetiums) für mehrere Jahre in Lösung stabil obwohl das Hydrazin quantitativ oxidiert wird.

Tc(IV) bildet stabile, mit TBP extrahierbare Komplexe mit Dibutylphosphorsäure. Das TcO^{2+} Ion wurde spektrophotometrisch und durch Elektronenspinresonanzspektroskopie identifiziert und sein Extraktionsverhalten mit HDBP und TBP unter verschiedenen, technisch relevanten Bedingungen weitgehend untersucht.

In LABEX-Experimenten wurde das Verhalten des Technetiums in der A und in der B Batterie untersucht. Dabei zeigte es sich, daß in einer 16stufigen Batterie -je nach experimentellen Bedingungen- bis zu 14 % des Technetiums in der Plutonium Fraktion zu finden sind.

THE CHEMISTRY OF TECHNETIUM UNDER PUREX-PROCESS CONDITIONS

Summary

The behaviour of the element technetium in the PUREX-process has been investigated. Pertechnetate ion is reduced to tetravalent technetium, TcO^{2+} , by hydrazine in acidic aqueous solution. The autocatalytic reduction shows the rate constant $k_2=11 \text{ L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. The rate constant for the initial reduction is $k_1=3.3\cdot 10^{-4} \text{ L}^2\cdot\text{M}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$.

The equation describing the Tc(IV) concentration at the time t is given by:

$$\text{Tc(IV)}_t = k'_1 \cdot C_{\text{Tc}} \cdot \frac{1 - \exp[-(k_2 \cdot C_{\text{Tc}} + k'_1) \cdot t]}{k_1 + k_2 \cdot C_{\text{Tc}} \cdot \exp(-k_2 C_{\text{Tc}} + k'_1) \cdot t}$$

with $k'_1 = k_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+]$, and C_{Tc} = total Tc-concentration

After the almost quantitative reduction of Tc(VII) a complicated oxidation of the hydrazine begins accompanied by the slow reoxidation of the tetravalent technetium to TcO_4 . A large amount of tetravalent technetium remains stable in the acidic solution for several years.

Tc(IV) forms stable complexes with dibutylphosphoric acid, which are extractable with HDBP and TBP. The TcO^{2+} ion was identified by absorption spectroscopy and EPR techniques. Its behaviour was studied under experimental conditions of the PUREX-process.

Technical experiments in the LABEX-installations were performed and the behaviour of technetium in the A and B batteries was investigated. It has been shown that in a 16-step battery a technetium amount up to 14 % (depending on the experimental conditions used) follows the plutonium fraction.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite	
1.	Einführung	1
1.1.	Das Element Technetium	1
1.1.1.	Allgemeine Eigenschaften des Isotops Tc-99	2
1.1.2.	Anwendungen des Technetiums	3
1.1.3.	Wässrige Chemie des Technetiums, Wertigkeiten	3
1.2.	Das Technetium im Kernbrennstoffkreislauf	5
1.2.1.	Das Verhalten des Technetiums im PUREX-Prozeß	5
1.2.2.	Das Verbleiben des Technetiums, Endlagerung Ökologie und Umwelt	7
1.3.	Aufgabenstellung und aktueller Stand	8
2.	Die analytische und die Extraktionschemie des Technetiums	9
2.1.	Die analytische Chemie des Technetiums	9
2.1.1.	Literaturüberblick	9
2.1.2.	Absorptionsspektrometrie im UV- und im sichtbaren Bereich	10
2.1.3.	β^- -Flüssigszintillation	10
2.1.4.	β^- -Messung durch Proportionalzähler	11
2.1.5.	Potentiometrische Titration von HTcO_4^- , Dissoziationskonstante der Pertechnetiumsäure	11
2.1.6.	Die Anwendung von Tc-96 als Tracer	12
2.2.	Die Bestimmung des siebenwertigen Technetiums	14
2.2.1.	Die spektroskopische Bestimmung des TcO_4^-	14
2.2.2.	Die Extraktion des Pertechnetats mit Tetraphenylarsoniumchlorid	16
2.2.2.1.	Der Tc-Verteilungskoeffizient als Funktion der Tetraphenylarsoniumchlorid- und der Pertechnetat-Gesamtkonzentration	17
2.2.2.2.	Der Verteilungskoeffizient des Pertechnetats als Funktion der Säurekonzentration	18
2.2.2.3.	Das System $\text{HNO}_3/\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4/30 \text{ Vol\% TBP}$ in Dodekan	22

	Seite
2.2.2.4. Die Abtrennung des Pertechnetats aus plutoniumhaltigen Lösungen	23
2.2.3. Die Extraktion von TcO_4^- mit Tributylphosphat aus schwefelsauren Lösungen	23
2.3. Die spektroskopische Bestimmung des vierwertigen Technetiums	28
2.4. Das Extraktionsverhalten des vierwertigen Technetiums	29
2.4.1. Die Extraktion von Tc(IV) mit 30 Vol% TBP in Dodekan	29
2.4.2. Die Extraktion von Tc(IV) mit HDBP-freiem TBP	30
2.4.3. Die Extraktion des vierwertigen Technetium mit HDBP	31
2.4.3.1. Die Extraktion des Tc(IV) mit 3 Vol% HDBP und 30 Vol% TBP in Dodekan	31
2.4.3.2. Die Extraktion des Tc(IV) mit HDBP und 30 Vol% TBP bei verschiedenen HDBP- und Tc-Konzentrationen	33
2.4.3.3. Die Extraktion des Tc(IV) mit HDBP in Dodekan	34
2.4.3.4. Die Extraktion des Tc(IV) mit HDBP in Benzol	35
2.4.3.5. Der Tc(IV) - HDBP - Komplex	38
2.4.3.6. Das Verhalten des Tc(IV) - HDBP - Komplexes im System: 30 Vol% TBP in Dodekan/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	41
2.4.4. Die Extraktion von Tc(IV) mit HTTA	42
2.5. Die Trennung Tc(VII)/Tc(IV)	44
2.5.1. Die Trennung $\text{TcO}_4^-/\text{Tc(IV)}$ durch Extraktion	44
2.5.2. Die Trennung $\text{TcO}_4^-/\text{Tc(IV)}$ durch Ionenaustauscher	45
3. Die Reduktion des TcO_4^- mit Hydrazin in salpetersauren wäßrigen Lösungen zu Tc(IV) und die Reoxidation des Tc(IV)	47
3.1. Vorexperimente	47
3.1.1. Spektrophotometrische Untersuchungen - Gleichgewicht nach einem Tag	47
3.1.2. Kationen-Anionentrennung durch Extraktion mit Ph_4AsCl in CHCl_3 - Gleichgewicht nach zwei Tagen	49

	Seite	
3.2.	Die Reduktion des Per Technetats durch Hydrazin in Abhängigkeit vom pH-Wert	51
3.3.	Kinetische Untersuchungen im System: Per Technetat/Hydrazin/Salpetersäure	54
3.3.1.	Spektrophotometrische Bestimmung des Tc(IV) in Abhängigkeit von der Zeit	54
3.3.2.	Die Reoxidation des vierwertigen Technetiums. Bestimmung des Anionen/Kationenverhältnisses durch Extraktion	63
3.3.3.	Die Reduktion und die nachfolgende Reoxidation des Per Technetats in Abhängigkeit von der Hydrazin-Konzentration und von der Zeit	65
3.3.4.	Die Reduktion des Per Technetats mit Hydrazin als Funktion der Per Technetat-Anfangskonzentration	68
3.3.5.	Die Reduktion des Per Technetats mit Hydrazin bei verschiedenen Salpetersäure-Konzentrationen	69
3.3.6.	Die Reduktion des Per Technetats als Funktion der Hydrazin-Konzentration	69
3.3.7.	Die Reduktion des Per Technetats bei sehr großen Hydrazin-Konzentrationen	72
3.3.8.	Das System Tc(VII)/Tc(IV)	73
3.4.	Diskussion der experimentellen Ergebnisse	75
3.4.1.	Reduktion	75
3.4.2.	Hydrazin-Zersetzung	83
3.4.3.	Die Tc(IV)-Reoxidation	85
4.	Das Extraktionsverhalten des Technetiums im PUREX-Prozeß	86
4.1.	Allgemeines	86
4.2.	Experimentelles	88
4.3.	Ergebnisse	91
4.3.1.	Bilanz	96
4.3.2.	Das Verhalten des Technetiums bei der elektrolytischen U/Pu-Trennung	97
4.3.3.	Technetium-Messungen im BP	98

	Seite	
5.	Herstellung der Ausgangsverbindungen	99
5.1.	Ammoniumpertechnetat	99
5.2.	Pertechnetatsäure	99
5.3.	Tetraphenylarsoniumpertechnetat	99
5.4.	Technetiumdioxid-Hydrat	100
5.5.	Technetylnitrat-Hydrat	100
6.	Zusammenfassung	102
7.	Literaturverzeichnis	108
8.	Anhang	114
	zu 2.1.3	114
	zu 2.1.4	116
	zu 2.1.6	117
	zu 2.2.1	117
	zu 2.2.2.1	118
	zu 2.2.2.2	119
	zu 2.2.2.3	121
	zu 2.2.3	122
	zu 2.3	122
	zu 2.4.1	123
	zu 2.4.3.1	124
	zu 2.4.3.2	124
	zu 2.4.3.3	125
	zu 2.4.3.4	125
	zu 2.4.3.6	127
	zu 2.4.4	128
	zu 3.1.1	128

Anhang	Seite
zu 3.1.2	129
zu 3.2	130
zu 3.3.1	130
zu 3.3.2	132
zu 3.3.3	134
zu 3.3.4	137
zu 3.3.5	140
zu 3.3.6	142
zu 3.3.7	144
zu 3.3.8	145
zu 3.4.1	146
zu 4.3	149
zu 4.3.1	160

1. Einführung

1.1. Das Element Technetium /1,2,3,4,5/

Das Element Technetium, Tc, mit der Ordnungszahl $Z=43$ gehört zusammen mit dem Mangan und dem Rhenium der siebten Nebengruppe des Periodensystems an. Im Jahre 1869 sagte Mendelejew seine Existenz voraus und gab ihm den Namen Eka-Mangan /6/.

Alle Versuche, dieses Element in der Natur nachzuweisen, sind fehlgeschlagen /2/. Weil seine Nachbarelemente im Periodensystem, Molybdän ($Z=42$) und Ruthen ($Z=44$), stabile Isotope mit den Massenzahlen $A=94$ bis $A=102$ aufweisen, ist die Existenz eines stabilen Isotops des Technetiums in diesem Massenbereich nach den Mattauchschen Regeln ausgeschlossen.

Technetium wurde zum ersten Mal im Jahre 1937 von E. Segré und C. Perrier eindeutig identifiziert. Es wurde durch monatelange Bestrahlung eines Molybdänplättchens mit einem starken Deuteronenstrahl im Berkeley-Zyklotron erzeugt /2/.

Bis zum Jahre 1946 trug das Element 43 den Namen Masurium. Ab diesem Zeitpunkt bekam es den Namen Technetium /7/, aufgrund seiner künstlichen Herstellung (gr. τεχνητός = künstlich).

Heutzutage sind mehrere Technetiumisotope mit den Massenzahlen 90 bis 110 bekannt /1,2,3/. Das langlebigste Isotop ist das Tc-98 mit einer Halbwertszeit von $4,2 \cdot 10^6$ Jahren. Verglichen mit dem Alter der Erde ($4,6 \cdot 10^9$ a) ist die Halbwertszeit dieses Isotops zu kurz, um ein primordiales Vorkommen des Technetiums zu erlauben. Das in Uranmineralien nachgewiesene Technetium ist sekundären Ursprungs, es ist das Produkt der Spontanspaltung des Urans /8/.

Das Isotop mit der Massenzahl 99 ist eines der häufigsten Spaltprodukte der neutroneninduzierten Spaltung des Urans-235 bzw. des Plutoniums-239 in Kernreaktoren. Die relative Ausbeute der isobaren Reihe 99 beträgt ca.6%. Technetium-99 ist das langlebigste Nuklid dieser Reihe mit einer Halbwerts-

zeit von $2,12 \cdot 10^5$ Jahren und zerfällt zum stabilen Ru-99. In einem Kernreaktor werden pro Tag und MW Leistung ca. 25 mg Tc-99 erzeugt /1/, so daß heute große Mengen (mehrere Tonnen) von Tc-99 vorhanden sind.

Alle übrigen Tc-Isotope werden in kleinsten Mengen durch Bestrahlung der entsprechenden Molybdän-Isotope mit Protonen oder Deuteronen in einem Zyklotron erzeugt.

1.1.1. Allgemeine Eigenschaften des Isotops Tc-99

Wie erwähnt, beträgt die Halbwertszeit des Technetiums-99 $2,12 \cdot 10^5$ Jahre. Das entspricht einer spezifischen Aktivität von $3,78 \cdot 10^{10}$ Zerfällen pro Minute und Gramm oder 17 mCi (bzw. $6,30 \cdot 10^8$ Bq) pro Gramm. Tc-99 ist ein reiner β -Strahler und zerfällt mit einer maximalen β -Energie von 292 keV zum stabilen Isotop Ru-99. Das Zerfallsschema des Isotops ist in Abb. 1 zu sehen.

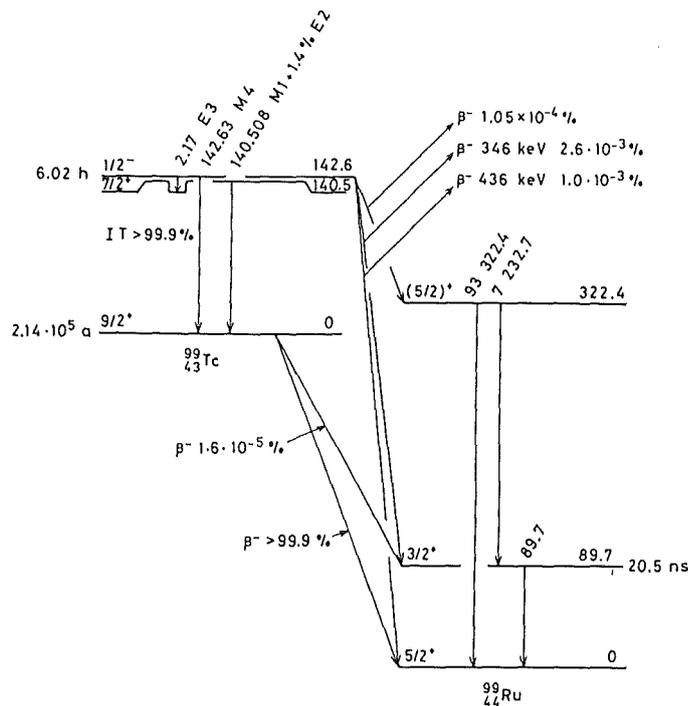


Abb. 1: Zerfallsschema des Tc-99 /2/

1.1.2. Anwendungen des Technetiums /1,3,5,9/

Aufgrund seiner schwachen β -Aktivität findet das Technetium Anwendung in der Radiographie und bei der Ermittlung von Defekten in leichten Werkstoffen /9/.

Pertechnetat ist ein guter Korrosionsinhibitor und verhindert die Korrosion von Eisen bereits bei sehr kleinen Konzentrationen (bis $5 \cdot 10^{-5}$ M/L), auch bei höheren Temperaturen bis auf 250°C und über längere Zeiträume, bis zu 20 Jahren /10, 11/. Der Mechanismus des Korrosionsschutzes soll auf einer reversiblen Adsorption von Pertechnetationen an Defektstellen der Stahloberfläche sowie auf den reduzierenden Eigenschaften des Systems $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$ beruhen /11/.

Als Übergangsmetall sollte Technetium ein guter Katalysator sein. Es katalysiert tatsächlich verschiedene organische Reaktionen, ähnlich wie Palladium. Spuren von Technetium verbessern die katalytischen Eigenschaften von klassischen Katalysatoren (wie z.B.: Cr_2O_3 , Pt usw.) und erhöhen ihre Resistenz gegenüber schwefelhaltigen organischen Verbindungen /2,9/.

Technetiummetall zeigt die zweitgrößte kritische Temperatur für Supraleitung von allen Metallen ($T_c = 7,75 \pm 0,02$ K) /2/.

Am häufigsten wird Technetium in der Nuklearmedizin für diagnostische Zwecke benutzt. Besonders günstig ist das Tc-99m. Hier wird die γ -Strahlung des kurzlebigen metastabilen Isotops ($T_{1/2} = 6,02$ h) und seine günstige γ -Energie von 140 keV, sowie seine leichte Erzeugung und Reinigung ausgenutzt. Es hat das Nuklid I-131, das früher in der Diagnostik breite Anwendung fand, weitgehend verdrängt /2,3,12,13/.

1.1.3. Wässrige Chemie des Technetiums, Wertigkeiten

Die Chemie des Technetiums ist derjenigen seines höheren Homologen, Rhenium, sehr ähnlich. Wie bei allen anderen Elementen der ersten Übergangsreihe weicht Mangan als erstes

Element der siebten Nebengruppe in seinen Eigenschaften von seinen schweren Homologen Re und Tc ab /14/.

Wie beim Rhenium sind Verbindungen des Technetiums in allen Oxidationsstufen zwischen -1 und +7 hergestellt worden. Beispiele dafür sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Verbindungen des Technetiums in verschiedenen Oxidationsstufen /14,15,16,17/.

Wertigkeit	elektronische Konfiguration	Verbindung
-1	d ⁸	HTc(CO) ₅
0	d ⁷	Tc, Tc ₂ (CO) ₁₀
+1	d ⁶	K ₅ Tc(CN) ₆ , Tc(CO) ₄ I ₂
+2	d ⁵	Tc ₂ Cl ₈ ⁺³ , (C ₅ H ₅) ₂ Tc ₂ , [Tc(NH ₂ OH) ₂ (NH ₃) ₃ H ₂ O] ⁺²
+3	d ⁴	[TcO ₂ X ₂] ₂ , X= Phenyldiarsin TcX ₅ OH ³⁻ , TcX ₅ H ₂ O ²⁻
+4	d ³	TcO ₂ , TcCl ₅ OH ²⁻ , TcX ₆ ²⁻ , X= Cl, Br, I, SCN
+5	d ²	(Oxychinolin)TcO ₂ (H ₂ O) ₂ , TcOCL ₄ ⁻ , TcOCl ₅ ²⁻ , TcOX ₃ X= Cl, Br, I
+6	d ¹	TcF ₆ , TcOF ₄ , Li ₆ TcO ₆ , [(CH ₃) ₄ N] ₂ TcO ₄ , Li ₄ TcO ₅
+7	d ⁰	HTcO ₄ , Tc ₂ O ₇ , Na ₃ TcO ₅

Wie beim Rhenium ist für das Technetium die stabilste Oxidationsstufe die Stufe +7. Das Technetium liegt in dieser Wertigkeit als Pertechnetation, TcO₄⁻, vor. Charakteristisch für diese Oxidationsstufe ist die tetraedrische Koordination des Technetiums, während für die Wertigkeiten +5 und +4 die oktaedrische Anordnung bevorzugt wird /14/.

Die zweitstabilste Oxidationsstufe des Technetiums in wässrigen Medien ist +4. Technetiumionen mit Wertigkeiten kleiner als +4 werden leicht zu Tc(IV) und Tc(VII) oxidiert. Fünfwertiges und sechswertiges Technetium sind in Lösung instabile Stufen, falls keine stabilisierenden Reagentien bzw. spezielle Liganden vorhanden sind, und disproportionieren leicht zu Tc(IV) und Tc(VII) /1,3,5,9,18/.

In der Abbildung 2 sind die Redoxpotentiale für die verschiedenen Oxidationsstufen des Technetiums aufgetragen.

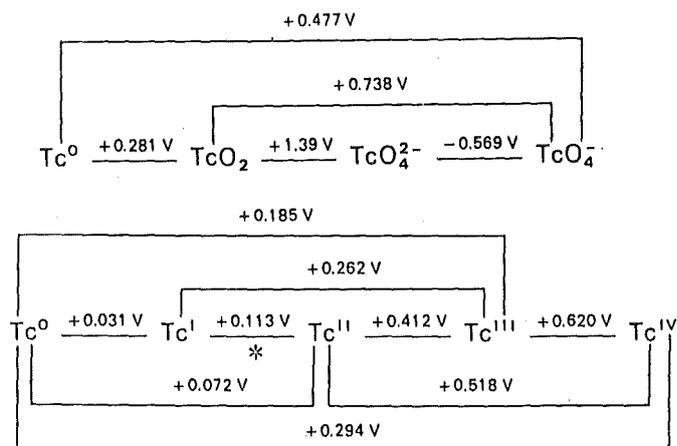


Abb.2: Die Redoxpotentiale des Tc /19,20/
 (*pH = 3,65, sonst pH = 0,35)

Aufgrund der Mannigfaltigkeit seiner Wertigkeiten und der Redoxpotentialwerte ist die wässrige Chemie des Technetiums recht kompliziert, so daß die Literaturangaben oft widersprüchlich sind.

1.2. Das Technetium im Kernbrennstoffkreislauf

1.2.1. Das Verhalten des Technetiums im PUREX-Prozess

Weil Technetium-99 zu den häufigsten Spaltprodukten gehört und eine sehr lange Halbwertszeit aufweist, ist sein Verhalten bei der chemischen Wiederaufarbeitung von bestrahlten

Kernbrennstoffen von großer Bedeutung.

Nach der Auflösung des Brennelements in HNO_3 liegt das Technetium in Form von Perotechnationen, TcO_4^- , vor. In den anschließenden Extraktionszyklen des PUREX-Prozesses (Abb.3) gelangt zunächst der größte Teil des Perotechnets (ca. 60 - 65% der gesamten Menge) in den hochaktiven Abfall (HAW) /21, 22/. Der Rest fließt zusammen mit dem U(VI) und dem Pu(IV) durch die organische Phase in die B-Batterie der Anlage. Bei der Reduktion des Pu(IV) zu Pu(III) mittels chemischer Methoden (z.b.: U(IV) und Hydrazin) /21/ oder mit Hilfe elektrochemischer Verfahren wird ein großer Teil des Tc(VII) zu Tc(IV) mitreduziert. Weil aber das vierwertige Technetium mit Tributylphosphat (TBP) nicht extrahiert wird, bleibt das vierwertige Technetium zusammen mit dem dreiwertigen Plutonium in der wässrigen Phase (BP in der Abb.3). Bei der anschließenden Feinreinigung des Urans wird das Technetium weitgehend vom Uran abgetrennt.

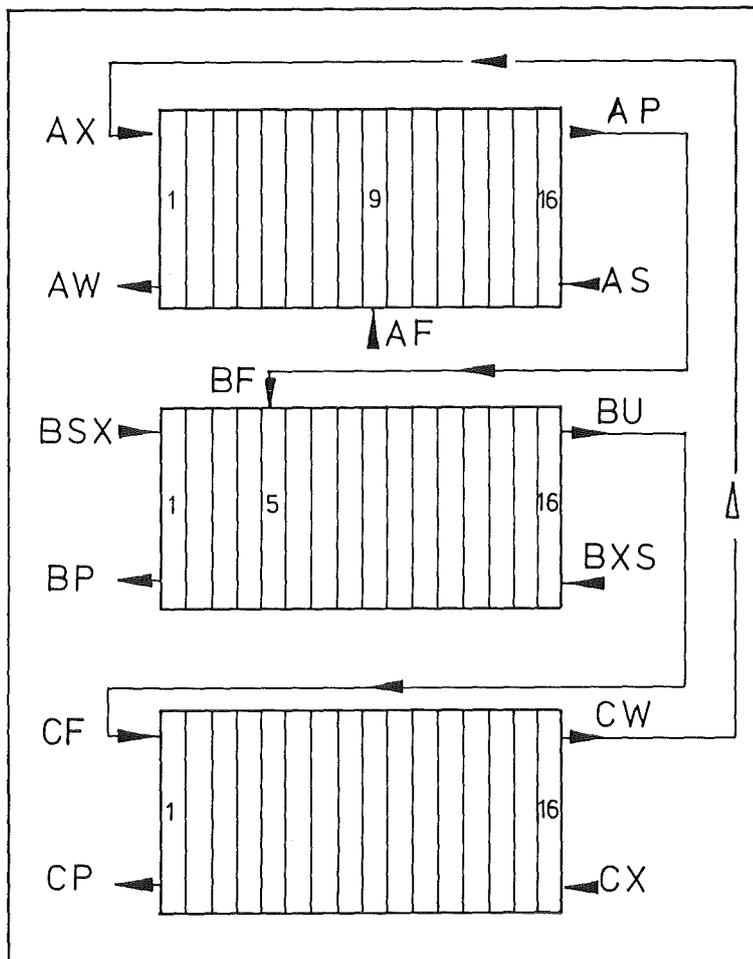


Abb.3: Fließschema der durchgeführten PUREX-Prozesse.

Erst in jüngster Zeit konnten quantitative Ergebnisse über das Verhalten des Technetiums in der A-Batterie von Extraktionsanlagen erzielt werden /21,23/.

Früher geäußerte Befürchtungen, daß das Technetium den normalen Betrieb einer Anlage stören würde, falls TcO_2 ausfallen würde /22,24/, konnten nicht bestätigt werden. Dies war auch der Fall beim langzeitigen Betrieb der B-Batterie, wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gezeigt haben.

1.2.2. Das Verbleiben des Technetiums, Endlagerung, Ökologie und Umwelt

Wie schon erwähnt wurde, gelangt der größte Teil des Technetiums in den hochaktiven Waste und wird in Glas eingebaut. Während das Verhalten der Transuranelemente in Glas, Zement, Bitumen usw. sowie bei der Auslaugung von transuranhaltigen Mineralien weitgehend untersucht worden ist /25/, sind die Literaturangaben über entsprechende Arbeiten mit Technetium sehr dürftig /26/.

Im Falle einer Störung in einem Endlager wird das Technetium nach einer Auslaugung des Glases in der Salzlauge als Per-technetat vorliegen /27/. Sollte das Per-technetat bis an die Oberfläche der Erde vordringen, würde es für die Biosphäre eine Rolle spielen, die nicht außer acht gelassen werden dürfte. Das Verhalten des Technetiums in sehr kleinen Konzentrationen in natürlichen Medien ist nicht genau bekannt /28/.

1.3. Aufgabenstellung und aktueller Stand

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Extraktionsverhalten des Technetiums bei der elektrochemischen Reduktion des Plutoniums in der B-Batterie des PUREX-Prozesses genau zu untersuchen.

Das Pertechnetat, TcO_4^- , wird durch U(IV), Hydrazin oder elektrochemisch zu vierwertigem Technetium reduziert. In sauren wässrigen Lösungen liegt Tc(IV) als Technetylion, TcO^{2+} , vor /29/. Diese Spezies stellt eine stabile Form des Technetiums dar.

Um quantitative Informationen zu gewinnen, die für technische Extraktionsanlagen wichtig sind, sollte weiterhin folgendes untersucht werden:

- die Kinetik der Reduktion des Pertechnetats zu Tc(IV)
- die wässrige Chemie des vierwertigen Technetiums hinsichtlich des PUREX-Prozesses
- das Extraktionsverhalten des vierwertigen Technetiums.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten technischen Experimente (was das Verhalten des Technetiums betrifft) sind überhaupt zum ersten Mal durchgeführt worden.

2. Die analytische und die Extraktionschemie des Technetiums

2.1. Die analytische Chemie des Technetiums

2.1.1. Literaturüberblick

Zahlreiche analytische Methoden für die Bestimmung von Tc-99 sind in der Literatur beschrieben worden. Die Nachweisgrenze für Tc-99 liegt je nach Methode zwischen 10^{-5} und 10^{-14} g.

Tabelle 2: Bestimmungsmethoden für Tc-99 neben Nachweisgrenze /1,3,4,5,30-33/.

Methode	Nachweisgrenze (g)
Röntgenfluoreszenz	10^{-5} - 10^{-6}
Gravimetrie	$2 \cdot 10^{-6}$
Infrarot-Spektrometrie	$5 \cdot 10^{-6}$
Emissionsspektrometrie	10^{-7}
Spektrophotometrie	10^{-6} - 10^{-8}
Polarographie	$5 \cdot 10^{-8}$
Atomabsorptionsspektrometrie	$6 \cdot 10^{-11}$
β - Aktivitätsmessung (Szintillation bzw. mit Proportionalzähler)	10^{-8} - 10^{-11}
Neutronenaktivierungsanalyse	10^{-11} - 10^{-12}
Massenspektrometrie	10^{-14}

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Technetium durch β -Aktivitätsmessung oder spektrophotometrisch bestimmt. Weiterhin wurde auch Tc-96 als Indikator verwendet und letzteres durch Messung seiner γ - Aktivität bestimmt.

2.1.2. Absorptionsspektrometrie im UV- und im sichtbaren Bereich

Viele Technetiumverbindungen zeigen charakteristische Absorptionsbanden im UV bzw. sichtbaren Bereich, die zur Bestimmung des Technetiums herangezogen werden können /33-40/. Die gebräuchlichste spektralphotometrische Bestimmung für Technetium ist die Messung der Extinktion des Thiocyanat-Komplexes von Tc(V), die ein Maximum bei 523 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $52200 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$ zeigt /31,32/. Die Methode ist jedoch zeitraubend, nicht empfindlich genug und für Routinemessungen nicht geeignet.

2.1.3. β^- Flüssigszintillation

Technetium-99 kann durch Messung seiner β -Strahlung mittels Flüssigszintillationsmethoden recht genau bestimmt werden. Die Ansprechwahrscheinlichkeit liegt bei 94-100% und die Standardabweichung beträgt $\pm 1,5\%$ /41,42/.

Alle nach dieser Methode durchgeführten Messungen erfolgten mit einem Gerät BF 5000 der Fa. Berthold. Als Szintillationslösung diente Instant Scint-Gel der Fa. United Technologies, Packard. Abb. 4 zeigt die aufgenommene Eichkurve.

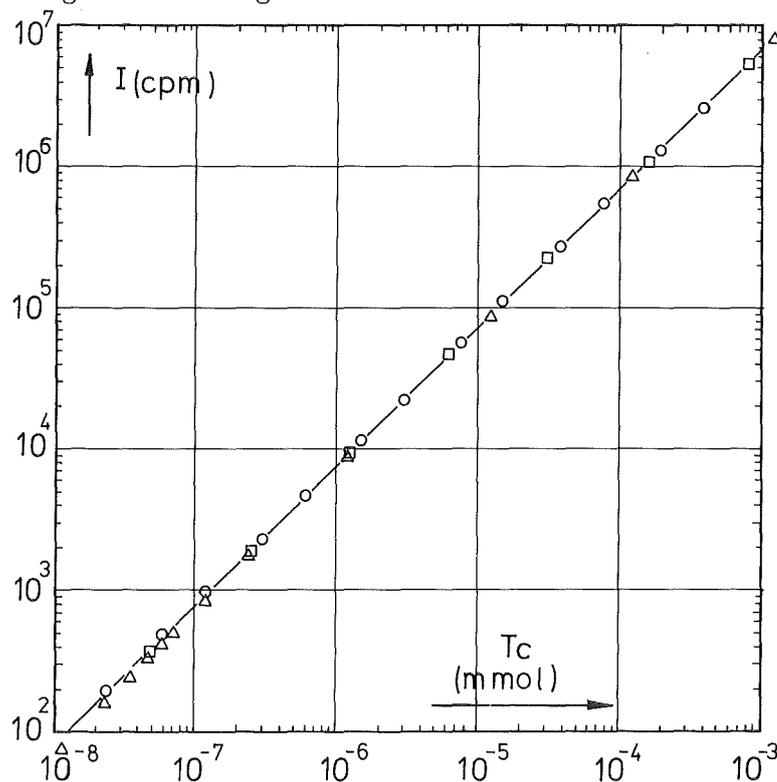


Abbildung 4:
Eichkurve für
die β -Szintil-
lationsmessung

Durch lineare Regression ergab sich als Gleichung für die Eichgerade: $Tc \text{ (in mmol)} = 1^{1,0097} \cdot 1,221 \cdot 10^{-10}$.

Über die Arbeitsmethodik s. Anhang.

2.1.4. β^- Messung durch Proportionalzähler

Die Messung der β -Aktivität des Technetiums-99 durch entsprechende Präparierung von Targets (Auftragung der Lösung auf Stahlplättchen, Verdampfung und Trocknung) setzt voraus, daß die zu messende Lösung keinerlei Fremdaktivität enthält. Störend wirken auch große Konzentrationen von inaktiven Salzen. Die Methode erfordert lange Präparations- und Meßzeit und obwohl die Reproduzierbarkeit bzw. die Messgenauigkeit ca. $\pm 1,5\%$ beträgt, (s. Anhang), ist sie für Routinemessungen nicht geeignet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode meist für Absolutmessungen von Stammlösungen zwecks Vergleich mit anderen Messmethoden angewandt.

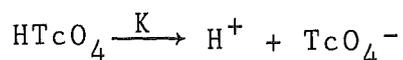
2.1.5. Potentiometrische Titration von $HTcO_4$, Dissoziationskonstante der Perotechnetiumsäure

In experimentellen Arbeiten mit reiner Perotechnetiumsäure, $HTcO_4$, wurde die Tc-Konzentration neben β -Flüssigszintillation bei höheren Konzentrationen auch durch potentiometrische Titration bestimmt.

Eine $HTcO_4$ -Lösung mit einer Technetium-Konzentration von 0,166 M/L (gemessen durch β -Flüssigszintillation) und einem pH-Wert von 0,98 wurde potentiometrisch gemessen. Dabei ergab sich eine H^+ -Konzentration von 0,168 M/L.

Unter Berücksichtigung des gemessenen pH-Wertes beträgt der Protonenaktivitätswert 0,105 M/L.

Für die Gleichung:



läßt sich eine Dissoziationskonstante K errechnen:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [TcO_4^-]}{[HTcO_4]} = \frac{0,105^2}{(0,168-0,105)} \hat{=} 0,18 \text{ M/L}$$

Dieser Wert liegt in der Größenordnung der in der Literatur erschienenen Werte für die Dissoziationskonstante der Per-technetiumsäure (Tabelle 3).

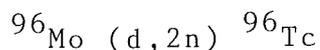
Tabelle 3: Dissoziationskonstante der $HTcO_4$

$HTcO_4$ (M/L)	K (M/L)	Literatur
	$0,5 \pm 0,2$	43
0,23	0,9	36
0,10	0,5	36
0,01	0,5	36
0,168	0,18	diese Arbeit

2.1.6. Die Anwendung von Tc-96 als Tracer /44-47/

Für Versuche im technischen Bereich, wo viele Messungen erforderlich sind und gleichzeitig viele fremde radioaktive Nuklide vorhanden sind, wurde die Technetium-Konzentration durch Messung der γ -Aktivität von Tc-96 bestimmt, das vor Beginn des Experiments in die Feed-Lösung eingebracht wurde.

Technetium-96 wurde durch Bestrahlung von Mo-96 mit Deuteronen im Karlsruher Zyklotron hergestellt:



Die Deuteronenenergie betrug 13 MeV.

Tc-96 ist ein γ -Strahler. Mit seinen γ -Linien bei 778,9(100%), 849,8 (97,8%), 812,5 (82,2%) und 1126 (15,2%) keV stellt das Tc-96 einen idealen Indikator dar. Seine günstige Halbwertszeit von 4,2 Tagen /21/ erlaubt seine Anwendung als Tracer zur Bestimmung der gesamten Tc-Konzentration bei Versuchen, die über längere Zeit laufen (s. Kap. 4).

Das γ -Spektrum des Tc-96 ist in Abbildung 5 zu sehen.

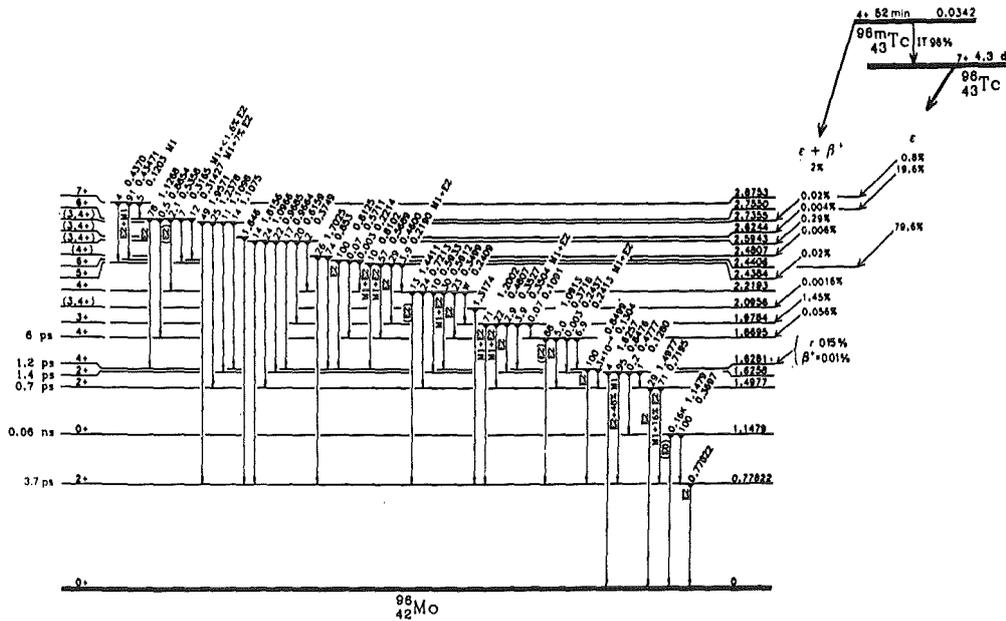


Abb. 5: Das γ -Spektrum des Tc-96 /2/

In der Tabelle 4 sind die experimentellen Daten für das im Zyklotron synthetisierte Tc-96 aufgeführt.

Tabelle 4: Zur Herstellung von Tc-96

Spezifikation	Einheiten	Bestr. 1	Bestr. 2
Masse (m)	g	$1,414 \cdot 10^{-2}$	$2,823 \cdot 10^{-2}$
Häufigkeit (H)		96,8%	96,8%
Bestrahlungszeit (t_1)	h	1	14
Abklingzeit (t_2)	d	0	2
Teilchenflußdichte (ϕ)	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$	$8,831 \cdot 10^{14}$	$8,831 \cdot 10^{14}$
Wirkungsquerschnitt (σ)	$b(=10^{-24} \text{cm}^2)$	1	1
Bestrahlungsenergie (E)	MeV	13	13
Strahlstrom (S)	μA	20	20
berechnete Aktivität	mCi	11,7	375
gemessene Aktivität	mCi	2,5	15

2.2. Die Bestimmung des siebenwertigen Technetiums

2.2.1. Die spektroskopische Bestimmung des TcO_4^-

Perotechnetationen zeigen im UV-Bereich zwei Absorptionsbanden, die eine zuverlässige quantitative Bestimmung des Perotechnetats ermöglichen. Abb. 6 zeigt das Spektrum von TcO_4^- .

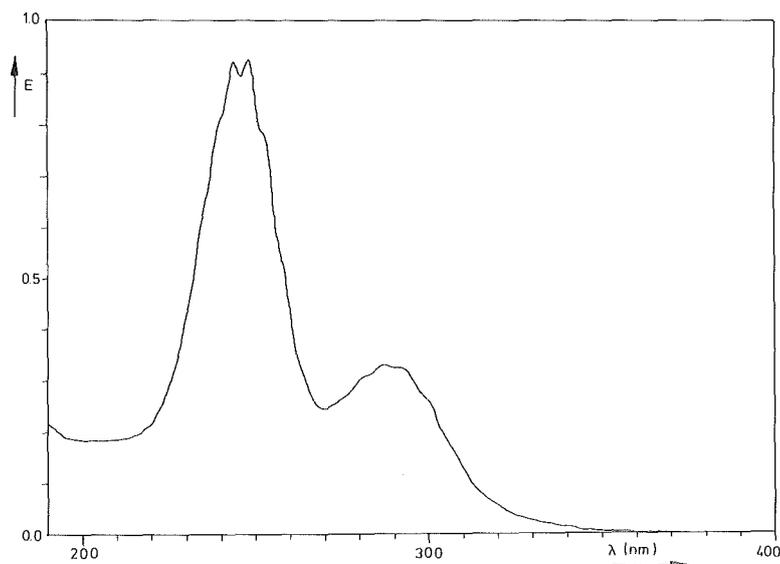


Abb. 6: Das Absorptionsspektrum des TcO_4^-
zwischen 400 und 200 nm
 $[\text{TcO}_4^-] = 1,578 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}$ in H_2O
(als NH_4TcO_4)

Das Lambert-Beer'sche Gesetz ist bis zu Konzentrationen $5 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}$ erfüllt.

Die Position der Absorptionsbanden und die entsprechenden Extinktionskoeffizienten des TcO_4^- -Spektrums sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Die großen Schwankungen der Werte für die Extinktionskoeffizienten der Tab. 5 sind unter anderem auf die Bezugsreferenz der Basislinie des Spektrums zurückzuführen. Ein wesentlicher Faktor ist auch die genaue Kenntnis der absoluten Menge des Technetiums in den für die Eichung des Spektralphotometers verwendeten Stammlösungen.

Tabelle 5: Maxima der Absorption von TcO_4^-

Bandenlage (nm)	Extinktionskoeff. $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	Literatur
287	2310	5
244	6080	
289	-	39
247	4000	
290	15000	40
247	40000	
226	100000	
287	2170	1
244	5690	
289	2340	3
247	6200	
288	-	4
244	-	
287.5	2303-3265	21
244/248	6295-6980	
287.5	2360	11
244	6220	
287	2320	2
244	6100	

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Eichung analytisch reines NH_4TcO_4 verwendet. Die experimentellen Daten sind in der Abb. 7 graphisch dargestellt. Für die Messungen wurde ein Spektrophotometer Cary-17 verwendet.

Die mittleren Werte für die Extinktionskoeffizienten betragen:

2130±46 $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$ bei 287 nm und
 5930±59 " bei 244-247.5 nm.

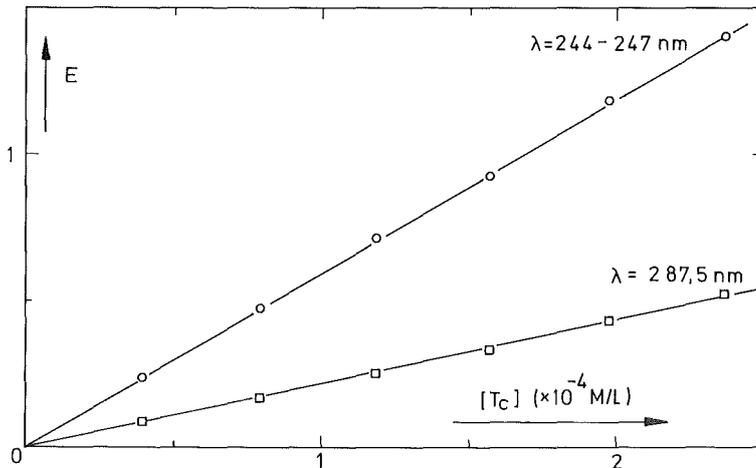


Abb. 7: Eichgeraden für die spektrophotometrische TcO_4^- -Bestimmung

2.2.2. Die Extraktion des Pertechnetats mit Tetraphenylarsonumchlorid

Tetraphenylarsoniumchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ bzw. Ph_4AsCl , bildet mit Pertechnetatanionen, TcO_4^- , den Ionenassoziationskomplex $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$. Tetraphenylarsoniumpertechnetat ist eine stabile, in wässrigen Lösungen schwer lösliche und in organischen polaren Lösungsmitteln gut lösliche Verbindung. Das am häufigsten verwendete und am besten untersuchte Lösungsmittel ist Chloroform /48-58/.

Die Extraktion des Pertechnetats mit Ph_4AsCl in Chloroform hat viele Vorteile:

- Tetraphenylarsoniumkationen können nur Anionen extrahieren, wobei einwertige Anionen die größten Verteilungskoeffizienten aufweisen /57/.
- Die erforderlichen Extraktionszeiten sind kurz. Das Gleichgewicht stellt sich bereits nach einer Schüttelzeit von 2 bis 5 Minuten ein /38,52,54/.
- Die schwere Chloroformphase trennt sich vollständig und schnell von der leichten wässrigen Phase.

In der vorliegenden Arbeit wurden Pertechnetationen meist aus wässrigen salpetersauren Lösungen (die im PUREX-Prozess vorkommen) mit HNO_3 -Konzentrationen zwischen 0,5 und 3,0 M/L extrahiert.

Um die Verteilungskoeffizienten möglichst groß zu halten und auch konzentriertere Pertechnetat-Lösungen extrahieren zu können, wurde eine 0,10 M/L Ph_4AsCl -Lösung in Chloroform verwendet.

Die Verteilungskoeffizienten des Pertechnetats ($D = \frac{[\text{Tc}]_{\text{org}}}{[\text{Tc}]_{\text{aq}}}$) wurden als Funktion der:

- a.) Tetraphenylarsoniumkonzentration
- b.) Pertechnetatgesamtkonzentration
- c.) Salpetersäurekonzentration

ermittelt.

2.2.2.1. Der Tc-Verteilungskoeffizient als Funktion der Tetraphenylarsonium- und der Pertechnetatgesamtkonzentration /50,51,56/.

Der Tc-Verteilungskoeffizient ist direkt proportional der Tetraphenylarsoniumkonzentration /50/. Es wurde auch bewiesen, daß der Tc-Verteilungskoeffizient im Konzentrationsbereich 10^{-11} bis 10^{-4} M/L [Tc], unabhängig von der TcO_4^- -Gesamtkonzentration ist /56/.

Um den Konzentrationsbereich, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Analysen von Bedeutung war möglichst genau zu untersuchen, wurden drei Messreihen durchgeführt: Zwei bei Tetraphenylarsoniumanfangskonzentrationen von 0,010 bzw. 0,100 M/L und variablen Pertechnetatbeladungen, bei 0,5 M/L HNO_3 .

Die dritte Messreihe wurde bei einer HNO_3 -Konzentration von 3,0 M/L, einer Tetraphenylarsoniumkonzentration von 0,10 M/L und variablen Pertechnetatbeladungen durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in der Abb. 8 dargestellt.

tration von 0,10 M/L in CHCl_3 untersucht. Die gesamte TcO_4^- -Konzentration, die (wie bereits erwähnt) keinen Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten hat, lag zwischen 10^{-5} und 10^{-3} M/L. Die experimentellen Daten sind in Abb. 9 aufgetragen.

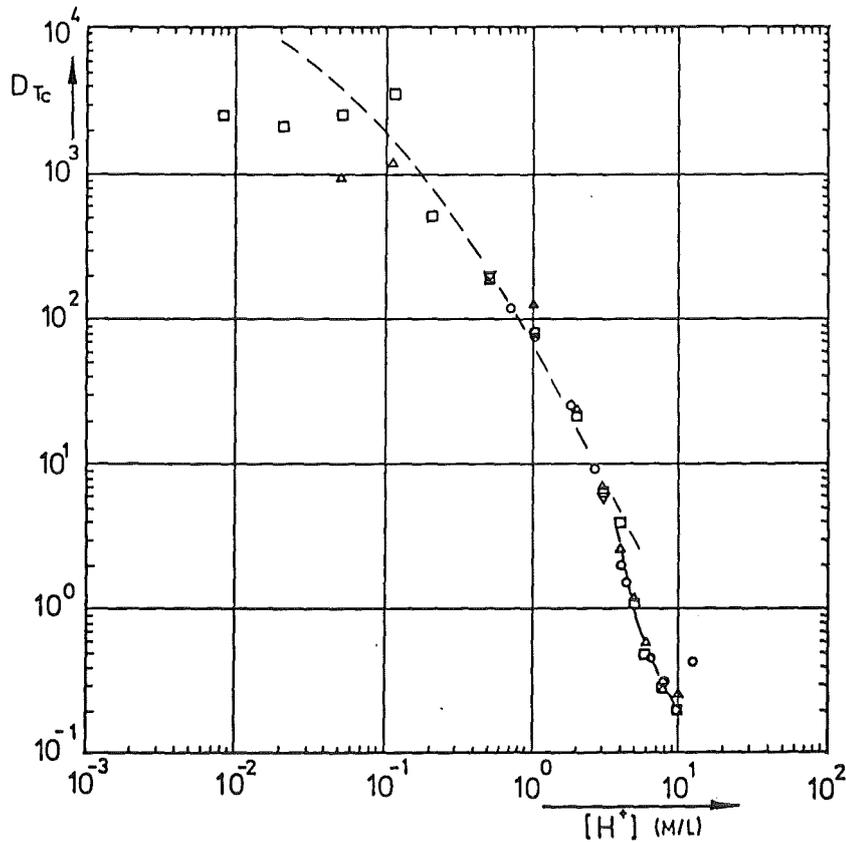


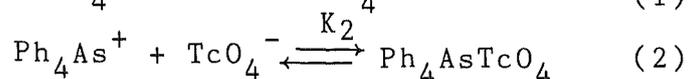
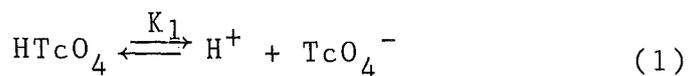
Abb. 9: Die Verteilung des TcO_4^- zwischen HNO_3 -Lösungen und 0,10 M/L Ph_4AsCl in Chloroform als Funktion der H^+ -Konzentration; - -: Berechnete Werte.

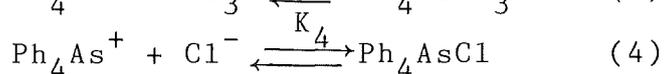
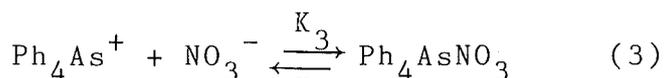
Gleichgewichtskonstanten.

Anhand der experimentellen Daten wurde der Versuch unternommen, die Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen im Extraktionssystem vorkommenden Komplexe zu bestimmen.

Im untersuchten System sind folgende Ionen vorhanden:

H^+ , NO_3^- , Cl^- , TcO_4^- und Ph_4As^+ . Demnach können folgende Reaktionen stattfinden:





Während im Rahmen dieser Arbeit für K_1 der Wert 0,18 experimentell bestimmt worden ist (s. 2.1.5.), sind für die Konstanten K_2 , K_3 , K_4 in der Literatur folgende Werte berichtet:

Konstante	K_i -Wert (M^{-1}L)	Literatur
K_2	$2 \cdot 10^6$	49
	$5 \cdot 10^5$	48
K_3	$1,3 \cdot 10^4$ (pH=7,5)	54
	$1 \cdot 10^4$ (pH=7)	53,54
	$1 \cdot 10^4$ (pH=3,5)	54
	$3,4 \cdot 10^3$ (pH=1,4)	54
K_4	33	53,54
	200	51

Um das System mit Hilfe relativ einfacher Gleichungen beschreiben zu können, wurden folgende Annahmen gemacht:

- 1.) Die Salpetersäure ist im Wasser vollkommen dissoziiert (dies gilt bis zu einer Konzentration von ca. 1 M/L).
- 2.) Die Aktivitätsverluste der verschiedenen Ionen in der Lösung sind klein und werden nicht berücksichtigt.
- 3.) Das $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ ist gegenüber HNO_3 stabil.
- 4.) Die Rolle des H_2O bzw. CHCl_3 (Hydratation, Solvatation) wurde nicht berücksichtigt.

Es wurde versucht, anhand der Gleichungen (1) bis (4) die K_i -Werte zu bestimmen, mit denen die bestmögliche Anpassung an die experimentellen Daten zu erzielen ist. Das Rechenverfahren ist im Anhang beschrieben.

Dabei hat sich ergeben, daß durch das erwähnte Gleichungssystem (1-4) nur die Extraktionen bei $\text{H}^+_{\text{aq}} \leq 4$ M/L zufriedenstellend wiedergegeben werden können. Für H^+_{aq} -Konzentrationen größer als 4 M/L sind die obigen Annahmen nicht mehr gültig. Eine genaue Beschreibung der Extraktion in diesem Bereich ist kompliziert.

Die Regression im H_{aq}^+ - Konzentrationsbereich bis 4 M/L liefert folgende Werte:

$$K_2 = 9,2 \cdot 10^5 \text{ M/L}$$

$$K_3 = 220 \text{ M/L}$$

$$K_4 = 260 \text{ M/L}$$

Während die Werte für K_2 und K_4 mit den Literaturdaten durchaus vergleichbar sind, liegt der Wert von 220 M/L für K_3 um eine Größenordnung tiefer als die Literaturwerte. Weil aber K_3 stark pH-abhängig ist, ist anzunehmen, daß der K_3 -Wert bei höheren Säurekonzentrationen stark abnehmen wird. Falls der K_3 -Wert hoch ist ($>10^3$) würden außerdem die TcO_4^- -Ionen von den NO_3^- -Ionen aus der organischen Phase verdrängt werden, weil deren Konzentration um mehrere Größenordnungen höher ist als die der TcO_4^- -Ionen. Damit wäre das TcO_4^- nicht extrahierbar.

Das hier diskutierte theoretische Modell für die Extraktion des TcO_4^- erklärt im Zusammenhang mit den berechneten K_1 -Werten auch den experimentellen Befund, daß der Pertechnetat-Verteilungskoeffizient unter den experimentellen Bedingungen von der Tc-Gesamtkonzentration unabhängig ist. Der Befund, daß der Pertechnetat-Verteilungskoeffizient ungefähr proportional der Tetraphenylarsoniumchlorid-Gesamtkonzentration ist, /50/ wird ebenfalls erklärt.

2.2.2.3. Das System $\text{HNO}_3/\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4/30 \text{ Vol}\% \text{ TBP}$ in Dodekan

Dieses Extraktionssystem wurde untersucht, um zu prüfen, ob:

- 1.) Tetraphenylarsoniumpertechnetat in wässrigen Lösungen vollkommen dissoziiert ist,
- 2.) die Möglichkeit besteht, die Tc-Verteilung im PUREX-Prozess durch Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid zu beeinflussen.

Es wurde eine annähernd gesättigte $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ -Lösung in Wasser verwendet. Sie entstand durch Filtration ($0,45 \mu\text{m}$) der überstehenden Lösung einer $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ -Charge. Ein ml von dieser Lösung wurde mit 1 ml Säure (HNO_3) gemischt und mit 2 ml voräquilibriertem 30 Vol% TBP in Dodekan extrahiert. Die Ergebnisse der Extraktion (s. Abb. 10) zeigen ein identisches Extraktionsverhalten mit dem der freien HTcO_4 .

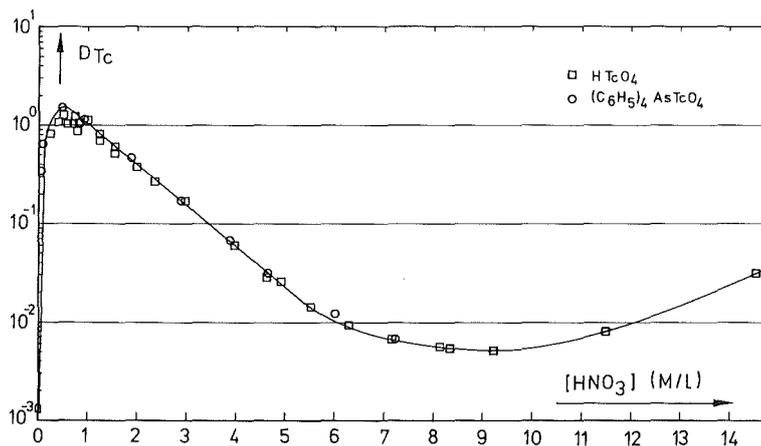


Abb. 10: Die Verteilungskoeffizienten von HTcO_4 , $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ im System 30 Vol% TBP in Dodekan / HNO_3 als Funktion der HNO_3 aq-Konz.

Demnach liegt das Tetraphenylarsoniumpertechnetat in wässrigen Lösungen vollkommen dissoziiert vor (d.H. als Ph_4As^+ , TcO_4^- und HTcO_4). Dieses Verhalten schließt eine Beeinflussung der Technetiumverteilung im PUREX-Prozess durch Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid aus.

2.2.2.4. Die Abtrennung des Pertechnetats aus plutoniumhaltigen Lösungen

Die Methode der Extraktion des Pertechnetats mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform bietet eine schnelle, einfache und effektive Methode, das Technetium von anderen Spaltprodukten oder Plutonium zu trennen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde experimentell demonstriert, daß eine Extraktion des TcO_4^- mit Ph_4AsCl in CHCl_3 und zwei bis drei Spülungen der organischen Phase mit verdünnter HNO_3 ausreichen, um das Tc von Pu soweit zu befreien, daß eine genaue Tc-Konzentrationsmessung mittels β -Flüssigszintillation möglich ist. Die Methode eignet sich nach spezieller Modifizierung für die Abtrennung des Tc aus echten HAF-Lösungen, die nach der Auflösung abgebrannter Brennelemente entstehen /56a/.

2.2.3. Die Extraktion von TcO_4^- mit Tributylphosphat (TBP) aus schwefelsauren Lösungen

Obwohl das Extraktionsverhalten von Pertechnetationen gegenüber TBP aus salpetersauren Lösungen weitgehend untersucht worden ist /21,58-66/ sind Literaturdaten über das Extraktionsverhalten des Pertechnetations aus schwefelsauren Lösungen sehr spärlich /60/. Es gibt lediglich Literaturdaten über das System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TBP}$ (ohne Tc) /67-69/. Jedoch wird diese Methode oft verwendet, um sehr kleine Mengen von Tc aus ökologisch interessanten Proben zu bestimmen /70/. Der Grund für die spärlichen Daten über das System $\text{TcO}_4^-/\text{TBP}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ist darin zu suchen, daß die kerntechnische Industrie aus Korrosionsgründen nur Salpetersäure verwendet. Die Verteilungskoeffizienten der Pertechnetiumsäure im System $\text{HTcO}_4/30 \text{ Vol\% TBP}$ in Dodekan/ $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sind jedoch niedrig, wie in der Abb. 11 graphisch dargestellt ist.

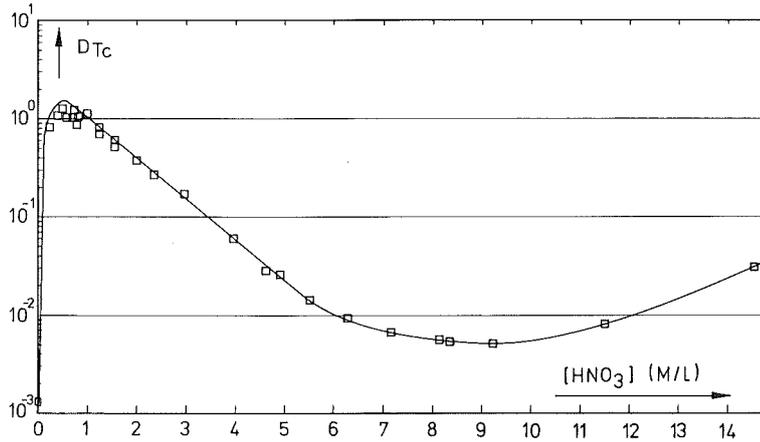


Abb. 11: Die Verteilungskoeffizienten von HTcO_4 für das System $\text{TcO}_4^-/30 \text{ Vol}\%$ TBP in Dodekan/ $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ als Funktion der HNO_3 -Konzentration der wässrigen Lösung

Dagegen sind die Verteilungskoeffizienten des TcO_4^- -Anions zwischen organischer Phase und wässriger schwefelsaurer Phase um Größenordnungen höher als in HNO_3 -sauren Systemen (s. Abb. 12).

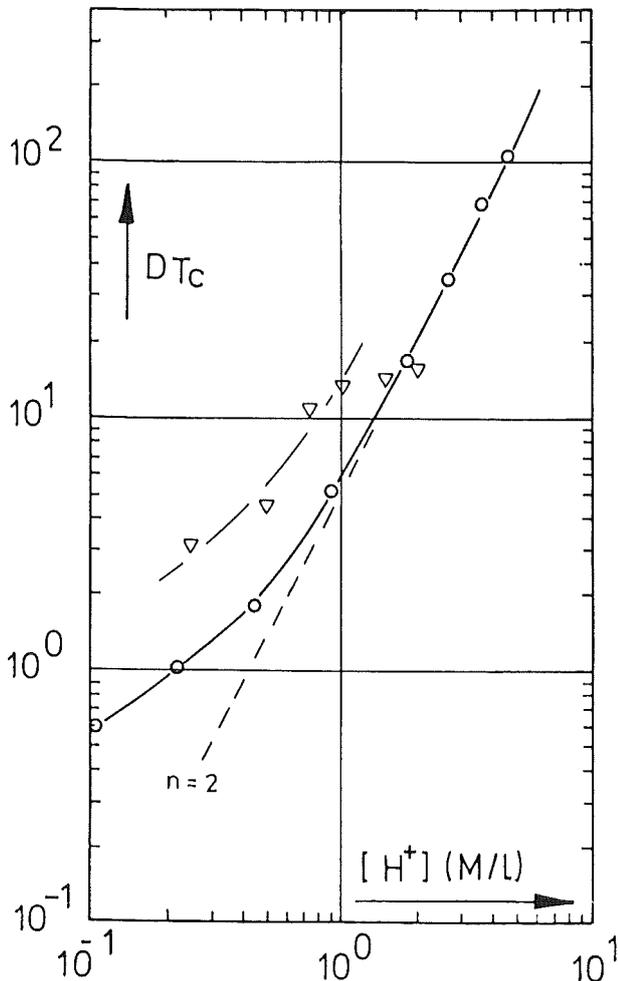


Abb. 12: Der Verteilungskoeffizient des TcO_4^- bei der Extraktion mit 30 Vol% TBP in Dodekan aus H_2SO_4 -sauren Lösungen.
 — : Berechnete Werte.
 ▽ : Werte aus /60/ (45% TBP in Dodekan).

In wässrigen Lösungen dissoziiert H_2SO_4 nach:



Die gesamte H^+ -Konzentration wurde durch potentiometrische Titration bestimmt. Für die Auswertung der Messdaten (Abb. 12) wurde als H^+ -Konzentration die Hälfte der potentiometrisch bestimmten H^+ -Gesamtkonzentration angenommen, denn für H_2SO_4 -Gesamtkonzentrationen größer als 0,1 M/L verhält sich die Schwefelsäure wie eine Monosäure.

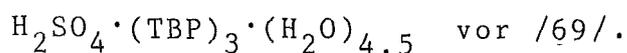
Vergleicht man die Diagramme der Abbildungen 11 und 12 miteinander, so stellt man fest, daß der Extraktionsmechanismus für die Extraktion des Pertechnetatanions aus Schwefelsäure von dem Extraktionsmechanismus aus Salpetersäure verschieden sein muß. Die Unterschiede zwischen den beiden Mechanismen lassen sich durch:

- 1.) größere H^+ -Aktivitäten bei einer H_2SO_4 -Lösung als bei einer äquimolaren HNO_3 -Lösung,
- 2.) die viel kleinere Extrahierbarkeit der H_2SO_4 , verglichen mit derjenigen von HNO_3
- 3.) eine größere H_2O -Konzentration in der organischen Phase im Falle von H_2SO_4

nicht erklären.

Vielmehr liegt der Verdacht nahe, daß TCO_4^- über eine H_2SO_4 -Brücke in die organische Phase extrahiert wird (Im System $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{HTcO}_4/\text{TBP}/\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ wurde postuliert, daß Technetium als $\text{TBP-HTcO}_4-(\text{HOH}\cdot\text{TBP})_3$ extrahiert wird /21/).

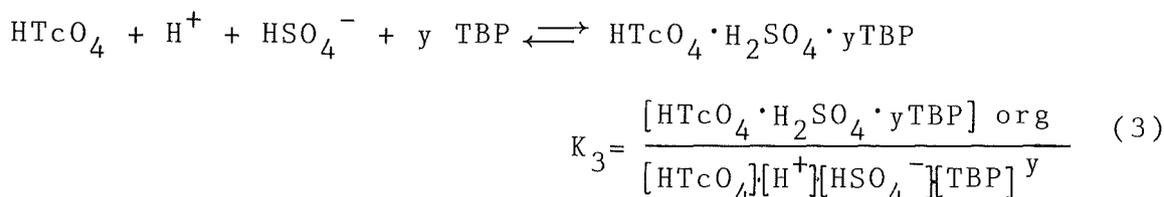
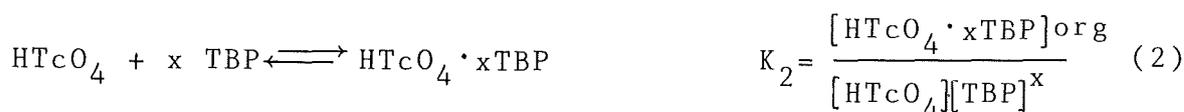
Für eine $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ größer als 2 M/L ist die Konzentration der H_2SO_4 in der organischen Phase leicht messbar. Laut Literaturangaben liegt die Schwefelsäure in der organischen Phase als



Dieser Komplex vermag stärkere H-Bindungen einzugehen als der Komplex $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{TBP}$, weil H_2SO_4 einen viel stärker sauren Charak-

ter besitzt als Wasser. Durch eine Wasserstoffbindung an ein O-Atom der TcO_4^- -Gruppe läßt sich $HTcO_4$ leichter extrahieren als durch eine $H_2O \cdot TBP$ -Spezies. Allerdings überwiegt bei sehr kleinen H^+ -Konzentrationen der wässrigen Phase die Extraktion als $HTcO_4 \cdot 4TBP$ /23/.

Aufgrund der erwähnten Überlegungen läßt sich folgendes Schema aufstellen:



Aus 1,2,3, und mit $[H^+] = [HSO_4^-]$ wird der Verteilungskoeffizient für TcO_4^- ($D_{Tc} = [Tc]_{org} / [Tc]_{aq}$) zu:

$$D_{Tc} = \frac{K_2 \cdot [TBP]^x + K_3 \cdot [H^+]^2 \cdot [TBP]^y}{1 + \frac{K_1}{[H^+]}} \quad (4)$$

Eine rechnerische Anpassung der experimentellen Daten durch Anwendung der Gleichung 4 ergab für 30 % TBP in Dodekan (1,1 M/L) folgende Werte:

$$K_1 = 0,19 \text{ M/L}$$

$$K_2 \cdot [TBP]^x = 1,58$$

$$K_3 \cdot [TBP]^y = 5,17 \text{ M}^{-2} \cdot \text{L}^2$$

Für x kann man die Literaturwerte für die Extraktion von TcO_4^- aus verdünnten salpetersauren Lösungen verwenden /23/.

In Abwesenheit von HNO_3 ($[H^+]_{aq} = 0$) ist $x = 4$, d.h. die Per-technetiumsäure ist in der organischen Phase zu vier TBP-Mo-

lekülen koordiniert. Für eine $\text{HNO}_3(\text{aq})$ -Konzentration von 1 M/L ist $x = 3$. Legt man den Wert $x = 4$ zugrunde, bekommt man für K_2 den Wert $1,08 \text{ M}^{-4} \cdot \text{L}^4$. Der Wert für y läßt sich aus den in der Literatur berichteten Daten /60/ zu $y = 3$ errechnen (Abb. 13). Für $y = 3$ ist $K_3 = 3,88 \text{ M}^{-5} \text{L}^5$. Der Wert für K_1 (0,19 M/L) stimmt mit dem durch potentiometrische Messungen ermittelten Wert von 0,18 (s. 2.1.5.) recht gut überein. Der gefundene Wert $1,08 \text{ M}^{-4} \text{L}^4$ für K_2 stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Wert von $K_2 = 1,10 \text{ M}^{-4} \text{L}^4$ /21/ ebenfalls überein.

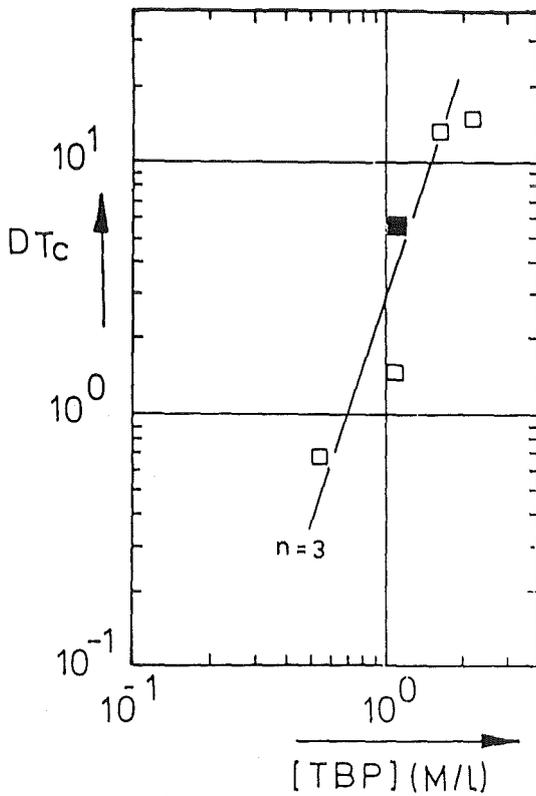


Abb. 13:
Der Pertechnetatverteilungskoeffizient zwischen TBP in Dodekan und 1 M/L Schwefelsäure.
□:Werte aus /60/

2.3. Die spektroskopische Bestimmung des vierwertigen Technetiums (über die Herstellung von Tc(IV)-Lösungen s. 3.3.7.)

Für die direkte Bestimmung des vierwertigen Technetiums wird die Absorptionsspektroskopie herangezogen. Tc(IV) hat die elektronische Konfiguration d^3 und zeigt Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich /1,3,5/. So sind z.B. die Hexahalogenokomplexe des vierwertigen Technetiums ausführlich diskutiert worden /5/. In d^3 -Systemen V(II), Cr(III), Mo(III), Mn(IV), Tc(IV), Re(IV), Ir(VI) sind neben den erlaubten Übergängen auch Spin-verbotene Übergänge, die zu Spin-Paarung innerhalb des t_{2g} Terms führen, beobachtet worden /71/.

Das vierwertige Technetium liegt in Lösungen als TcO^{2+} vor. Weil, wie erwähnt, die Zwischenstufen Tc(V) und Tc(VI) instabil gegenüber Disproportionierung sind, liegt meistens Tc(IV) neben Tc(VII) vor. Das siebenwertige Technetium absorbiert aber nur im UV-Bereich (s. Abb.6), so daß die Messung der Absorption des Tc(IV) möglich ist, vorausgesetzt, daß keine störenden Ionen in der Lösung vorhanden sind.

Tc(IV)-Lösungen in HNO_3 sind je nach Konzentration des Technetylions, TcO^{2+} , weinrot bis braun gefärbt. In niedrigen bzw. mittleren Konzentrationen zeigt das Spektrum eine Schulter bei ca. 470 nm (21280 cm^{-1}). Mit steigender Konzentration wird die Absorption zunehmend vom starken Untergrund überdeckt. (s. Abb.33). Obwohl in den Spektren von Tc(IV) kein scharfer Peak zu sehen ist, gilt für mittlere Tc-Konzentrationen das Lambert-Beer'sche Gesetz bei allen Wellenlängen zwischen 400 und 600 nm. Abb. 14 zeigt eine aufgenommene Eichkurve zur spektroskopischen Bestimmung des vierwertigen Technetiums in HNO_3 -sauren wässrigen Lösungen, Der berechnete Extinktionskoeffizient bei 470 nm beträgt $658\text{ M}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$. Der gemessene Wert stimmt mit dem in der Literatur erschienenen entsprechenden Wert bei 500 nm von $400\text{ M}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ überein /73/. In /72/ wurde berichtet, daß Tc(IV) in schwach H_2SO_4 -sauren Lösungen Absorptions-Banden bei 500 und 320 nm aufweist.

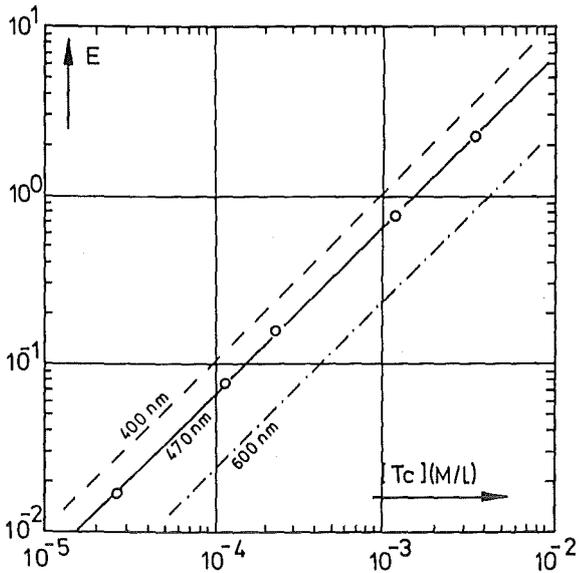


Abb. 14:
Eichkurve für die spektrophotometrische Bestimmung des vierwertigen Technetiums (TcO^{2+})

2.4. Das Extraktionsverhalten des vierwertigen Technetiums /74,75/

2.4.1. Die Extraktion von Tc(IV) mit 30 Vol% TBP in Dodekan

Das Verhalten des vierwertigen Technetiums gegenüber TBP ist für den PUREX-Prozess von besonderer Bedeutung, weil davon seine Verteilung in der B-Batterie abhängt. Die Verteilungskoeffizienten des Tc(IV) in TBP sind in Abb. 15 (Kurven (1) und (2)) aufgetragen.

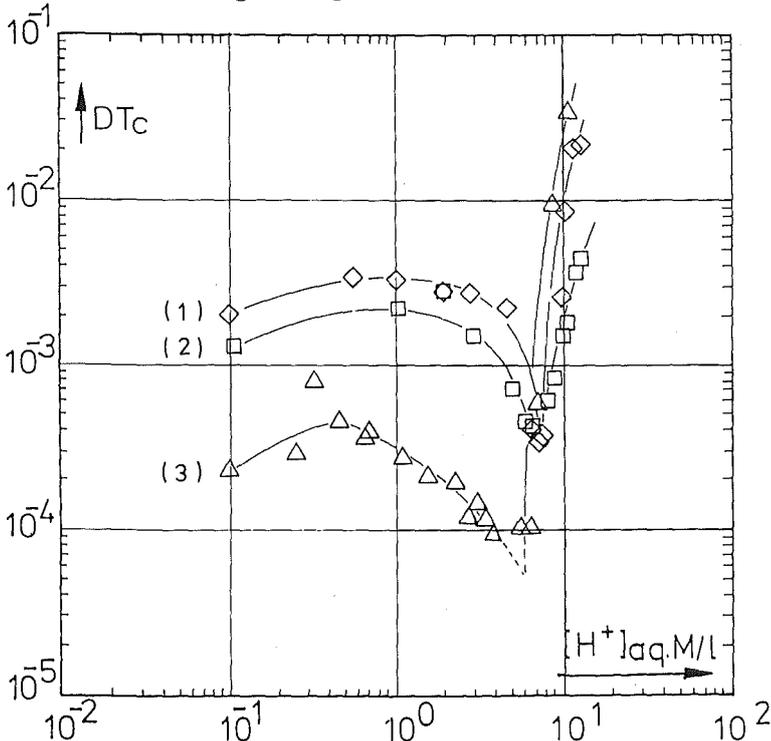


Abb. 15:
Der Verteilungskoeffizient von Tc(IV) im System $H_2O/HNO_3/Tc(IV)/30$ Vol% TBP in Dodekan (1),(2) unger.TBP in Dodekan (3) HDBP-freies TBP in Dod.

2.4.2. Die Extraktion von Tc(IV) mit HDBP-freiem TBP

Kommerzielles Tributylphosphat enthält immer Spuren von Dibutylphosphorsäure, $(C_4H_9O)_2POH$, die je nach Lagerungsbedingungen Konzentrationen bis 10^{-4} M/L erreichen können /76/.

HDBP vermag Kationen leicht zu extrahieren/57,77/und seine Anwesenheit im verwendeten TBP kann die Daten für die Verteilungskoeffizienten verfälschen. Um den Extraktionseffekt des HDBP zu eliminieren, wurde das verwendete TBP vor seiner Anwendung vom HDBP befreit. Dies geschah durch Waschen mit einer 10%-igen Na_2CO_3 -Lösung und anschließender Behandlung mit H_2O und 0,1 M/L HNO_3 . Die Extraktion von Tc(IV) mit HDBP-freiem TBP lieferte Daten für die Verteilungskoeffizienten die in Abb. 15 (Kurve (3)) graphisch dargestellt sind.

Es ist offensichtlich, daß der Tc-Verteilungskoeffizient in reinem TBP bei Säurekonzentrationen kleiner als 7 M/L im Vergleich zu mit HDBP verunreinigtem TBP um eine Zehnerpotenz fällt.

Technetium (IV) kann mit 30 Vol% TBP in Dodekan aus salpetersauren Lösungen mit H^+ -Konzentrationen kleiner als 6 M/L nicht extrahiert werden. Erst bei hohen Säurekonzentrationen findet eine meßbare Extraktion statt. Das Technetium, das bei Säurekonzentrationen kleiner als 6 M/L in der organischen Phase gefunden wurde, ist offensichtlich Tc(VII). Dafür spricht sowohl die Ähnlichkeit des Verlaufs des Verteilungskoeffizienten bei der Abb. 13 (Kurve (3)) mit dem Verlauf des Verteilungskoeffizienten des Pertechnetats als auch die Tatsache, daß ein Tc(VII)-Anteil von nur $7,5 \cdot 10^{-2}$ % (s. Anhang) an dem gesamten Technetium ausreicht, um die gemessenen Verteilungskoeffizienten (der Größenordnung 10^{-4}) zu ergeben.

Vierwertiges Technetium wird auch von konzentrierten HNO_3 -Lösungen, bis 12 M/L, nicht oxidiert. Das Technetium, das im H^+_{aq} -Konzentrationsbereich ab 6 M/L in der organischen Phase gemessen wird, muß vierwertiges Technetium sein: Wie aus der Abb. 11 zu entnehmen ist, beträgt der D_{TcO_4} bei 10 M/L nur $8 \cdot 10^{-3}$, bei den Kurven (1) bis (3) (Abb. 15) dagegen ca. $3 \cdot 10^{-2}$. Die Rückextraktion des Technetiums (IV) aus der orga-

nischen Phase einer Probe mit ca. 10 M/L $[H^+]_{aq}$ mit verdünnter Säure zeigt einen Abfall des Verteilungskoeffizienten, der nicht dem Verhalten des Pertechnetats entspricht. Spektroskopische Untersuchungen des rückextrahierten Technetiums zeigte die Abwesenheit von siebenwertigem Technetium. Eine mögliche Erklärung dieses Sachverhalts dürfte die Bildung von NO_3^- -Komplexen des TcO^{2+} sein z.B. $TcO(NO_3)_2$, welche sich mit TBP extrahieren lassen.

2.4.3. Die Extraktion des vierwertigen Technetium mit HDBP

Di-n-butylphosphorsäure (HDBP) vermag, wie schon erwähnt, Kationen zu extrahieren /57,77-86/. Tc(IV) liegt in sauren Lösungen als TcO^{2+} vor und läßt sich gut mit HDBP extrahieren.

2.4.3.1. Die Extraktion des Tc(IV) mit 3 Vol% HDBP und 30 Vol% TBP in Dodekan

Um die Extraktion des Tc(IV) durch HDBP und TBP zu untersuchen, wurde zuerst die Säurekonzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten untersucht. Dabei betrug die HDBP-Konzentration 0,12 M/L und die TBP-Konzentration 1,0 M/L. Die experimentellen Daten sind in der Abb. 16 graphisch dargestellt.

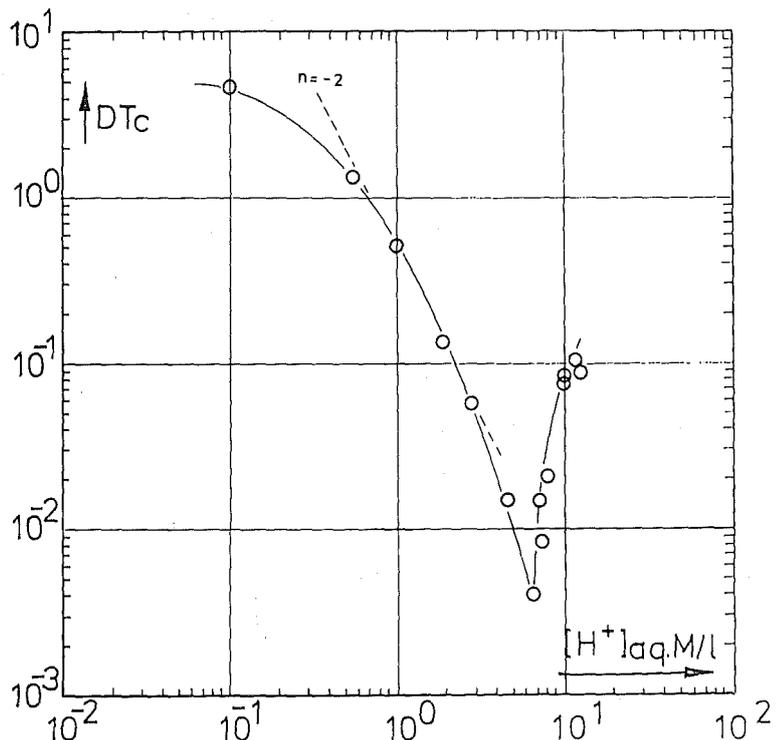


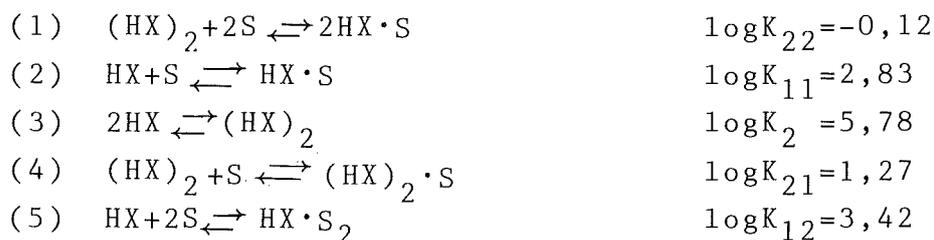
Abb. 16:
Der Tc(IV)-Verteilungskoeff. im System $HNO_3/30\%$ TBP + 3% HDBP in Dodekan

Aus der Abb. 16 ist leicht zu erkennen, daß bei Säurekonzentrationen bis ca. 6 M/L Tc(IV) durch HDBP extrahiert wird, ab ca. 7 M/L dagegen dominiert die schon erwähnte Extraktion des Tc(IV) durch TBP.

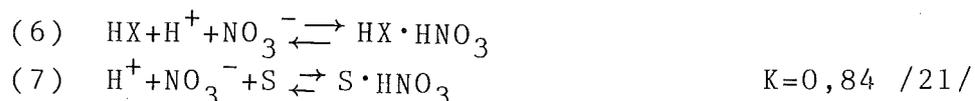
Aus der Abb. 16 läßt sich entnehmen, daß Tc(IV) als zweiwertiges Kation vorliegt und zwar aus folgenden Gründen:

Das System HDBP/TBP/Lösungsmittel wird durch die folgenden heterogenen Gleichgewichte beschrieben /57/.

(HX=HDBP, S=TBP)



Ist eine extrahierbare Säure wie HNO_3 anwesend, müssen mindestens noch die Gleichgewichte



in Betracht gezogen werden.

Wenn noch ein extrahierbares Ion (z.B. TcO^{2+}) in sehr kleinen Konzentrationen dazukommt, findet ausserdem die Reaktion:



Der Tc-Verteilungskoeffizient (D_{Tc}) muß also proportional dem Quadrat der $(HDBP)_2$ -Konzentration und umgekehrt proportional dem Quadrat der H^+ -Konzentration sein, wenn die Konzentration aller anderen Komponenten konstant gehalten wird (s. 2.4.3.2).

Wenn aber, bei konstanter HDBP-Gesamtkonzentration, die H^+ -Konzentration stark variiert wird, treten die Reaktionen (6) und (7) in Erscheinung. Sie bewirken, daß mit zunehmender HNO_3 -Konzentration HDBP und TBP mit HNO_3 gebunden werden. Dies hat zur Folge, daß der Tc-Verteilungskoeffizient nur annähernd dem Quadrat der H^+ -Konzentration umgekehrt proportional ist. In der Abb. 16 ist das der Fall im Säurekonzentrationsbereich von ca. 0,5 bis 4 M/L.

2.4.3.2. Die Extraktion des Tc(IV) mit HDBP und 30 Vol% TBP bei verschiedenen HDBP und Tc-Konzentrationen

Bei zwei verschiedenen HDBP-Konzentrationen (0,12 und 0,036 M/L) wurden Proben mit verschiedenen Tc-Beladungen untersucht. Die $\text{HNO}_3(\text{aq})$ -Konzentration betrug konstant 3,0 M/L. Die Ergebnisse sind in Abb. 17 dargestellt.

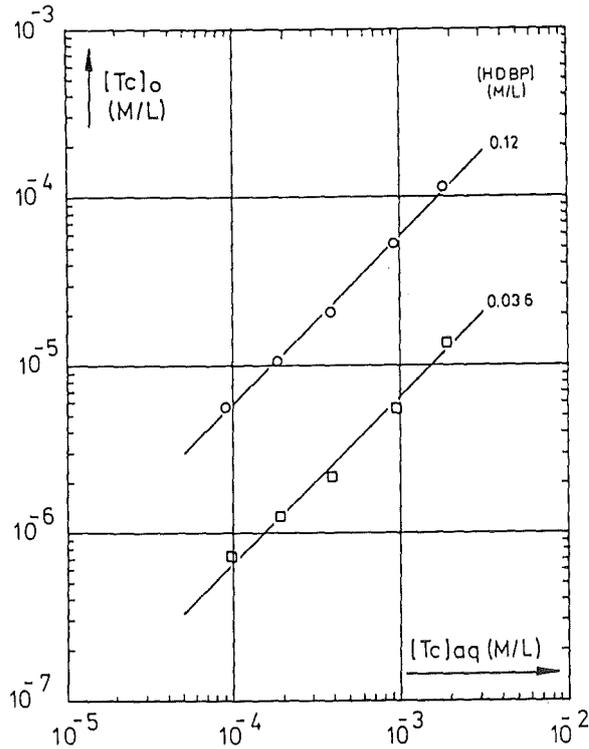


Abb.17: Die Tc(IV)-Verteilung zwischen HDBP und 30 Vol% TBP in Dodekan und 3,0 M/L HNO_3 -Lösungen

Der Tc-Verteilungskoeffizient ist unabhängig von der Tc-Beladung. Das sollte auch theoretisch so sein, weil das Verhältnis $[\text{Tc}]_{\text{org}}/[(\text{HDBP})_2]$ kleiner als 10^{-3} ist /57/.

Der mittlere Verteilungskoeffizient beträgt für $[\text{HDBP}] = 0,12$ M/L $6,04 \cdot 10^{-2}$ und für $[\text{HDBP}] = 0,036$ M/L $6,62 \cdot 10^{-3}$

Es gilt also, daß der Tc-Verteilungskoeffizient proportional dem Quadrat der HDBP-Konzentration ist. Das war auch theoretisch für ein zweiwertiges Kation erwartet worden (s.Kap. 2.4.3.1.).

2.4.3.3. Die Extraktion des Tc(IV) mit HDBP in Dodekan

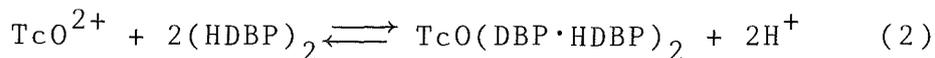
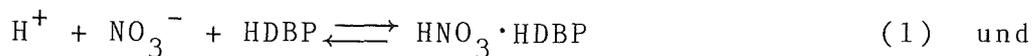
a.) 30 Vol% HDBP in Dodekan

Die Extraktion des Tc(IV) mit 30 Vol% HDBP in Dodekan aus salpetersauren Lösungen führt oft zu der Bildung einer dritten Phase. Die organische Phase trennt sich auf in eine leichtere technetiumarme Phase und in eine schwerere technetiumreiche Phase. Weil diese Auftrennung ungünstig für analytische Zwecke ist, wurde dieses System nicht weiter untersucht.

b.) 15 Vol% HDBP in Dodekan

Bei der Extraktion des Tc(IV) mit 15 Vol% HDBP in Dodekan (0,6 M/L) bildet sich bei kleiner Tc-Konzentration keine dritte Phase. Dennoch sind die Tc-Verteilungskoeffizienten bei dieser HDBP-Konzentration noch hoch, wie aus der Abb. 18 zu entnehmen ist.

Die Extraktion kann durch die Reaktionen:



beschrieben werden.

Unter der Voraussetzung, daß die Löslichkeit des TcO^{2+} -HDBP-Komplexes in Wasser vernachlässigbar gering ist und ohne die Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen Ionen und die Reaktion (1) zu berücksichtigen, ergibt sich aus der Reaktion (2):

$$\left. \begin{aligned} K_2 &= \frac{[\text{TcO}(\text{DBP} \cdot \text{HDBP})_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{TcO}^{2+}] \cdot [(\text{HDBP})_2]^2} \\ D_{\text{Tc}} &= \frac{[\text{TcO}(\text{DBP} \cdot \text{HDBP})_2]}{[\text{TcO}^{2+}]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow D_{\text{Tc}} = K_2 \cdot \frac{[(\text{HDBP})_2]^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[(\text{HDBP})_2] = 0,3 \text{ M/L}$$

Demnach sollte der D_{Tc} umgekehrt proportional dem Quadrat der $[H^+]$ sein.

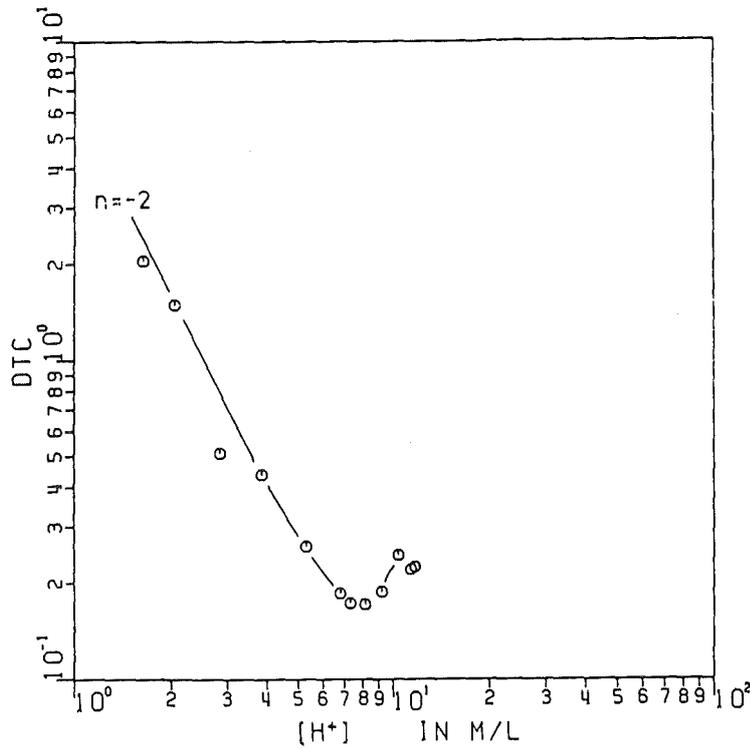


Abb.18: Der Tc(IV)-Verteilungskoeffizient zwischen 15 Vol% HDBP in Dodekan und salpetersauren Lösungen

Tatsächlich ist in der Abb. 18 zwischen $\log D_{Tc}$ und $\log[H^+]$ eine lineare Abhängigkeit (Steigung = -2), bis ca. 5 M/L H^+ - Konzentration festzustellen.

Anhand der experimentellen Daten werden für K_2 die Werte: 61,6; 70,0; 72,8 und 81,8 berechnet. Durchschnitt:

$$K_2 = 71,5 \text{ (in Dodekan).}$$

2.4.3.4. Die Extraktion des Tc(IV) mit HDBP in Benzol

In Benzol haben HDBP-Komplexe eine bessere Löslichkeit als in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. So ist es möglich, auch bei großen HDBP-Konzentrationen Extraktionen durchzuführen. Es wurden zwei Messreihen durchgeführt bei 0,15 bzw. 2,92 M/L HNO_3 -Konzentrationen.

Obwohl HDBP in Benzol auch bei sehr verdünnten Lösungen als Dimer $(\text{HDBP})_2$ vorliegt /57/, sind die D_{Tc} -Werte in der Abb.19 wegen der besseren Übersichtlichkeit gegen die HDBP-Gesamtkonzentration aufgetragen.

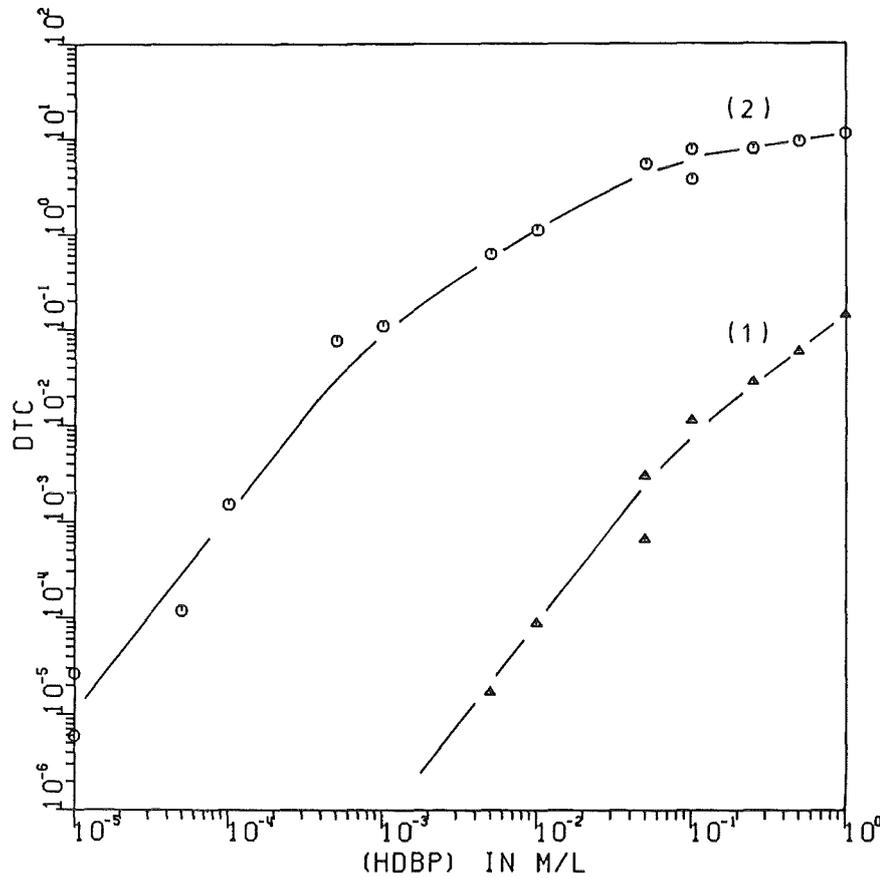
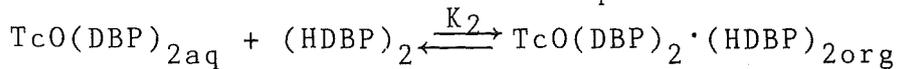
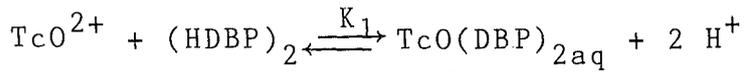


Abb.19: Der Tc(IV)-Verteilungskoeffizient zwischen HDBP in Benzol und 2,92 (Kurve 1) bzw. 0,15 M/L (Kurve 2) HNO_3 -Lösungen

Wie es leicht festzustellen ist, nimmt der Tc-Verteilungskoeffizient für dieselbe HDBP-Konzentration um mehrere Größenordnungen ab, wenn man die H^+ -Konzentration zwischen 0,15 und 3,0 M/L variiert.

Um den Verlauf der Kurve (1) in Abb. 19 zu erklären, wurde die Annahme gemacht, daß die Extraktion des TcO^{2+} von HDBP in Benzol nach folgendem Mechanismus geschieht



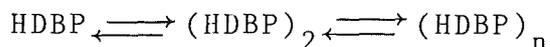
wobei die Spezies $\text{TcO}(\text{DBP})_2$ in Benzol schwer löslich ist (vergleiche/85/).

Für die Kurve (1) gilt, daß $[\text{HNO}_3] = 2,92 \text{ M/L}$. Die Aktivitätskoeffizienten bleiben also konstant. Die Abnahme der Konzentration des freien HDBP bleibt wegen der Bildung des $\text{HNO}_3 \cdot \text{HDBP}$ -Komplexes auch prozentual konstant. In erster Näherung können sowohl die Aktivitätskoeffizienten, wie auch die Abnahme der HDBP-Konzentration vernachlässigt werden.

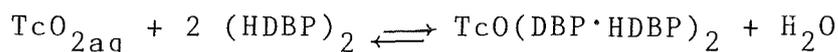
Anhand des obigen Gleichungssystems wurde eine rechnerische Simulation der Tc-Extraktion zur Anpassung an die experimentellen Daten durch Variation der K_1 - und K_2 -Werte durchgeführt. Sie gab mit den Werten $K_1 = 60 \text{ M/L}$ und $K_2 = 0,42 \text{ M}^{-1}\text{L}$ ziemlich genau den Verlauf der Kurve (1) in der Abb.19 wieder. Der Wert $K_1 \cdot K_2$ (für Benzol) liegt in der gleichen Größenordnung wie der Wert 71,5, der in Kap.2.4.3.3. für Dodekan berechnet wurde. Anhand dieses Modells lässt sich der Verlauf der Kurve (2) in der Abb.19 nicht erklären. Die berechneten Werte unterscheiden sich erheblich von den gemessenen. Wahrscheinlich ist die Bildung des $\text{HNO}_3 \cdot \text{HDBP}$ -Komplexes für diesen Sachverhalt verantwortlich.

2.4.3.5. Der Tc(IV) - HDBP - Komplex

Dibutylphosphorsäure liegt in organischen Reagentien dimer vor:



Das vierwertige Technetium reagiert mit HDBP:



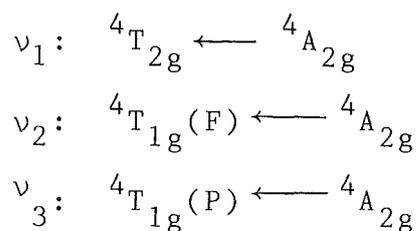
Frisch hergestelltes $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wurde mit HDBP in einem Molverhältnis 1:4 in 5 ml Pentan zusammengebracht. Der verschlossene Behälter wurde langsam gedreht. Schon nach einigen Stunden färbte sich die Pentanlösung rötlich. Nach ca. einer Woche wies die rote Lösung ein Verhältnis Tc:HDBP von 1:11 auf. Nach längerer Reaktionszeit (3-4 Wochen) verschob sich das Tc:DBP Verhältnis zu 1:4 und blieb konstant.

Die rote Pentanlösung zeigte ein Absorptionsspektrum (Abb.20), das mit dem des vierwertigen Technetiums (d^3 -System) konsistent ist.

Die Absorptionsbanden liegen bei:

λ (nm)	E (cm^{-1})	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)
472	21186	2220
301	33225	2420
ca. 240	43500 bis	$>10^4$
	41650	

Die Form des Spektrums und die Lage der Absorptionsbanden deuten auf eine hohe Koordinationssymmetrie des TcO^{2+} hin. Unter der Annahme einer O_h -Symmetrie sind für Tc(IV) drei Übergänge erlaubt /71/:



Die dazu gehörenden Energien sind:

$$\nu_1: \quad 10 \text{ Dq} \sim 20-21 \text{ kk}$$

ν_2 : 18 Dq ~ 33 kk

ν_3 : 12 Dq + 15 B ~ 41-43 kk

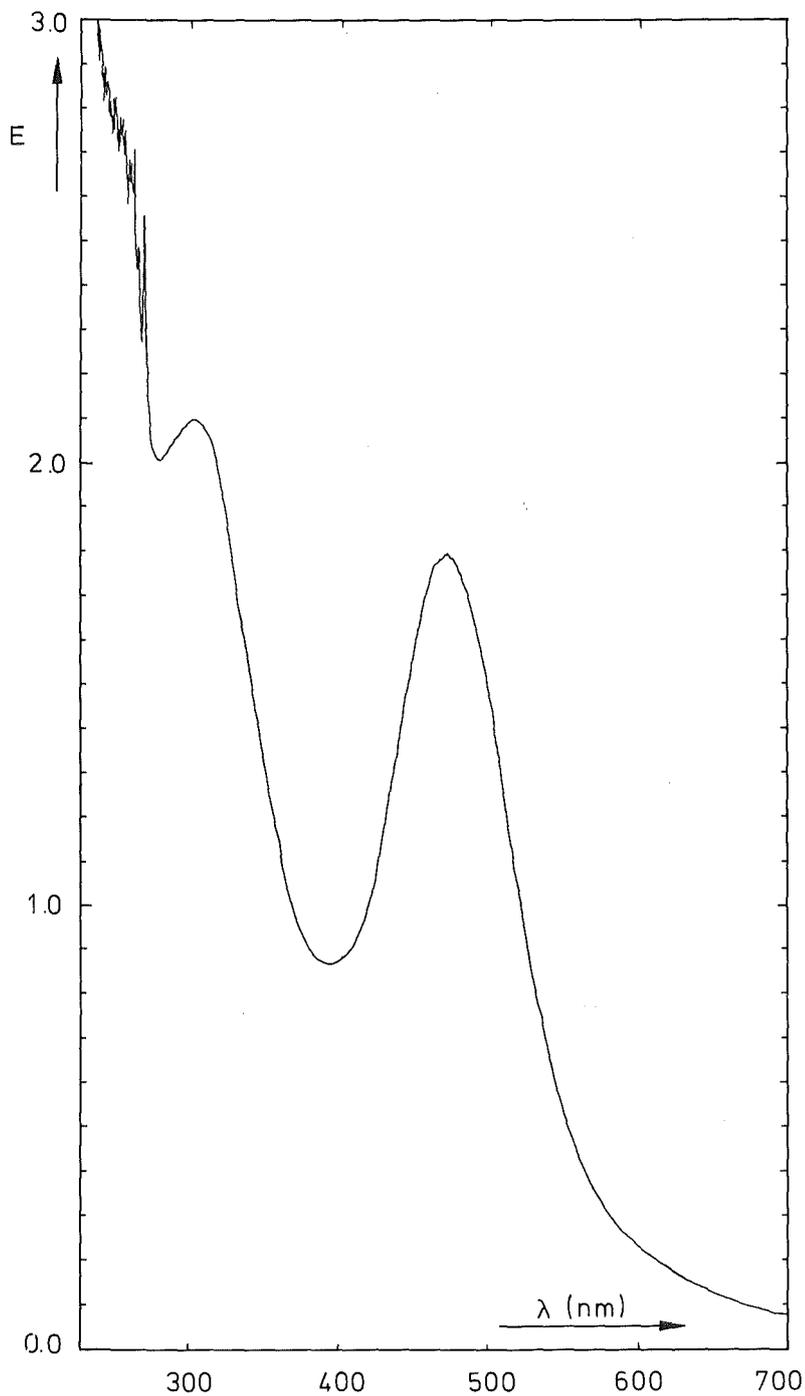


Abb. 20:
Das Absorptionsspektrum des
Tc(IV)-HDBP-Komplexes zwischen
700 und 220 nm.
[Tc(IV)] = $7.2 \cdot 10^{-4}$ M/L

Das Vorliegen einer hohen Symmetrie wurde durch Elektronenspinresonanzspektroskopie bestätigt. Die Pentanlösung wurde in Methyltetrahydrofuran (Me-THF) verdünnt (Me-THF erstarrt

bei tiefen Temperaturen glasartig) und bei 3 K das ESR-Spektrum aufgenommen (Abb. 21).

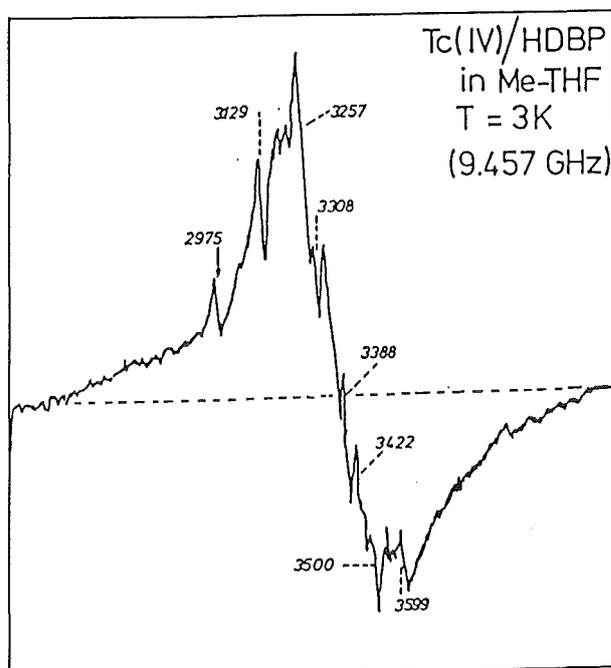


Abb. 21: Das ESR-Spektrum des Tc(IV)-HDBP-Komplexes in Methyltetrahydrofuran bei 3 K

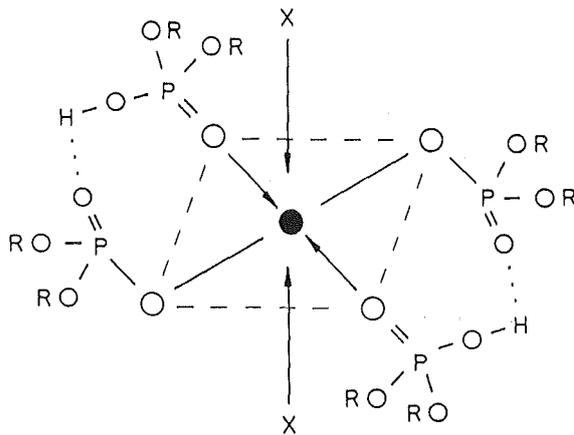
Der Kernspin des ^{99}Tc beträgt $9/2$.

Wie aus Abb. 21 zu ersehen ist, zeigt das Tc(IV)-Spektrum einen Peak bei $\bar{g} = 1,999$, der in 8 Peaks aufgelöst ist. Theoretisch wären zwischen 2900 und 3600 Gauß 10 Peaks zu erwarten. Die zwei fehlenden Peaks liegen offensichtlich zwischen den Peaks bei 3129 und 3257 Gauß.

Der mittlere Aufspaltungsfaktor \bar{g} ist mit dem \bar{g} -Faktor von Tc(IV) in K_2PtCl_6 ($\bar{g} = 1,9896$) vergleichbar /87/. Weiterhin korreliert er mit den \bar{g} -Werten für Tc(IV), das in SnO_2 eingebaut ist ($\bar{g}_x = 1,972$; $\bar{g}_y = 1,962$; $\bar{g}_z = 1,975$)/88/.

Strukturvorschlag:

Aufgrund der erhaltenen spektroskopischen Daten muß das Technetylion sechsfach koordiniert sein. Weil das Dibutylphosphat dimer vorliegt, kommt als wahrscheinliche Struktur folgende in Frage:



x ist H_2O bzw. Methyltetrahydrofuran.

2.4.3.6. Das Verhalten des Tc(IV)-HDBP-Komplexes im System:
30 Vol% TBP in Dodekan/ HNO_3 / H_2O

Um Informationen über die Stabilität des Tc(IV)-HDBP-Komplexes zu sammeln wurde sein Extraktionsverhalten im oben genannten System untersucht. Der Komplex wurde wie in Kap. 2.4.3.5. beschrieben hergestellt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 22 dargestellt.

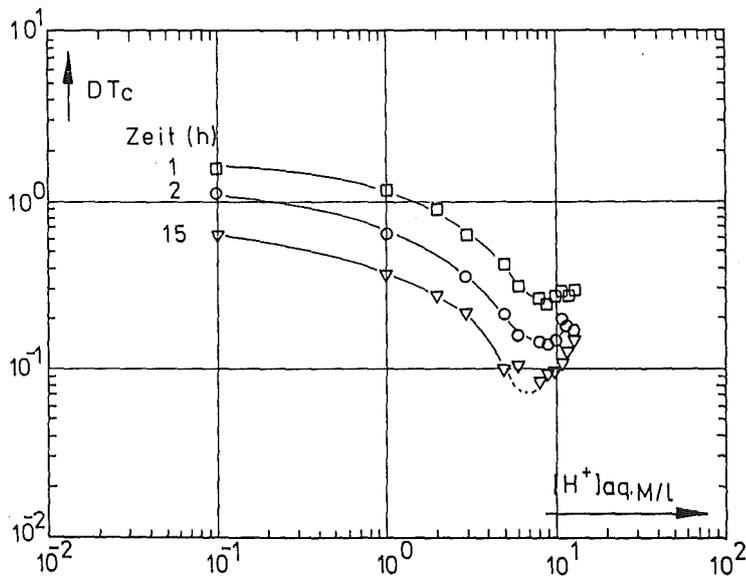


Abb. 22: Die Extraktion des Tc(IV)-HDBP-Komplexes mit 30 Vol% TBP in Dodekan aus HNO_3 -Lösungen

Ein Vergleich der Abb. 22 mit der Abb. 16 führt zu dem Schluß, daß (bei der Abb. 22) der Tc-Verteilungskoeffizient viel zu hoch liegt. Das gilt auch nach einer Reaktionszeit (Schütteln der Phasen) von ca. 15 Stunden. Für die HDBP-Konzentration, die hier verwendet wurde (ca. $4 \cdot 10^{-4}$ M/L), müßte der Tc-Verteilungskoeffizient um den Faktor 10^5 kleiner sein (s. dazu Kap. 2.4.3.2. und 2.4.3.4.)

Der Tc(IV)-HDBP-Komplex ist demnach kinetisch sehr stabil. Diese kinetische Stabilität des Tc(IV)-HDBP-Komplexes wurde auch durch andere Experimente (mehrmalige Extraktion und Rückextraktion einer Tc(IV) - Tc(VII)-Lösung mit 30 Vol% TBP und 3 Vol% HDBP in Dodekan) bestätigt.

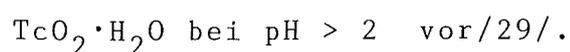
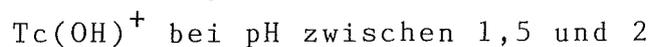
Dieses Extraktionsschema liefert mit seiner Ähnlichkeit mit der Abb. 16 auch eine zusätzliche Bestätigung dafür, daß das Technetium, das durch Reduktion mit Hydrazin in salpetersauren Lösungen entsteht, vierwertiges Technetium ist.

2.4.4. Die Extraktion von Tc(IV) mit HTTA

Thenoyltrifluoroacetone (TTA) ist ein β -Diketon, das zur Extraktion von Metallkationen eingesetzt wird. In wässrigen Lösungen bildet sich das Ketohydrat (a), dieses wandelt sich jedoch schnell und quantitativ, bei größeren pH-Werten, in seine Enolform (b) um.

Dank seiner $-\text{CF}_3$ -Gruppe besitzt die Enolform eine hohe Acidität ($\log K_{\text{HTTA}} = -6,31$). Dadurch sind Extraktionen aus sauren Lösungen möglich. Das Metallion wird durch den Enolsauerstoff gebunden und zusätzlich von dem Ketosauerstoff koordiniert /57/. Diese Chelatverbindungen sind in Benzol und anderen Lösungsmitteln gut löslich.

Die Extraktion des Tc(IV) durch HTTA wurde bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Unter diesen experimentellen Bedingungen kommt Tc(IV) als:



Die Ionenstärke der Lösung wurde durch Zugabe von NaNO_3 (0,5 M/L) konstant gehalten. Der pH-Wert wurde mit einer Genauigkeit von ca. 0,5 Einheiten gemessen. Als Lösungsmittel wurde Xylol oder Benzol verwendet.

Die besten Ergebnisse wurden mit einer HTTA-Konzentration von 0,1 M/L in Benzol erhalten (Abb. 23). Bei kleinen HTTA-Konzentrationen (0,01 M/L) bildet sich leicht $\text{TcO}_2 \cdot \text{aq}$ als Niederschlag.

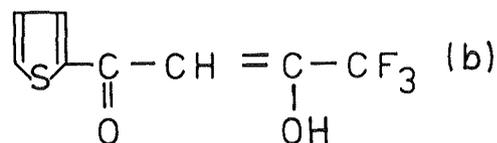
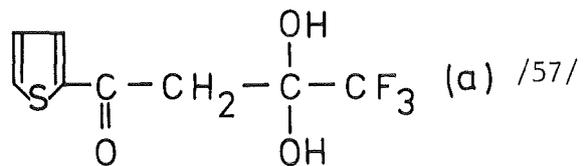
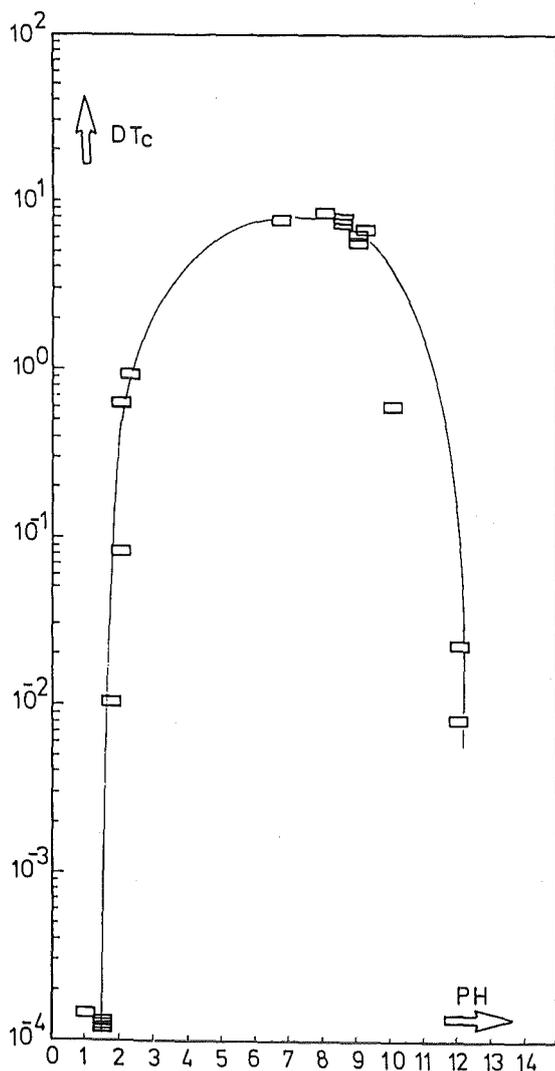
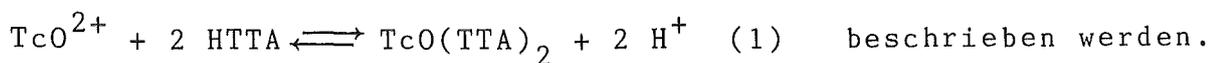
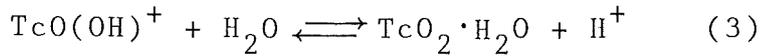
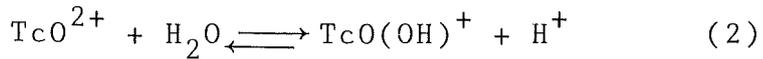


Abb. 23:
Der Tc(IV)-Verteilungskoeffizient zwischen 0,1 M/L HTTA in Benzol und wässrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten

Die Extraktion kann durch die heterogene Reaktion:



Konkurrierende Reaktionen sind:



Die Reaktion (1) hat zur Folge, daß der Verteilungskoeffizient ansteigt, die Reaktionen (2) und (3) verursachen das Absinken des Verteilungskoeffizienten bei größeren pH-Werten.

Die Tatsache, daß der Verteilungskoeffizient im pH-Bereich zwischen 1,5 bis 2,5 um 10^4 zunimmt, ist eher durch die Reaktion (1) und den Umwandlungsprozeß der Ketoform des HTTA in seine Enolform zu verstehen, als daß Tc(IV) als vierfach geladenes Kation extrahiert wird.

2.5. Die Trennung Tc(VII)/Tc(IV)

2.5.1. Die Trennung TcO_4^- /Tc(IV) durch Extraktion

Die besten Extraktionsmethoden für die Trennung des Tc(VII) von dem Tc(IV) sind die Extraktionen des Pertechnetats mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform oder mit TBP aus schwefelsauren Lösungen. Das Tc(IV) bleibt, als nicht extrahierbar, quantitativ in der wässrigen Lösung zurück. Wie die Experimente gezeigt haben, läßt sich Tc(IV) mit TBP aus schwefelsauren Lösungen nicht extrahieren.

Sie ermöglichen eine quantitative und schnelle Trennung, sind reproduzierbar und außerdem sind die benötigten Chemikalien leicht zu beschaffen.

Die Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform wurde vorgezogen, weil sie eine bessere Trennung ermöglicht. Außerdem schaffen die hohen Schwefelsäurekonzentrationen, die im zweiten Fall erforderlich sind, um eine quantitative Trennung zu erreichen, Probleme bei der Abfallbeseitigung.

2.5.2. Die Trennung TcO_4^- / Tc(IV) durch Ionenaustauscher

Für die Trennung des Pertechnetats von der Tc(IV) -Spezies eignet sich die Ionenaustauscherchromatographie gut. Obwohl das Verhalten des Tc(VII) verschiedenen Ionenaustauschern gegenüber ausführlich untersucht worden ist /89 - 98/, liegen keine Daten über das Verhalten des Kations TcO^{2+} vor.

Für die Versuche mit Ionenaustauschern wurde eine Stammlösung, die durch die Reduktion einer Lösung von $1,15 \cdot 10^{-2}$ M/L TcO_4^- (mit Tc-96 markiert) in $0,80$ M/L HNO_3 mit $9,15 \cdot 10^{-2}$ M/L N_2H_5^+ entstand, verwendet. Nach der Reduktion war die Hydrazin-Konzentration kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$ M/L.

Für die Trennung wurde der Anionenaustauscher Dowex 1x1, 50-100 mesh, NO_3^- -beladen, mit 1 M/L HNO_3 als Elutionsmittel untersucht. Er hat zufriedenstellende Ergebnisse geliefert.

Als Kationenaustauscher wurde der Dowex 50Wx8 bei verschiedenen Korngrößen untersucht.

- a.) Bei $100 - 200$ mesh, H^+ -beladen, mit Elutionsmittel 1 bzw. 5 M/L HNO_3 .
- b.) Bei $200 - 400$ mesh, Na^+ - bzw. H^+ -beladen, mit Elutionsmittel $0,1; 1; 5$ M/L HNO_3 und 5 M/L $\text{HNO}_3 + 0,1$ M/L F^- .

Die besten Ergebnisse lieferte der Dowex 50Wx8, $200 - 400$ mesh, H^+ -beladen. Mit $0,1$ M/L HNO_3 wird Pertechnetat vollständig eluiert, mit 5 M/L HNO_3 als Elutionsmittel das Tc(IV) . Die verschiedenen Versuche mit Ionenaustauschern brachten die folgenden Ergebnisse:

Tabelle 6: Kationen-Anionen-Verhältnis bei verschiedenen Säurekonzentrationen und Reoxidationszeiten.

Zeit nach Reaktionsbeginn (d)	$[\text{H}^+]_0^*$ M/L	Kation %	Anion %
2	0,1	48,3	51,6
5	0,1	42,0	58,0
1	1,0	60,2	39,7
4	1,0	35,6	64,4

* Nachdem die Reduktion zu Ende war, wurde die Stammlösung auf die entsprechende H^+ -Konzentration verdünnt.

Diese Versuche liefern einen ersten qualitativen Beweis dafür, daß das Tc(IV) in HNO_3 reoxidiert wird und zwar schneller bei größeren HNO_3 -Konzentrationen. Insgesamt verläuft jedoch die Reoxidation relativ langsam.

3. Die Reduktion des TcO_4^- mit Hydrazin in salpetersauren wässrigen Lösungen zu Tc(IV) und die Reoxidation des vierwertigen Technetiums.

Obwohl die Reduktion des Pertechnetats mit mehrwertigen Alkoholen /103/, mit SnCl_2 in Salzsäure /99 bis 102/, mit Hydroxylamin /104, 105/ und elektrochemisch /72, 106-109/ ausführlich untersucht worden ist, ist die Reduktion des Pertechnetats mit Hydrazin erst in letzter Zeit untersucht worden /73, 110 - 113/.

Für die Reduktion in salpetersaurem Medium sind erst ab 1983 Daten in der Literatur erschienen /73, 112, 113/. Da aber Hydrazin zusammen mit Uran(IV) im PUREX-Prozess in der B-Batterie verwendet wird, ist das Verhalten des Pertechnetats gegenüber Hydrazin von Bedeutung.

3.1. Vorexperimente

3.1.1. Spektrophotometrische Untersuchungen - Gleichgewicht nach einem Tag

Der Einfluß der Parameter H^+ - und Hydrazin-Konzentration auf die Tc(VII)-Reduktion zu Tc(IV) wurde untersucht.

Dafür wurden Proben mit konstanter Tc(VII)-Anfangskonzentration ($1 \cdot 10^{-2}$ M/L) und variablen H^+ - und Hydrazin-Konzentrationen verwendet. Nach einer Reaktionszeit von ca. einem Tag (als alle schnellen Reaktionen schon beendet waren), wurde das Absorptionsspektrum (im sichtbaren Bereich) jeder Lösung aufgenommen und die Tc(IV)-Konzentration berechnet (Kap. 2.3). Die experimentell erhaltenen Daten sind in den Abbildungen 24 und 25 graphisch dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in der Abb. 25 die Extinktion als Funktion der zugesetzten Salpetersäure-Anfangskonzentration aufgetragen. Für quantitative Messungen sollte jedoch die Bildung von N_2H_5^+ und $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ berücksichtigt werden (s. Anhang 3.4.), die die Säure-Anfangskonzentrationen herabsetzen.

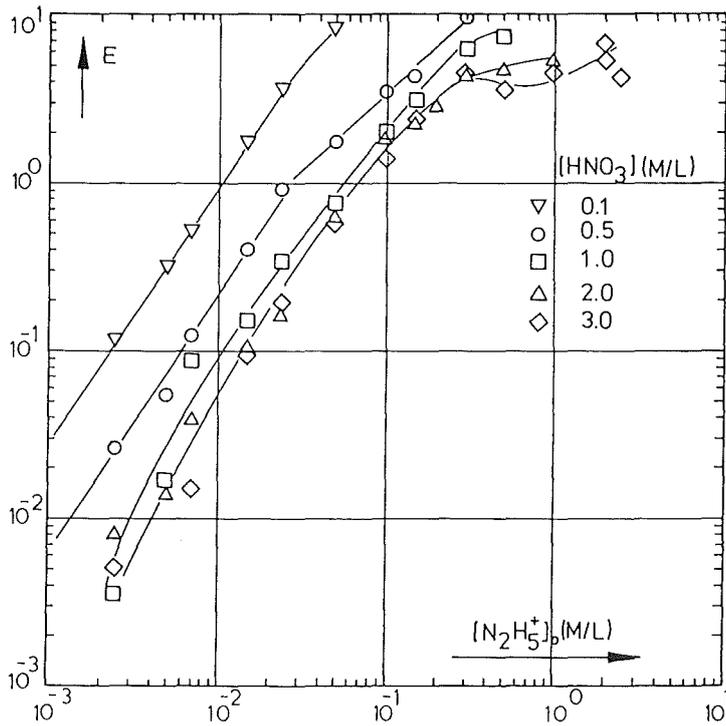


Abb.24: Die Extinktion bei $\lambda = 470$ nm nach einem Tag Reaktionszeit als Funktion der Hydrazin-anfangskonzentration. $[Tc]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M/L,

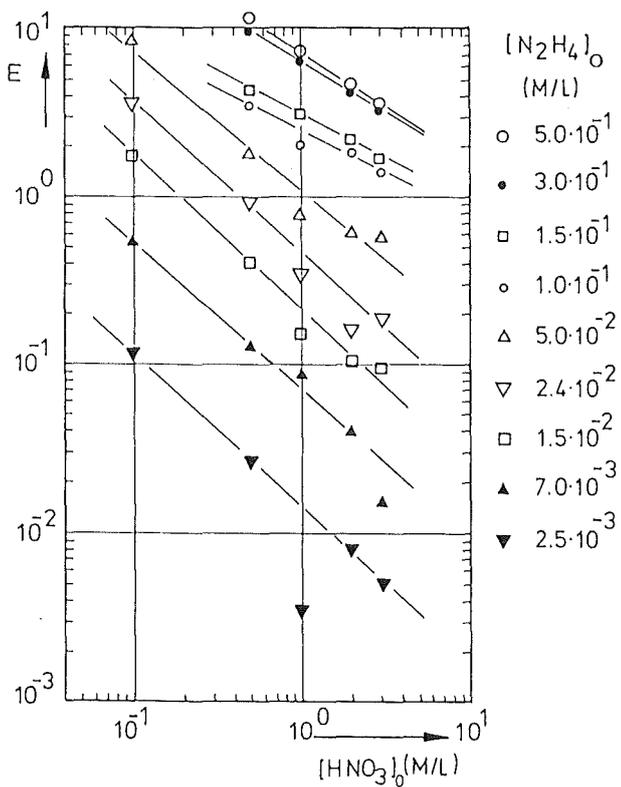


Abb.25: Die Extinktion bei $\lambda = 470$ nm nach einem Tag Reaktionszeit als Funktion der HNO_3 -Anfangskonzentration. $[Tc]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M/L,

Obwohl die Tc(IV)-Bildung nach einem recht komplizierten, schwer zu erfassenden Mechanismus ablaufen muß, nimmt die Tc(IV)-Konzentration mit zunehmender Hydrazin-Konzentration bis zu ca. 0,2 M/L zu, während ein linearer Abfall der Tc(IV)-Konzentration mit zunehmender Säure-Konzentration zu beobachten ist. Bei den aufgenommenen Spektren war der Untergrund meistens so hoch, daß der bei 470 nm auftretende Peak schwer zu messen war. Dies hat zur Folge, daß quantitativ nur Proben mit annähernd gleichen H^+ - und $N_2H_5^+$ -Konzentrationen vergleichbar sind. So war ein deutlicher Absorptionspeak bei 470 nm für folgende Konzentrationen zu beobachten:

$[H^+] = 0,5 \text{ M/L}$	$[N_2H_4]_0 \cong 0,15 \text{ M/L}$
1,0	0,15
2,0	0,015
3,0	0,05

Weitere Diskussion der Spektren: siehe Kap. 3.3.1.

3.1.2. Kationen-Anionen Trennung durch Extraktion mit Ph_4AsCl in $CHCl_3$ - Gleichgewicht nach zwei Tagen

Genauere Informationen über die Reduktion des Pertechnetats liefern Extraktionsmethoden, die eine Trennung des Tc(VII) von Tc(IV) (Hauptprodukt der Reduktion) ermöglichen.

Die schon in 3.1.1. erwähnten sechs Proben mit $[HNO_3]_0 = 0,1 \text{ M/L}$ wurden zwei Tage nach ihrer Herstellung, mit Salpetersäure auf eine H^+ -Konzentration von ca. 1,2 M/L gebracht und das Pertechnetat mit Ph_4As^+ extrahiert.

Die in Abbildung 26 dargestellten Ergebnisse sind mit den spektrophotometrischen Ergebnissen (3.1.1.) konsistent.

Der Extinktionskoeffizient (bei 470 nm) der Proben mit Hydrazin-Konzentrationen bis $1 \cdot 10^{-2} \text{ M/L}$ beträgt ca. $500 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dieser Wert liegt nah dem in Kap. 2.3. berechneten Wert von $658 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die kleine Differenz ist offensichtlich auf Unterschiede in den H^+ - und Hydrazin-Restkonzentrationen zurückzuführen (s. auch Kap.3.3.1.)

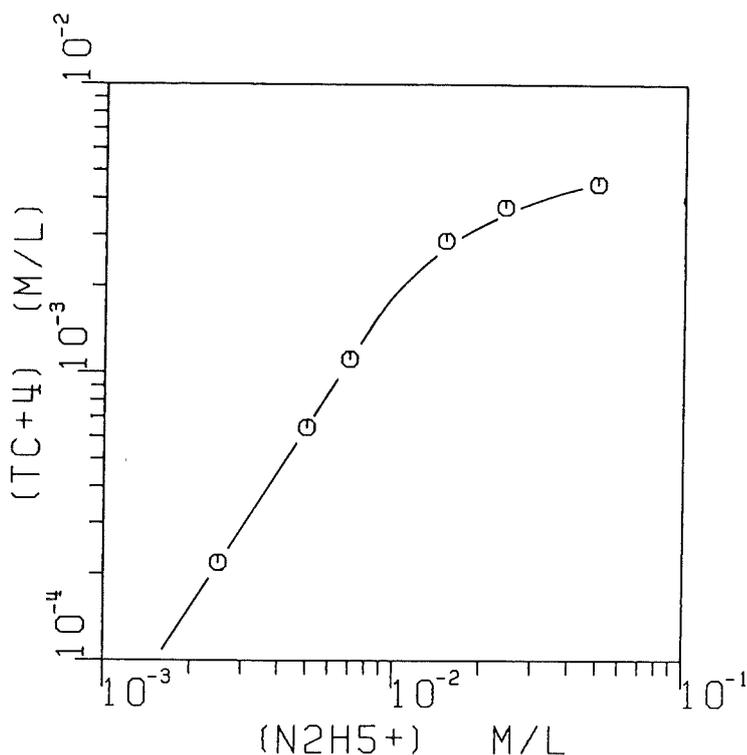


Abb. 26: Die Tc(IV)-Konzentration nach zwei Tagen Reaktionszeit als Funktion der Hydrazinanzfangskonzentration $[Tc]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M/L, $[HNO_3]_0 = 0,1$ M/L

Zusammenfassend läßt sich anhand der Abbildungen 24 und 26 folgendes sagen:

- 1.) Tc(IV) ist auch in Anwesenheit von HNO_3 relativ stabil. Nach zwei Tagen ist es noch zu ca. 50% in der Lösung vorhanden. Damit wurden die Ergebnisse des Kapitels 2.5.2. (Ionenaustauscher) bestätigt.
- 2.) Hydrazin ist als Reduktionsmittel nicht effektiv genug, um das Technetium(IV) vor der Oxidation durch die Salpetersäure zu schützen. Es wird ein großer Überschuß an Hydrazin benötigt, um das Tc(VII) quantitativ zu reduzieren.
- 3.) Die Tc(IV)-Konzentration, die einen Tag nach Reaktionsbeginn noch in der Lösung vorhanden ist, ist umgekehrt proportional der Säurekonzentration.

3.2. Die Reduktion des Pertechnetats durch Hydrazin in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die Reduktion des Pertechnetats durch Hydrazin in nicht stark sauren Lösungen verläuft sehr schnell. Bereits einige Minuten nach Reaktionsbeginn färbt sich die Lösung schwarz; gleichzeitig scheidet sich $TcO_2 \cdot aq$ als Niederschlag aus. Dieser Verlauf steht in Einklang mit früher beschriebenen Beobachtungen /110/.

Um die Reduktion unter den erwähnten Bedingungen auch bei sehr kleinen Tc-Konzentrationen zu untersuchen, wurde Tc-99 als $HTcO_4$ mit Tc-96 (als $HTcO_4$ -Lösung in verdünnter HNO_3) markiert. Zu diesen sauren Lösungen ($[H^+] \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$ M/L) wurde N_2H_5OH in verschiedenen Mengen zugesetzt, wobei sich der pH-Wert der Endlösung als von der zugesetzten Hydrazinmenge abhängig erwies. Ab einer Hydrazinkonzentration größer als $4 \cdot 10^{-2}$ M/L war die Lösung alkalisch (Abb.27,28). Die Tc-Konzentration wurde bei allen Proben konstant gehalten.

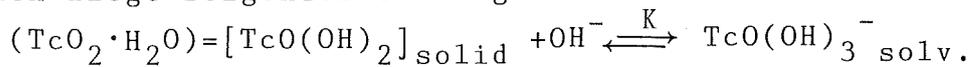
Einen Tag nach Reaktionsbeginn wurden die Proben zentrifugiert und die überstehende Lösung auf ihren Tc-, H^+ - und Hydrazin-Gehalt hin analysiert. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 27 und 28 dargestellt. In der Abbildung 27 sind zusätzlich die Ergebnisse eines Vorexperiments mitangegeben (gestrichelte Linie).

Es wurde beobachtet, daß viel mehr Hydrazin verbraucht wird als stöchiometrisch erwartet, was auf eine katalytische oxidative Zersetzung des Hydrazins hindeutet (vergl. dazu 3.4.2). Das Ausmaß dieser Oxidation (ca. 50% in Abb.28) liegt allerdings in der Größenordnung der Autooxidation des Hydrazins in bidestilliertem Wasser mit 0,02 M/L NaOH (pH ca. 12,3). Nach 25 h sind schon 60% des Hydrazins oxidiert worden /114/. Dies bedeutet, daß Technetium im alkalischen Bereich nicht als Katalysator für die Hydrazinoxidation fungiert.

Aus den Abbildungen 27 und 28 wird deutlich, daß das Technetium, obwohl es quantitativ als vierwertiges Ion vorliegt, in den überstehenden Lösungen in unterschiedlichen Konzentra-

tionen vorliegt. Das Konzentrationsminimum in der Lösung liegt ca. bei pH 7. Bei diesem pH-Wert liegt Technetium quantitativ als $\text{TcO}_2(\text{aq})$ vor. Im sauren Bereich befinden sich ca. 50% des Technetiums als $\text{TcO}(\text{OH})^+$ /29/ in Lösung, der Rest liegt als $\text{TcO}_2 \cdot \text{aq}$ vor. Im alkalischen Bereich steigt die Tc-Konzentration in der Lösung proportional dem pH-Wert an. Wie in Abbildung 29 zu sehen ist, gilt zwischen $\log[\text{Tc}]_L$ und $\log[\text{OH}^-]$ eine lineare Beziehung. Die Steigung der Geraden ($\hat{=}0,8$) liegt nahe dem Wert 1.

Demnach liegt folgendes Gleichgewicht vor:



$$\text{mit } K = [\text{TcO}(\text{OH})_3^-] / [\text{OH}^-] \hat{=} 116,5$$

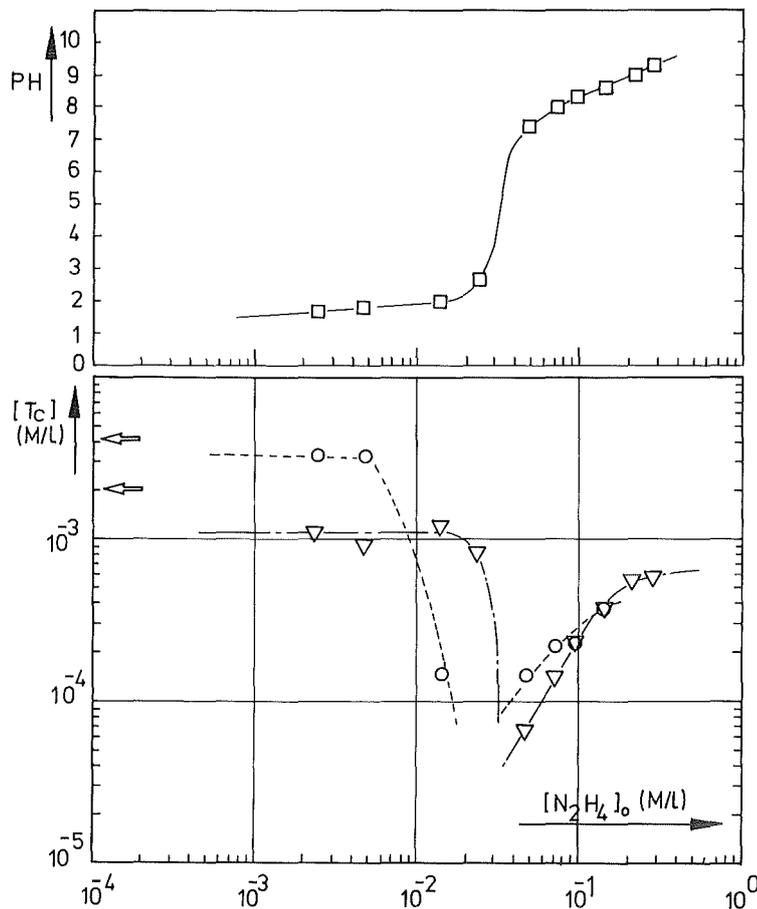


Abb.27: Die Tc-Konzentration in der Lösung als Funktion der Hydrazin-Anfangskonzentration und des pH-Wertes (\leftarrow : $[\text{Tc}]_0$)

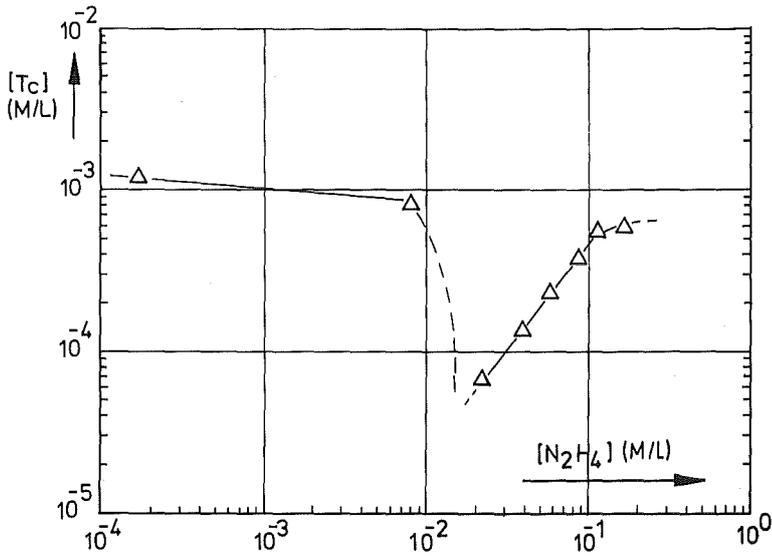
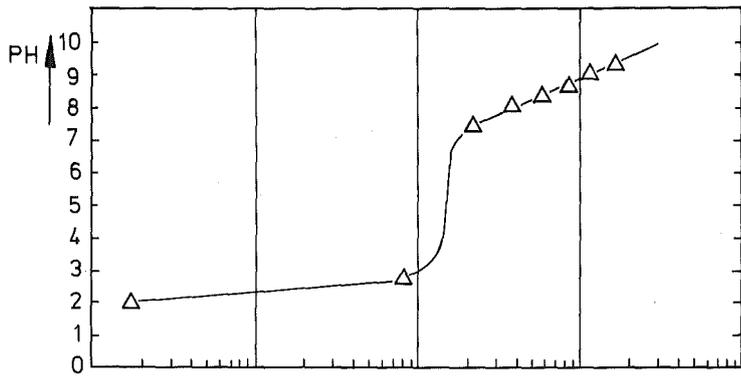


Abb.28:
Die Tc-Konzentration
in der Lösung als Funk-
tion der Hydrazin-
Gleichgewichtskonzen-
tration und des pH-
Wertes.

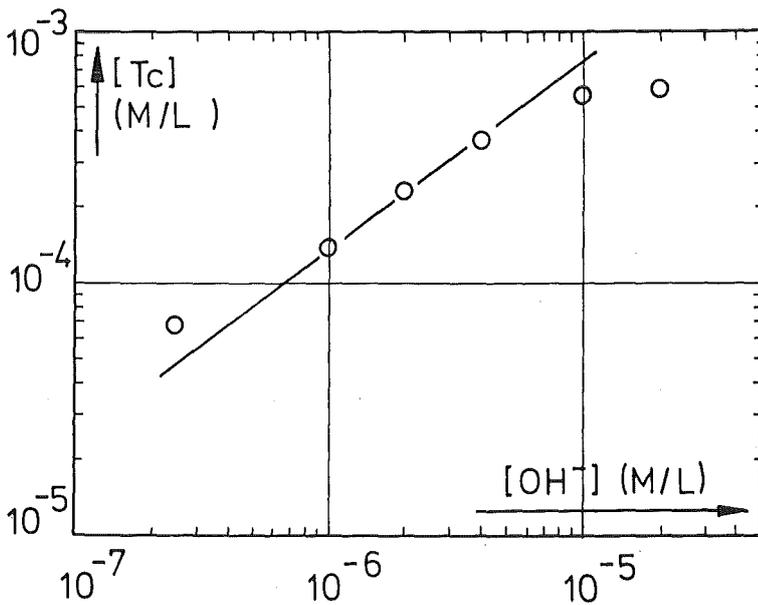
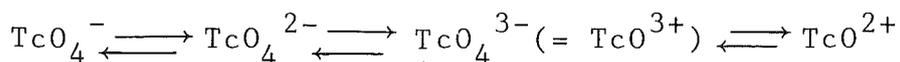


Abb.29:
Die Tc-Konzentration
in der Lösung als
Funktion der OH⁻-Kon-
zentration

3.3. Kinetische Untersuchungen im System Pertechnetat/ Hydrazin/Salpetersäure

Obwohl die Oxidationsstufen +7 und +4 stabiler sind als alle übrigen, ist es anzunehmen, daß die Reduktion des Tc(VII) zu Tc(IV) über die Zwischenstufen +6 und +5 verläuft:



Dabei werden die Technetat (VI)-Anionen (TcO_4^{2-}) selten erfaßt, weil sie instabil sind /115-117/. Technetat(VI) wird von Gelatine stabilisiert und konnte bei der elektrochemischen Reduktion des Pertechnetats(VII) nachgewiesen werden /106,107/.

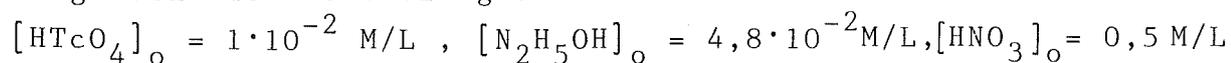
Für die Disproportionierung $2 \text{TcO}_4^{2-} \xrightleftharpoons{k} \text{TcO}_4^- + \text{TcO}_4^{3-}$ wurde die Geschwindigkeitskonstante k zu $1,5 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei einer Ionenstärke von 1,0 gemessen /107/.

Fünfwertiges Technetium ist in Lösungen etwas stabiler als Tc(VI) /37/. Seine Anwesenheit in Lösungen wurde oft bei der Reduktion des Pertechnetats mittels verschiedener Methoden beobachtet bzw. postuliert /73, 100, 107, 109, 113, 119/. Tc(V) wird durch spezielle Liganden stabilisiert und ist in vielen Radiopharmaka enthalten /15/.

3.3.1. Spektrophotometrische Bestimmung des Tc(IV) in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Tc(VII)-Reduktion wurde im Rahmen dieser Arbeit auch spektrophotometrisch untersucht. Dabei wurde die Konzentration des vierwertigen Technetiums gemessen.

Als Vorexperiment wurde die Reduktion in einer Lösung mit der folgenden Zusammensetzung untersucht:



Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 30 und 32 dargestellt.

Die zweite untersuchte Lösung hatte dieselbe Zusammensetzung an Tc(VII) und HNO_3 und eine Hydrazinkonzentration von

$2,4 \cdot 10^{-2}$ M/L. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 31 und 32 dargestellt. In den Abbildungen 33a bis 33e sind die einzelnen Spektren dargestellt.

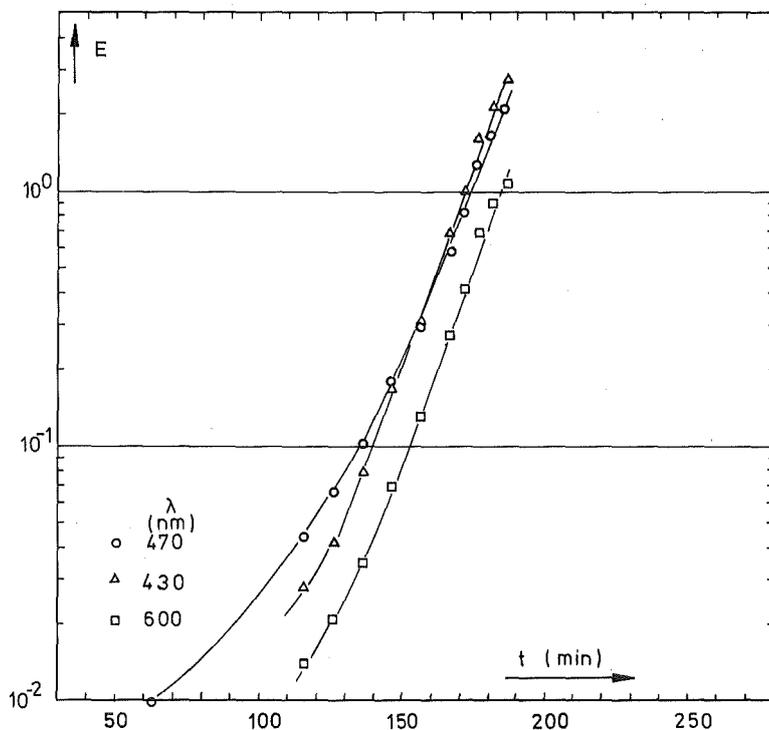


Abb.30: Die Extinktion einer Lösung mit $[Tc]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M/L, $[N_2H_4]_0 = 4,8 \cdot 10^{-2}$ M/L, $[H^+]_0 = 0,5$ M/L als Funktion der Zeit.

Nach einer Induktionsphase beginnt die Lösung, sich weinrot bis braun zu färben. Nach einiger Zeit setzt eine schnelle Reaktion ein, die von Gas-Entwicklung begleitet wird. Im Laufe der Durchführung dieser Arbeit wurde über die Reduktion des Pertechnetats durch Hydrazin in salpetersauren Lösungen von verschiedenen Experimentatoren berichtet. Dabei wird auch die Gas-Entwicklung und die Braunfärbung erwähnt /112,113/. Bei diesen Reaktionen wurden außer Technetium(IV), N_2 , NH_4^+ /112,113/ und HN_3 als Reaktionsprodukte /113/ oder als Zwischenprodukte /112/ identifiziert, Stickstoffoxide wurden nicht beobachtet /112/.

Der Verlauf der Reduktion ist bei den zwei untersuchten Lösungen qualitativ der gleiche. Die Verkürzung der Induktionszeit in Abb.31 beruht auf einem Temperaturanstieg beim Reaktions-

beginn, der durch die Versuchsdurchführung bedingt war. Nach ca. drei Stunden erreicht die Extinktion ein Maximum, d.h. daß nach dieser Zeit die Reduktion beendet ist. Der Extinktionskoeffizient am Ende der Reaktion ist um sogroößer, je größer die Hydrazin-Konzentration ist.

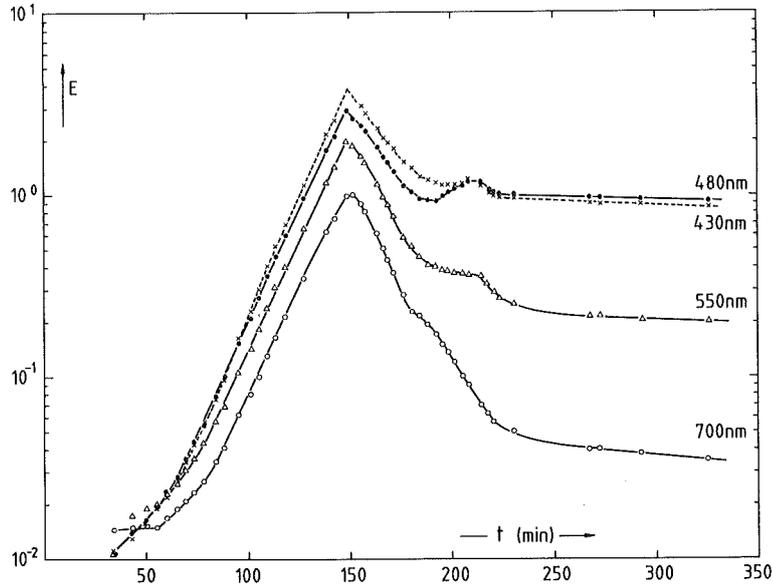


Abb.31: Der zeitliche Verlauf der Pertechneetat-Reduktion folgender Lösung:

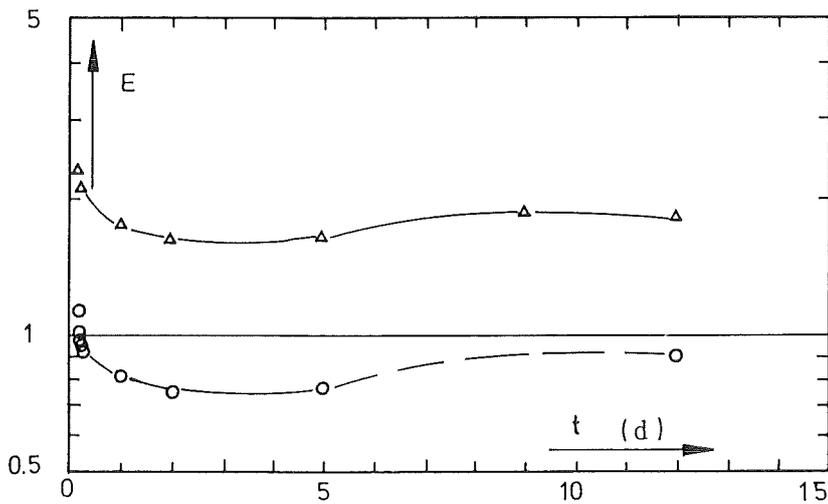
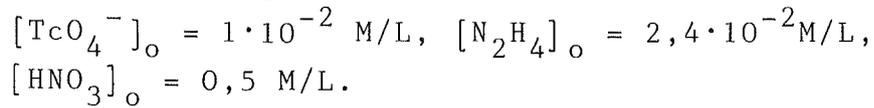


Abb.32: Die Tc(IV)-Reoxidation bei längeren Reaktionszeiten, Δ :Zusammens. der Lsg. s. Abb.30
 \circ : " " " " " Abb.31

Aus den Abbildungen 30 und 31 ist ersichtlich, daß zwischen $\log E$ und Zeit(t) für den größten Teil der Reduktionszeit eine lineare Beziehung gilt. Da die Extinktion (E) direkt proportional der $Tc(IV)$ -Konzentration ist, ist die Reduktion eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf $Tc(IV)$ (s. Anhang). Das bedeutet, daß die Reduktion des Pertechnetats durch Hydrazin eine autokatalytische Reaktion ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Zeit an.

Aus der Steigung (a) der Geraden $\log E(\text{bei } 470 \text{ nm}) = f(t)$ läßt sich die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion berechnen. Es gilt (s. Anhang): $k = a \cdot \ln 10$, also $k = 2,86 \cdot 10^{-2} \cdot \ln 10 \Rightarrow$
 $k = 6,58 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

Dieses Ergebnis steht in sehr gutem Einklang mit dem in Kap. 3.4.1. durch andere Meßmethoden ermittelten Wert für die autokatalytische Reaktion.

Die Reoxidation des TcO^{2+} folgt zuerst ebenfalls einer Reaktion erster Ordnung in Bezug auf $Tc(IV)$ (Abb.31), anschließend nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Die zwei untersuchten Lösungen wurden auch in einem Langzeitexperiment von ca. zwei Wochen spektrophotometrisch gemessen. Dabei zeigte zwar die Extinktion in diesem Zeitraum geringe Schwankungen (Abb.32), jedoch keine merkliche Abfalltendenz, was auf eine große Stabilität des $Tc(IV)$ schließen läßt.

Diskussion der Spektren.

Aus den Abbildungen 33a - 33e ist folgendes zu entnehmen:

- a.) Am Reaktionsbeginn (bis 65 min.) erscheint ein Peak bei ca. 550 nm und ein Peak bei ca. 470 nm wird höher.
- b.) Zwischen der 69. und der 118. Minute der Reaktion steigt der Untergrund an und überlagert den Peak bei 550 nm, der Peak bei 470 nm wächst weiter.
- c.) Bis zur 176. Minute der Reaktion steigt der Untergrund rapide an und überlagert beide Peaks.
- d.) Von der 151. bis zur 192. Minute der Reaktion fällt der Untergrund ab, bei ca. 500 nm gibt es die Andeutung einer Schulter.

- e.) Der Untergrund fällt bis zur 208. Minute weiter ab, gleichzeitig wächst der Peak bei 470 nm wieder. Dabei treten zwei isosbestische Punkte auf.
- f.) Ab der 214. Minute der Reaktion fallen der Peak bei 470 nm und der Untergrund ab, bis zur 3097. Minute (ca. 2,5 Tage).
- g.) Sieben Tage nach Reaktionsbeginn ist ein leichter Anstieg des Peaks bei 470 nm zu bemerken.

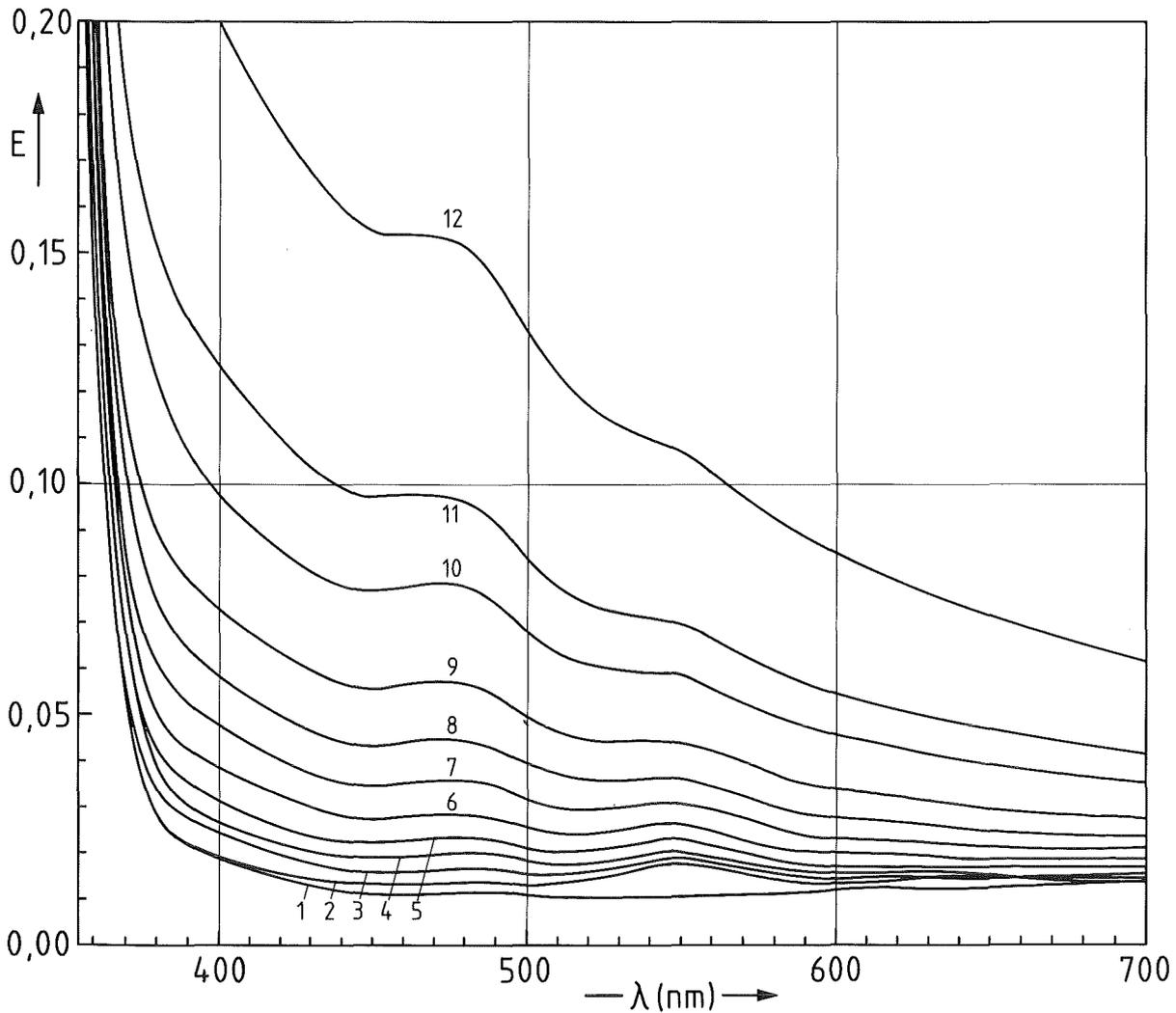


Abb.33a: Absorptionsspektren einer Lösung mit der folgenden Zusammensetzung: $[\text{TcO}_4^-]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M/L, $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 2,4 \cdot 10^{-2}$ M/L, $[\text{HNO}_3]_0 = 0,5$ M/L, zu verschiedenen Zeitpunkten. (1):34 min ; (2):43 min ; (3):50 min ; (4):55 min (5):60 min ; (6):65 min ; (7):69 min ; (8):73 min ; (9):78 min ; (10):84 min ; (11):88 min ; (12):95 min .

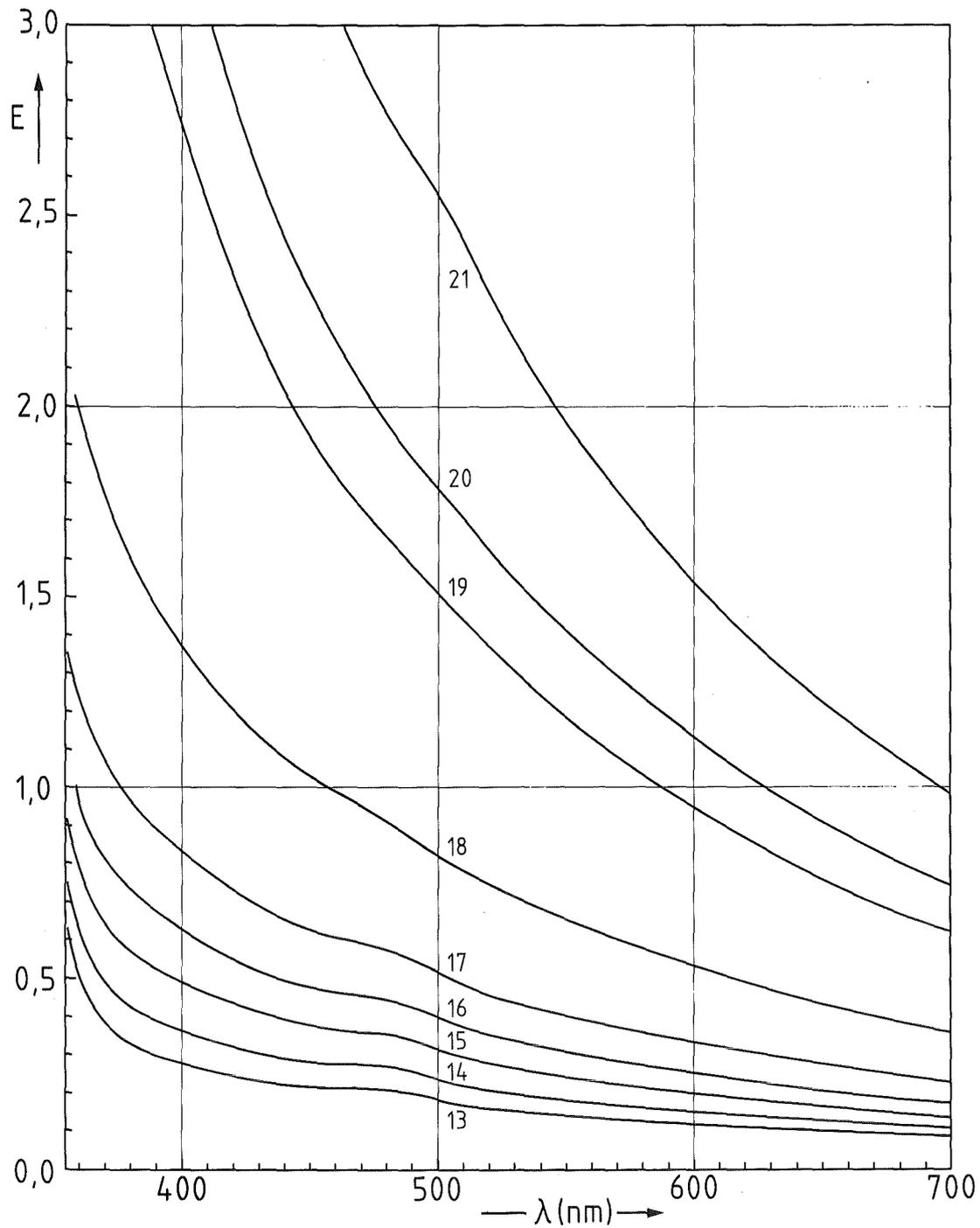


Abb.33b: (13): 101 min ; (14): 105 min ; (15): 109 min ; (16): 113 min ;
(17): 118 min ; (18): 127 min ; (19): 128 min ; (20): 142 min ;
(21): 148 min.

Der Peak bei ca. 470 nm ist dem TcO^{2+} -Ion zuzuordnen (s. Kap. 2.4.3.5.). Der Peak bei ca. 550 nm ist wahrscheinlich einer Tc(IV)- oder Tc(V)-Spezies zuzuordnen. Aus der Literatur geht nicht hervor, welcher Oxidationsstufe des Technetiums dieser Peak zuzuordnen ist.

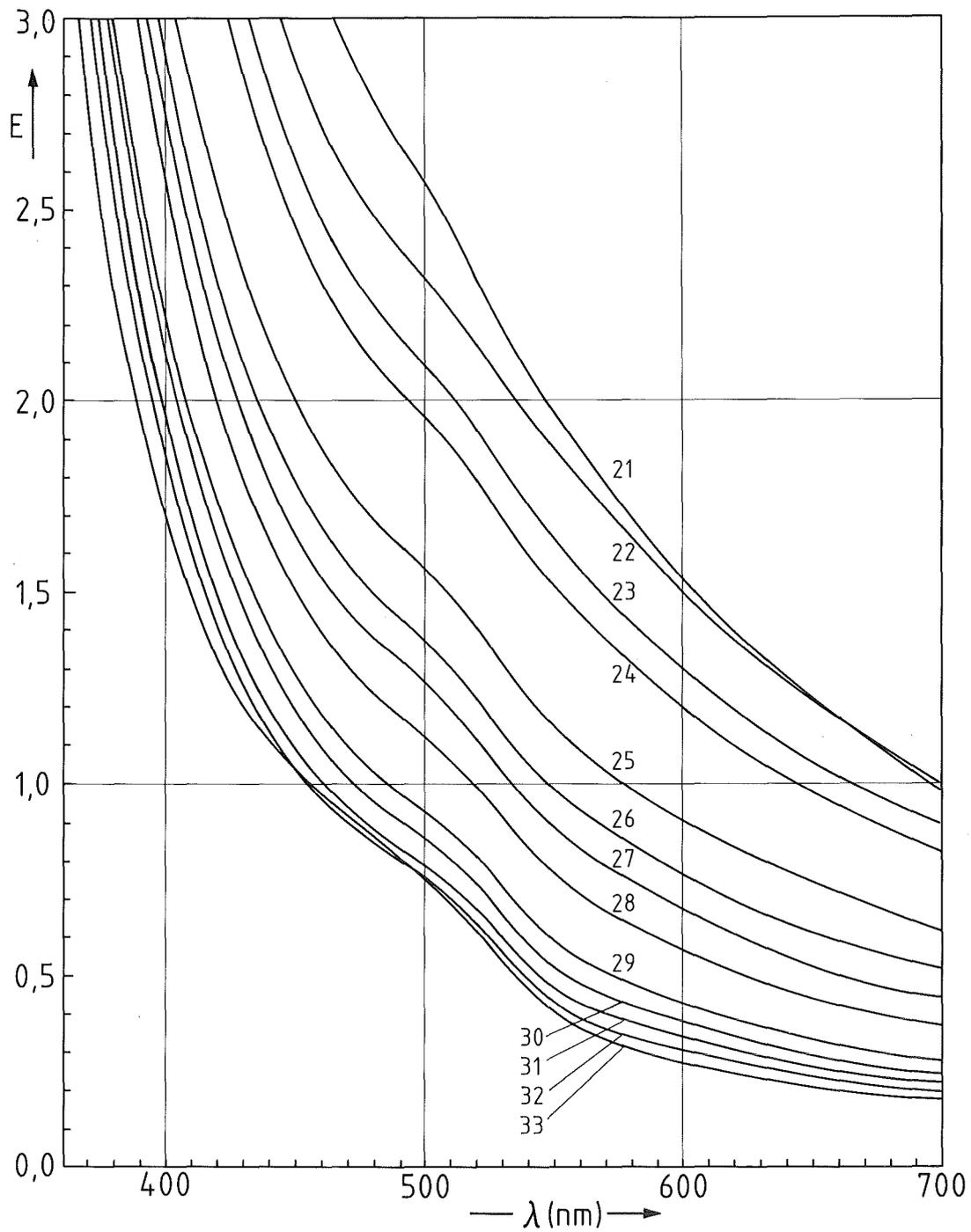


Abb.33c: (21): 148 min ; (22): 151 min ; (23): 155 min ;
(24): 157 min ; (25): 163 min ; (26): 166 min ;
(27): 168 min ; (28): 171 min ; (29): 176 min ;
(30): 180 min ; (31): 184 min ; (32): 188 min ;
(33): 192 min.

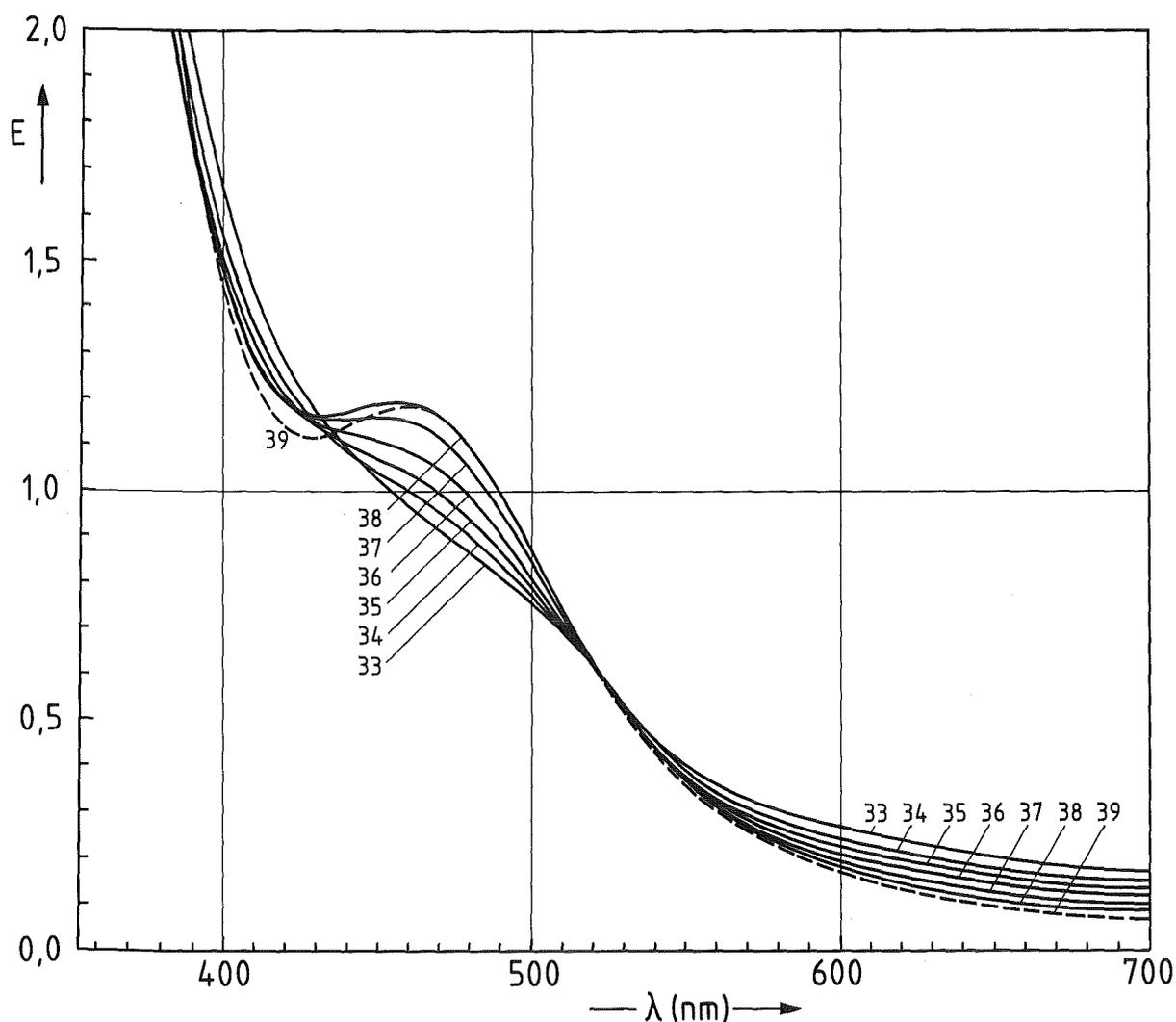


Abb.33d: (33): 192 min ; (34): 195 min ; (35): 198 min ;
(36): 201 min ; (37): 205 min ; (38): 208 min ;
(39): 214 min.

Wie im Kap.3.4. ausführlich diskutiert, entstehen bei der Hydrazinoxidation verschiedene Produkte. Einige, wie N_2H_3 und N_2H_2 sind instabil, andere, wie N_2 , NH_4^+ und HN_3 sind stabiler.

Der Untergrund bei den Spektren (Abb.33) könnte durch Absorptionen von Komplexen, die zwischen Technetium und Hydrazinoxidationsprodukten entstehen, erklärt werden. Die Zunahme der Konzentration dieser Komplexe führt zu der Erhöhung der Untergrundabsorption. Weil die erwähnten Hydrazinoxidations-

produkte nicht stabil sind, nimmt ihre Konzentration ab, wenn der größte Teil des Hydrazins zerfallen ist (s. Kap. 3.4.). Dies führt zu einer Herabsetzung des Untergrundes. Allmählich nimmt die Konzentration des nicht-komplexierten TcO^{2+} zu. Dies führt zu der Erhöhung der Absorption bei 470 nm. Der Zusammenhang zwischen dem erhöhten Untergrund in den Spektren der Abb.33 und einem TcO^{2+} / Hydrazinoxidationsprodukt-Komplex, wird durch die in Kap.3.1.1. diskutierten Ergebnisse bekräftigt. Dort wurde die experimentelle Beobachtung disku-

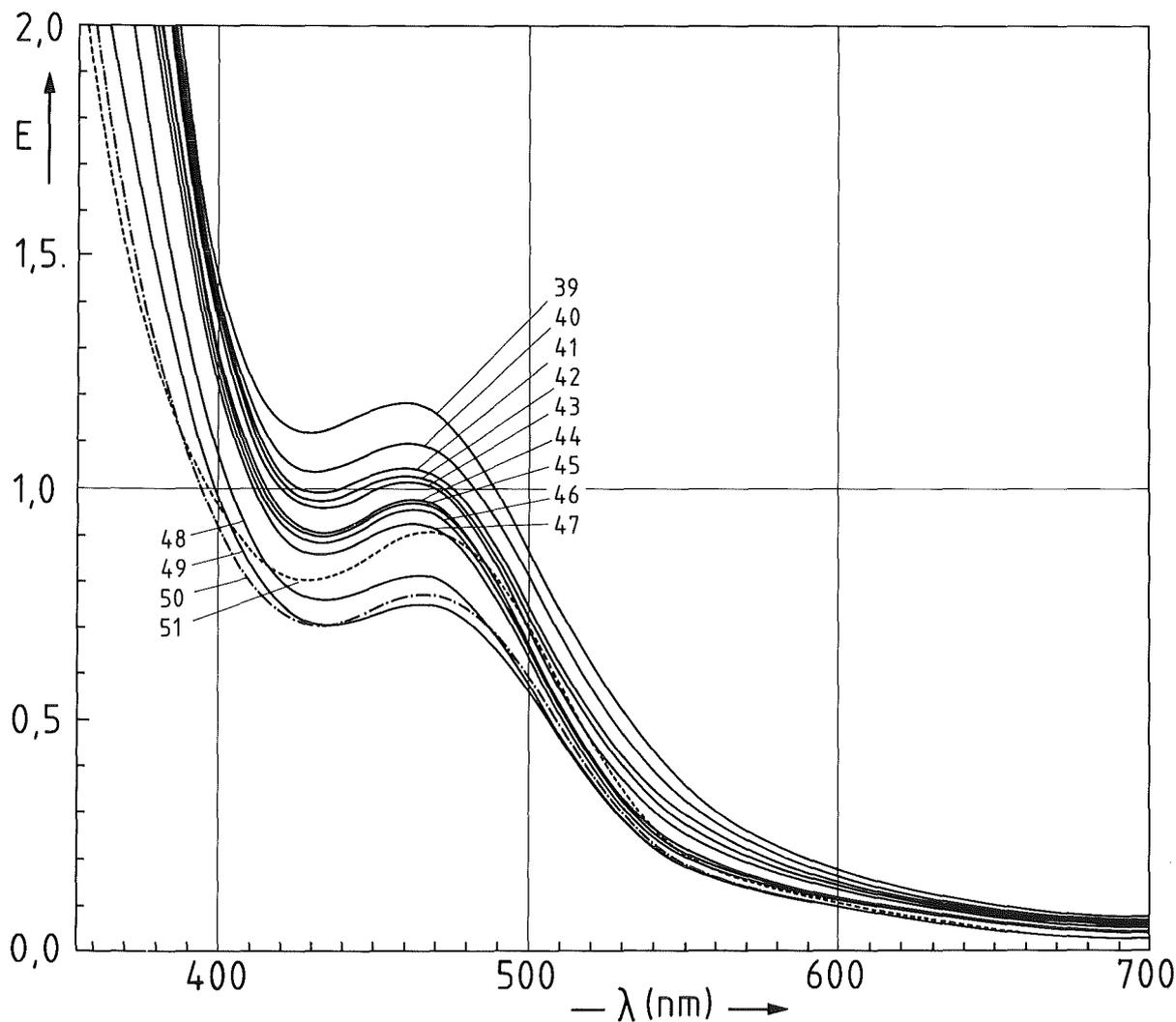


Abb.33e: (39): 214 min ; (40): 217 min ; (41): 220 min ;
(42): 223 min ; (43): 230 min ; (44): 267 min ;
(45): 272 min ; (46): 292 min ; (47): 325 min ;
(48): 1 d ; (49): 2 d ; (50): 5 d ; (51): 12 d ;

tiert, daß aufgrund des erhöhten Untergrundes der Peak bei 470 nm überdeckt wird.

Die beiden isosbestischen Punkte (Abb.33d) deuten darauf hin, daß außer TcO^{2+} nur noch eine Spezies im sichtbaren Bereich absorbiert /120/. Dies ist wahrscheinlich ein TcO^{2+} - HN_3 -Komplex, welcher den Untergrund verursacht.

Der Abfall der Absorption bei 470 nm (Abb.33e) ist der Tc(IV)-Reoxidation zuzuschreiben. Das Wachsen des Peaks bei 470 nm nach ca. 7 Tagen ist auf eine leichte Verschiebung des Tc(IV)/Tc(VII)-Gleichgewichts zurückzuführen (vergl. Kap.3.4.).

3.3.2. Die Reoxidation des vierwertigen Technetiums. Bestimmung des Anionen-Kationenverhältnisses durch Extraktion

Durch die unter Kap.3.1.2. geschilderte Methode wurde auch die Reoxidation des vierwertigen Technetiums verfolgt, wodurch die Stabilität des Tc(IV) untersucht werden sollte. Es wurden zehn Lösungen mit: Tc-Gesamtkonzentration ca. $1 \cdot 10^{-2}$ M/L, HNO_3 -Gesamtkonzentration ca. 3,0 M/L und variabler Hydrazinanzfangskonzentration zwischen $1,9 \cdot 10^{-3}$ und 2,0 M/L, hergestellt und untersucht. Es wurden die Tc(VII)- und die Tc(IV)-Konzentration gemessen (s. Kap. 3.1.2.). Die experimentellen Daten sind in den Abbildungen 34 und 35 dargestellt.

Wie aus der Abb. 34 ersichtlich ist, ist das Tc(IV) in den Proben mit großer Hydrazin-Anfangskonzentration äußerst stabil: selbst nach 20 Tagen liegt das Technetium zu 99,8% als Tc(IV) in der Lösung vor. Eine solche Lösung ($[\text{Tc}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M/L, $[\text{H}^+]_0 = 3,0$ M/L und $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 2,0$ M/L) wurde bei den in Kap.2 diskutierten Experimenten als Tc(IV)-Ausgangslösung verwendet.

Das Tc(IV) wird in Lösungen mit kleineren Hydrazin-Anfangskonzentrationen nach einem komplizierten Mechanismus oxidiert. Es muß erwähnt werden, daß, wie die durchgeführten Experimente gezeigt haben, das Hydrazin in sauren Medien von Technetium katalytisch zersetzt wird (s. Kap.3.3.4. - 3.3.6.). Nach

ca. 8 Stunden ist in der Lösung kein Hydrazin mehr nachweisbar. Dieses gilt auf alle Fälle für Hydrazin-Anfangskonzentrationen bis zu 0,2 M/L.

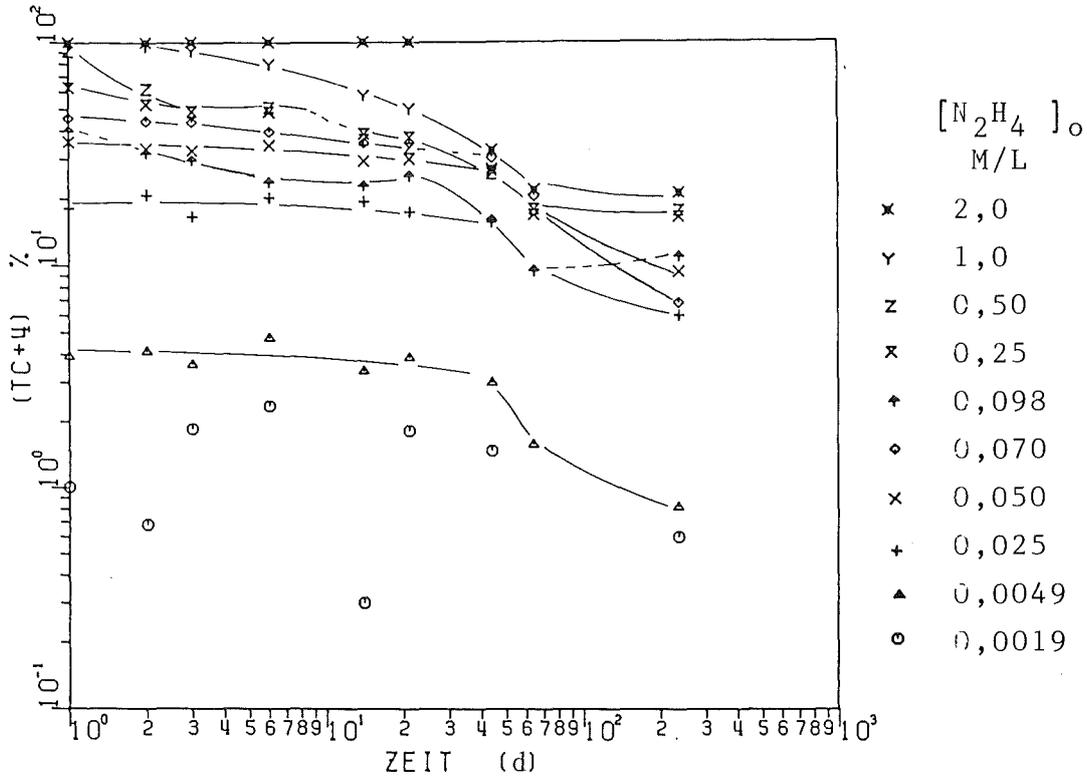


Abb.34: Die Reoxidation des Tc(IV) als Funktion der Zeit. $[Tc]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M/L, $[HNO_3]_0 = 3,0$ M/L.

Während der Dauer des Experiments (235 d) wurde ein kleiner (ca. 20%) Anstieg der Tc-Gesamtkonzentration beobachtet, der auf die Wasserverdunstung zurückzuführen ist. (Das Probenvolumen betrug am Anfang nur 2 ml.) Deswegen wurde nicht die Variation der Tc(IV)-Konzentration in M/L untersucht, sondern die Änderung des Tc(IV)-Prozentualanteils.

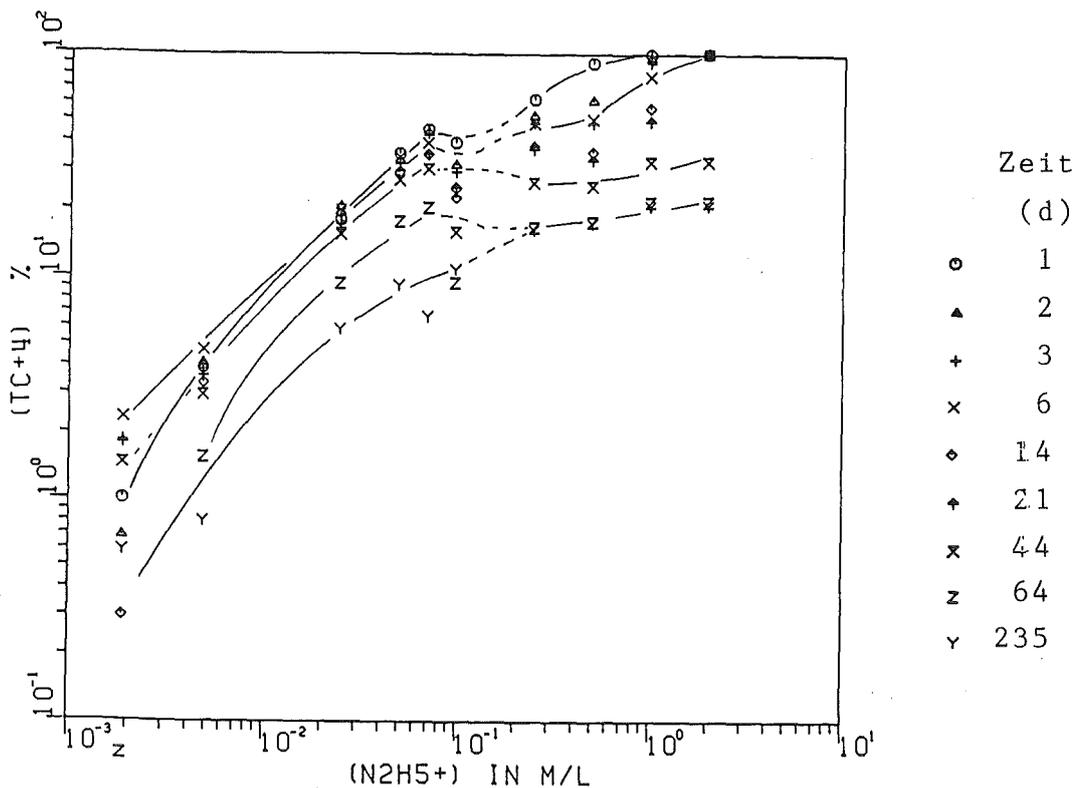


Abb.35: Die Reoxidation des Tc(IV) als Funktion der Hydrazinkonzentration. $[Tc]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M/L, $[HNO_3]_0 = 3,0$ M/L.

3.3.3. Die Reduktion und die nachfolgende Reoxidation des Per-technetats in Abhängigkeit von der Hydrazin-Konzentration und von der Zeit.

Um die Reduktion des Per-technetats auch mit der Methode der Anionen-Kationen-Trennung zu untersuchen, die Reduktion bei verschiedenen Hydrazin-Konzentrationen zu erfassen und die Ergebnisse des Kapitels 3.3.2. zu überprüfen, wurden folgende Experimente durchgeführt:

Es wurden Lösungen mit konstanter Tc- $(1 \cdot 10^{-2}$ M/L) und HNO_3 -Anfangskonzentration (3,0 M/L) und variablen Hydrazinkonzentrationen (zwischen $2 \cdot 10^{-2}$ und 1 M/L) hergestellt und die Tc(IV)- und die Hydrazinkonzentration als Funktion der Zeit gemessen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 36 bis 38 dargestellt und im Anhang ausführlich tabelliert.

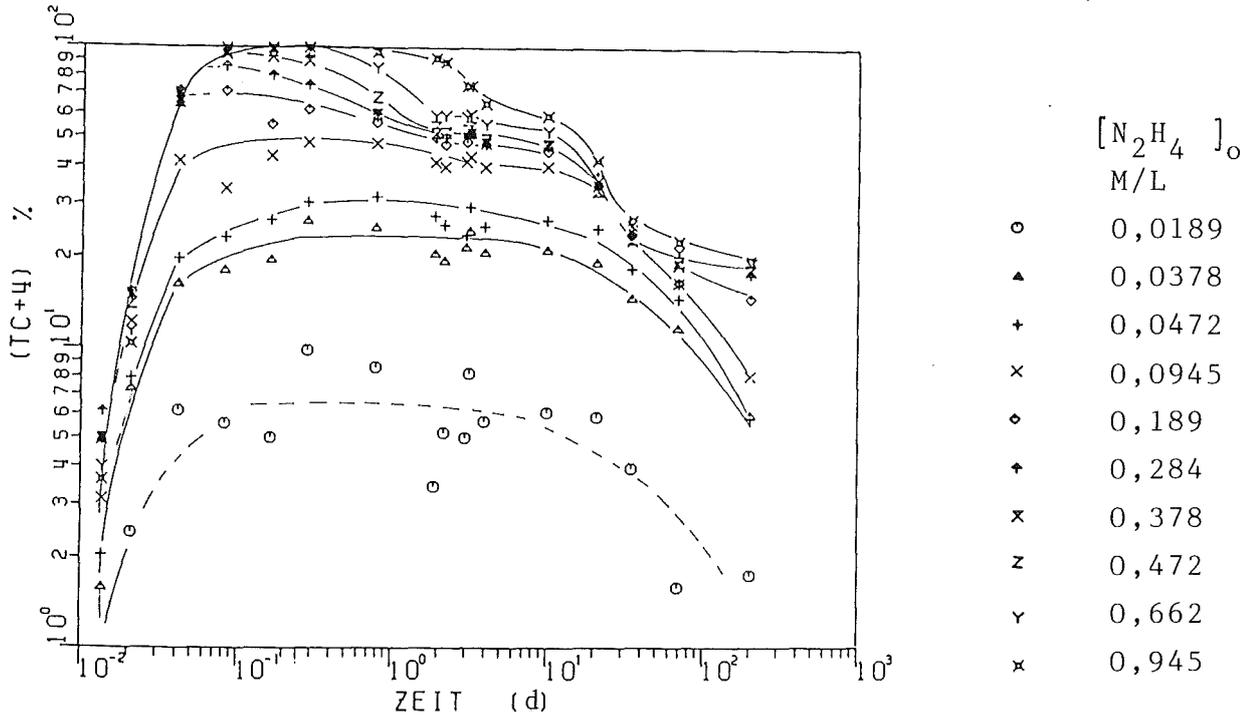
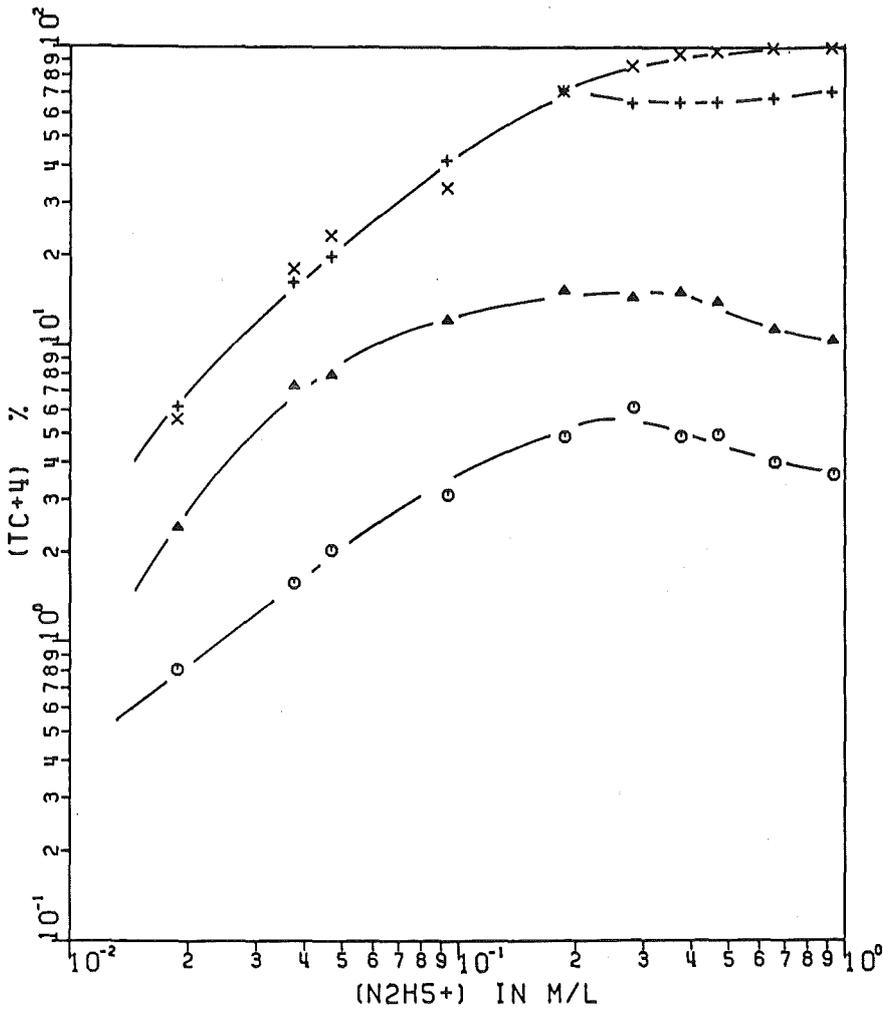


Abb.36: Die Pertechetat-Reduktion und die nachfolgende Re-oxidation als Funktion der Zeit. $[Tc]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M/L, $[HNO_3]_0 = 3,0$ M/L.

Aus der Abb.36 wird ersichtlich, daß, während die Reduktion bei den Proben mit Hydrazin-Konzentrationen größer als 0,1 M/L schon nach ca. 2 Stunden beendet ist, bei den Proben mit kleineren Hydrazin-Konzentrationen die Reduktion ca. 4 Stunden dauert. Das bestätigt die Ergebnisse der spektrophotometrischen Untersuchungen.

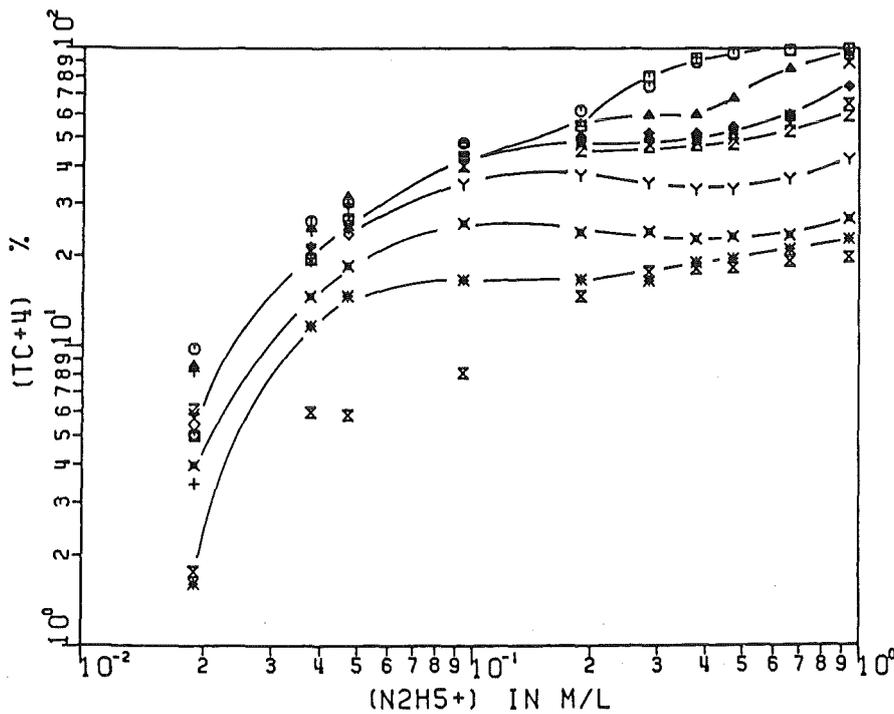
Für Hydrazin-Konzentrationen bis 0,1 M/L und für den Reaktionsbeginn (30 min), wo sich die Induktionsphase noch bemerkbar macht, besteht eine lineare Abhängigkeit (Steigung 1) zwischen $\log[Tc^{+4}]$ und $\log[N_2H_4]_0$ (Abb.37). Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Induktionszeit von der Hydrazinkonzentration abhängt (vergl. Kap.3.4.1.).

Die Reoxidation verläuft nach dem schon im Kap.3.3.2. beschriebenen Schema.



- Zeit
- 0,33 h
 - ▲ 0,50 h
 - + 1,0 h
 - x 2,0 h

Abb.37,38:
Die Pertechnetat-
reduktion
und die nach-
folgende Re-
oxidation als
Funktion der
Hydrazinanfangs-
konzentration
[Tc]₀ = 1 · 10⁻² M/L
[HNO₃]₀ = 3,0 M/L



- Zeit
- 4,0 h
 - 6,0 h
 - ▲ 19,0 h
 - + 1,9 d
 - x 2,2 d
 - ◇ 3,0 d
 - ↑ 3,2 d
 - × 4,0 d
 - Z 10,0 d
 - γ 21,0 d
 - X 35,0 d
 - * 70,0 d
 - z 206,0 d

3.3.4. Die Reduktion des Pertechnetats mit Hydrazin als Funktion der Pertechnetatanfangskonzentration

Um genaue quantitative Daten über die Reduktion des Pertechnetats mit Hydrazin in salpetersauren Lösungen zu erhalten, wurde als erstes der Parameter Tc-Anfangskonzentration variiert und der zeitliche Reaktionsverlauf verfolgt.

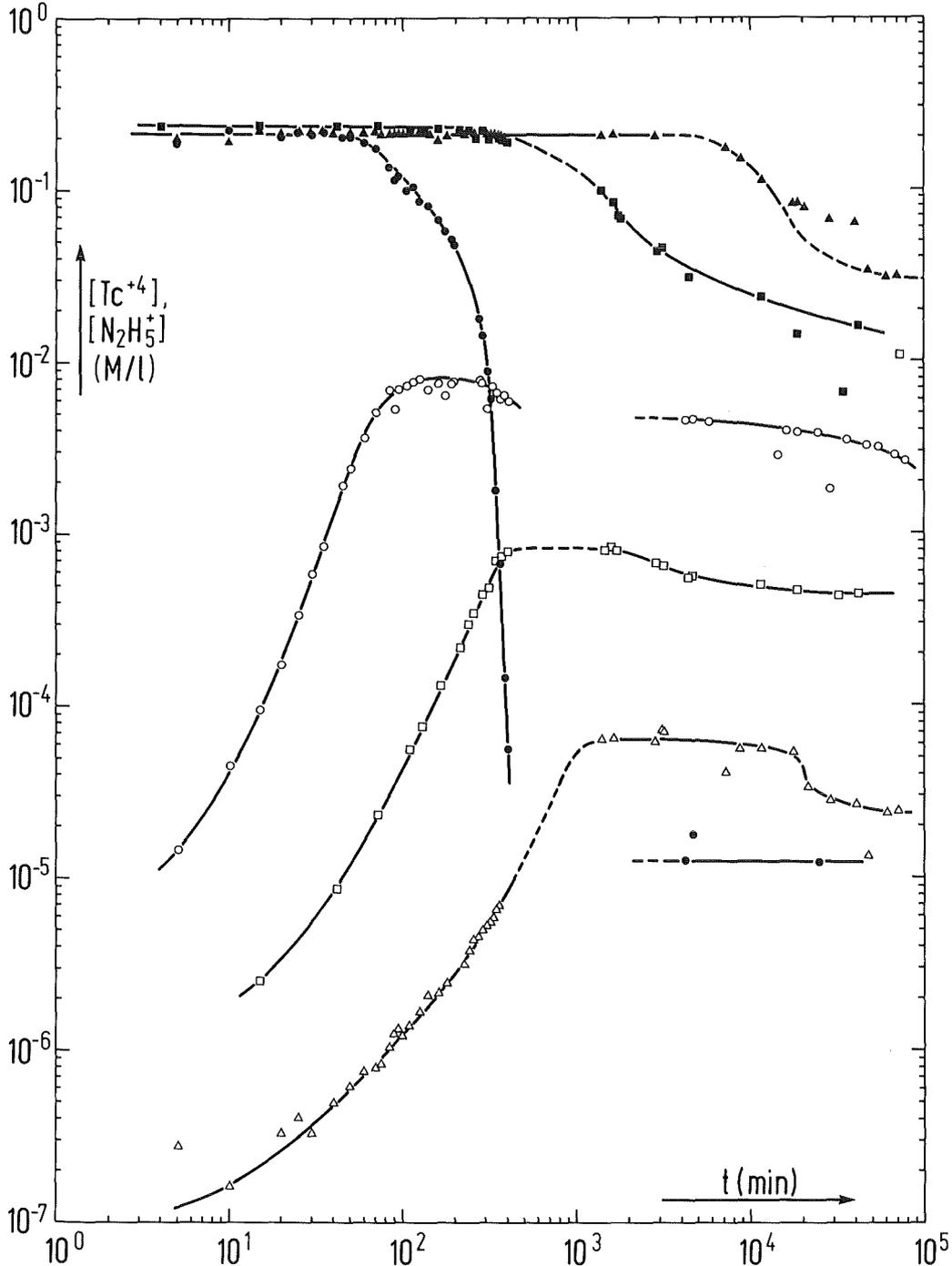


Abb.39: Die Reaktion zwischen TcO_4^- , N_2H_5^+ , HNO_3 . Tc(IV) und N_2H_5^+ -Konz. als Funktion der Zeit. $[\text{HNO}_3]_0 = 3,0 \text{ M/L}$. Vollzeichen: $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$, Leerzeichen: $[\text{Tc}^{+4}]$.

Um auch sehr kleine TcO_4^{2+} -Konzentrationen messen zu können, wurde die im Kap.3.1.2. beschriebene Methode der Extraktion des TcO_4^- mit Ph_4AsCl benutzt (genaue Beschreibung der Meßmethoden: s. Anhang). Gleichzeitig wurde die Abnahme der Hydrazinkonzentration zeitlich verfolgt. Die Hydrazin-Konzentration wurde nach Zugabe von p-Dimethylaminobenzaldehyd in HCl /121/ spektrophotometrisch gemessen. Dieselben Meßmethoden wurden auch in den nachfolgenden Kapiteln, bis 3.4., verwendet.

Die Reduktion des Pertechnetats wurde bei drei verschiedenen Tc -Anfangskonzentrationen (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} M/L) verfolgt. Die Salpetersäure-Anfangskonzentration betrug bei allen Lösungen 3,0 M/L, die Hydrazin-Anfangskonzentration 0,2 M/L. Die experimentellen Ergebnisse sind in der Abb.39 dargestellt. Die Diskussion der Daten findet im Kap.3.4. statt.

3.3.5. Die Reduktion des Pertechnetats mit Hydrazin bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen.

Bei einer Pertechnetat-Anfangskonzentration von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ M/L und einer Hydrazin-Konzentration von ca. 0,2 M/L wurde die Reduktion des Pertechnetats bei drei verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen (0,4; 1,0; 3,0 M/L) zeitlich verfolgt.

Gemessen wurden, wie im Kap.3.3.4. beschrieben, die TcO_4^- -, die TcO_4^{2+} - und die N_2H_5^+ -Konzentration. Die dadurch gewonnenen Daten sind in der Abb.40 dargestellt.

3.3.6. Die Reduktion des Pertechnetats als Funktion der Hydrazin-Konzentration.

Um den Einfluß der Hydrazin-Konzentration auf die Reduktion des Pertechnetats zu untersuchen, wurden die TcO_4^- - und die HNO_3 -Anfangskonzentrationen ($1 \cdot 10^{-3}$ bzw. 1,0 M/L) und die Reduktion bei verschiedenen Hydrazin-Konzentrationen (0,1; 0,2 und 0,4 M/L) zeitlich verfolgt.

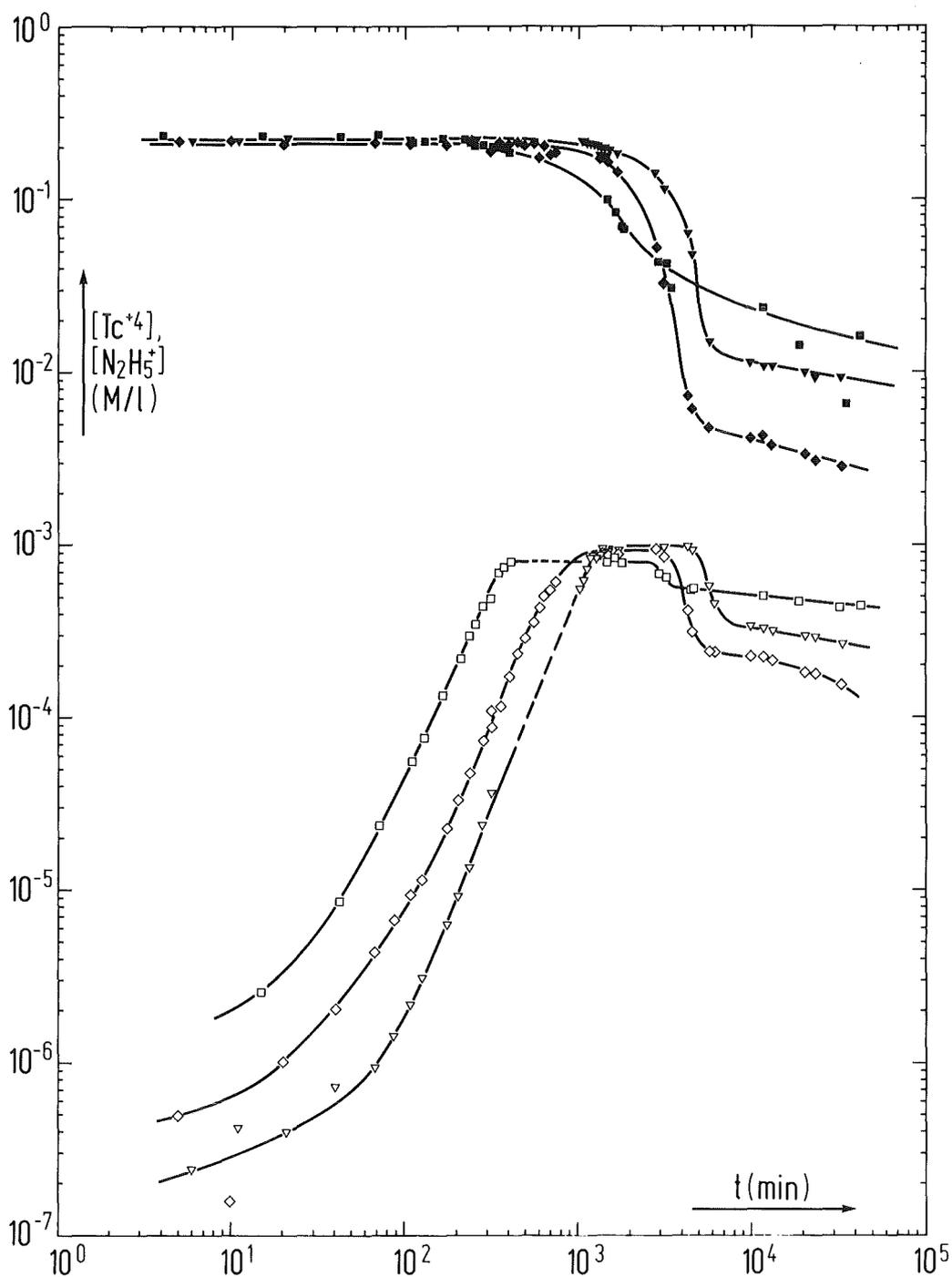


Abb.40: Der Verlauf der Tc(IV)- und Hydrazin-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit.

- : $[\text{HNO}_3]_0 = 3,0 \text{ M/L}$
- ◇ : " = 1,0 M/L
- ▽ : " = 0,4 M/L

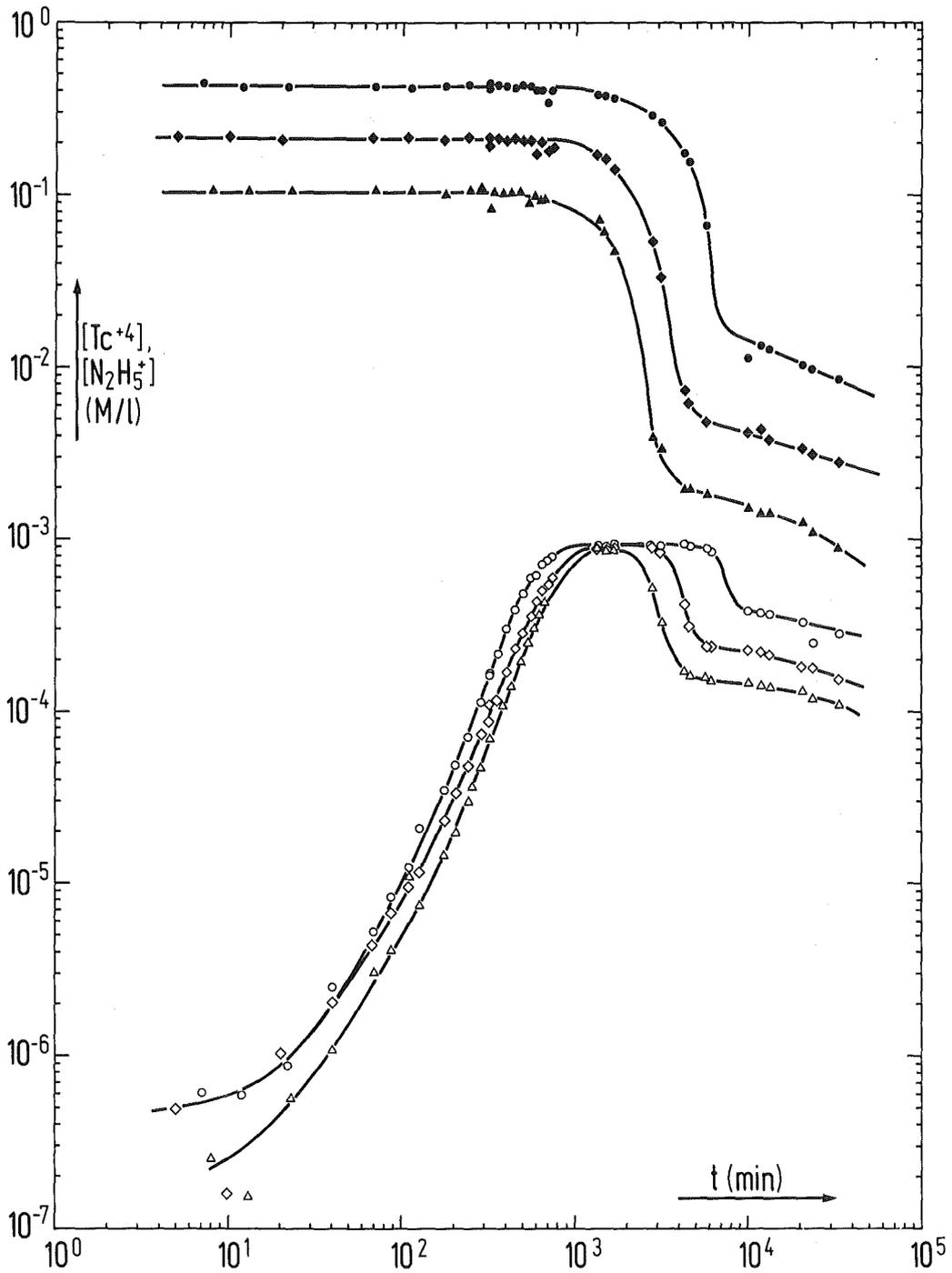


Abb.41: Der Verlauf der Tc(IV)- und der Hydrazin-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei $[\text{HNO}_3]_0 = 1,0 \text{ M/L}$.

Zusätzlich wurde der zeitliche Verlauf des Reaktionsbeginns bei einer Hydrazin-Konzentration von 0,01 M/L untersucht. Die Messungen erfolgten nach der in Kap.3.3.4 beschriebenen Methode. Die Ergebnisse sind in der Abb.41 dargestellt.

3.3.7. Die Reduktion des Pertechnetats bei sehr großen Hydrazinkonzentrationen (Tc(IV)-Stammlösung)

Die in der vorliegenden Arbeit oft erwähnte "Tc(IV)-Stammlösung" (s. Kap.2, 3.3.2.) wurde wegen ihrer großen praktischen Bedeutung getrennt untersucht.

Diese Lösung entsteht durch Reduktion einer $1 \cdot 10^{-2}$ M/L Pertechnetatlösung in 3,0 M/L HNO_3 durch 2,0 M/L Hydrazin und zeigt, wie schon erwähnt, eine sehr große Stabilität (z.B.: Tc(IV)-Gehalt von über 99,9% über mehrere Tage (Abb.42, 34)).

Diese Stabilität beruht darauf, daß die Oxidation des Hydrazins trotz der großen Tc-Gesamtkonzentration wegen der sehr hohen Hydrazinanfangskonzentration langsam verläuft (Abb.43).

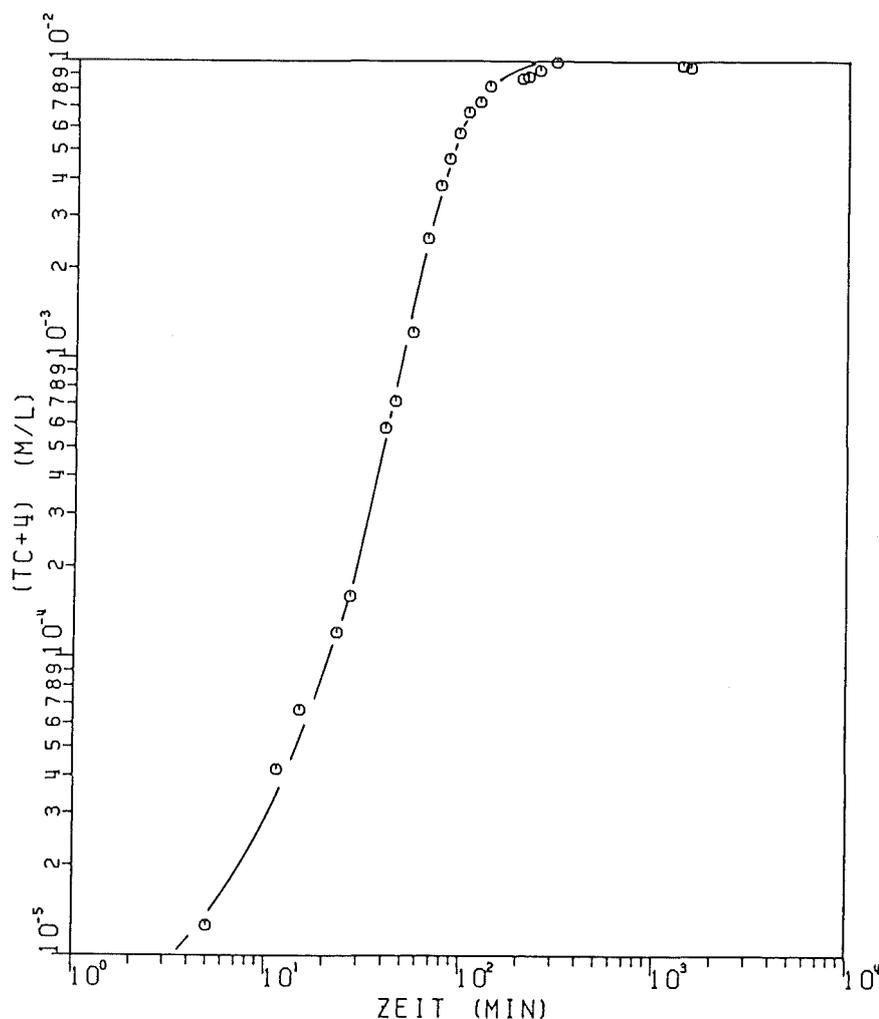


Abb.42: Die Tc(IV)-Konzentration als Funktion der Zeit bei: $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 2,0 \text{ M/L}$,
 $[\text{HNO}_3]_0 = 3,0 \text{ M/L}$.

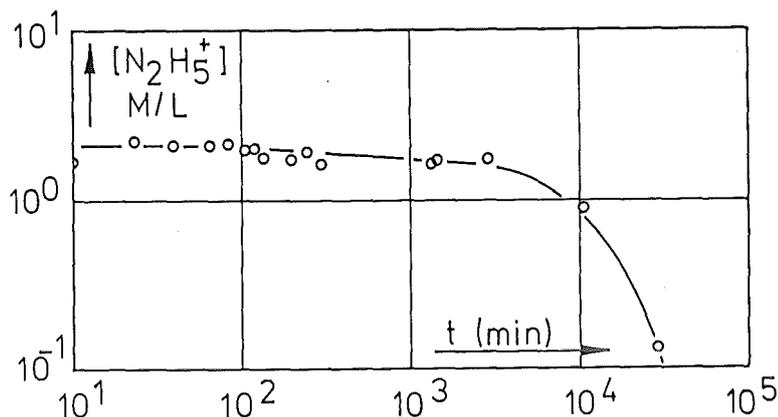


Abb.43: Der Verlauf der Hydrazin-Konzentration der Lösung der Abb.42

3.3.8. Das System Tc(VII)/Tc(IV)

Um mehr Informationen über das System $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}^{2+}$ zu gewinnen, insbesondere über das Gleichgewicht, das sich nach der anfangs raschen Reoxidation des TcO^{2+} (s. Kap.3.3.1.) einstellt, wurde folgendes Experiment durchgeführt:

TcO_4^- - und TcO^{2+} -Lösungen wurden in bestimmten Verhältnissen in 3 m HNO_3 gemischt. Die so entstandenen Lösungen wurden in bestimmten Zeitabständen auf ihren Tc(VII)- und Tc(IV)-Gehalt hin analysiert. Es sollte untersucht werden, ob Tc(VII) und Tc(IV) in einer Lösung nebeneinander existieren können, oder ob das Tc(IV), in Abwesenheit von Hydrazin, zu Tc(VII) oxidiert wird.

In Anwesenheit von Hydrazin bewirkt die Zugabe von TcO^{2+} zu einer TcO_4^- -Lösung, daß die katalytische Tc(VII)-Reduktion (s. Kap. 3.3.1. und 3.4.1.) sofort beginnt/113/.

Bei einer konstanten Tc-Gesamtkonzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ M/L wurde das Verhältnis Tc(VII):Tc(IV) variiert. Das Verhältnis in den drei Experimenten betrug 1:9, 1:3 und 1:1. Obwohl die Hydrazin-Restkonzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ M/L relativ niedrig war, reichte sie aus, um die oxidierende Wirkung der HNO_3 zu verhindern.

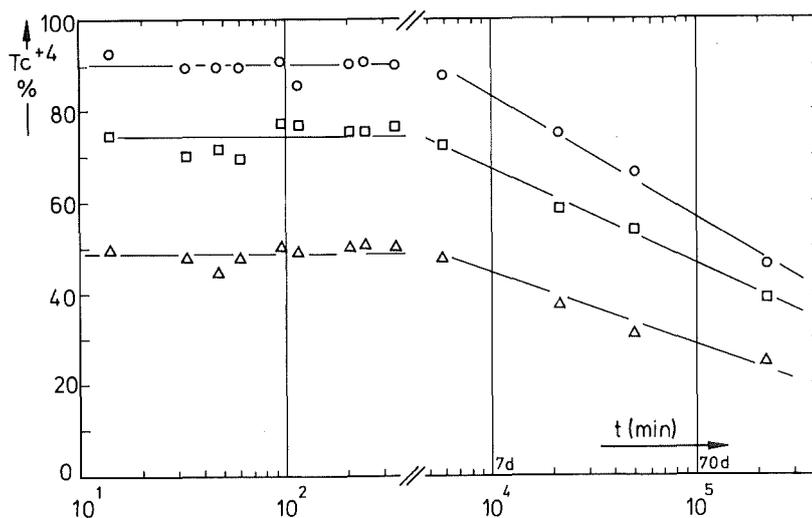
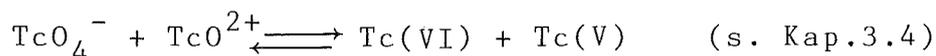


Abb.44: Die Änderung des Tc(IV)%-Anteils im System Tc(IV)/Tc(VII)/HNO₃ in Abhängigkeit von der Zeit.

Wie in Abb.44 zu sehen ist, bleibt die Zusammensetzung der Lösungen über drei Tage lang unverändert. Danach beginnt eine langsame Oxidation. Die über längere Zeit unverändert gebliebene Zusammensetzung der Lösungen ist ein Hinweis darauf, daß die Reaktion



quantitativ nach links verläuft.

Die Symproportionierungsreaktion nach rechts macht sich nur dann bemerkbar, wenn Hydrazin in solchen Konzentrationen vorhanden ist, daß die instabilen Tc-Oxidationsstufen +6 und +5 sehr schnell zu Tc(IV) reduziert werden.

3.4. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Aus den Abbildungen 39 bis 42 geht hervor, daß der Ablauf der gesamten Reaktion im System $\text{TcO}_4^-/\text{Hydrazin}/\text{HNO}_3$ sich in drei Bereiche unterteilen läßt:

- a.) Zuerst erfolgt die Reduktion des TcO_4^- zu TcO^{2+} . Innerhalb dieses Zeitraumes bleibt die Hydrazin-Konzentration annähernd konstant.
- b.) Nachdem die Reduktion beendet ist, bleibt die TcO^{2+} -Konzentration unverändert, während das Hydrazin katalytisch zersetzt wird.
- c.) Sobald die Hydrazin-Konzentration bis auf ca. $4 \cdot 10^{-2}$ M/L gefallen ist, beginnt die Reoxidation des vierwertigen Technetiums. Die Zersetzung des Hydrazins ist proportional der Abnahme der Tc(IV)-Konzentration. Die Reoxidation des vierwertigen Technetiums erfolgt nach einem komplizierten Schema, das sich nicht quantitativ erfassen läßt.

3.4.1. Reduktion

Zunächst sei die Reduktion des Pertechnetats bei konstanter Säure- und Hydrazinkonzentration betrachtet.

Im sauren Bereich gelten für das Hydrazin folgende Gleichgewichte /14/:



Für bekannte H^+ - und Hydrazin-Anfangskonzentrationen können die H^+ -, N_2H_5^+ - und die $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ -Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden (s. Anhang).

Die Reduktion des TcO_4^- verläuft (s. 3.3.1.) über eine autokatalytische Reaktion erster Ordnung in bezug auf Tc^{+4} .

Dies wird auch aus der Form der Kurven $[\text{Tc}^{+4}] = f(t)$ der Abb. 45 deutlich:

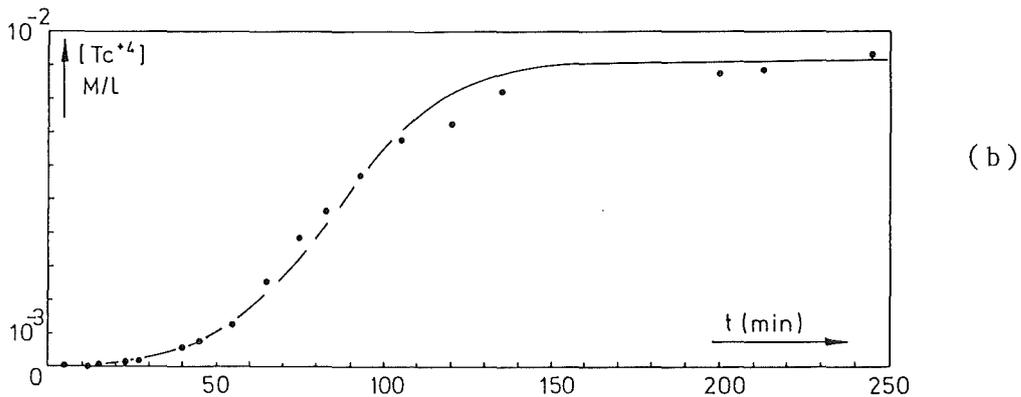
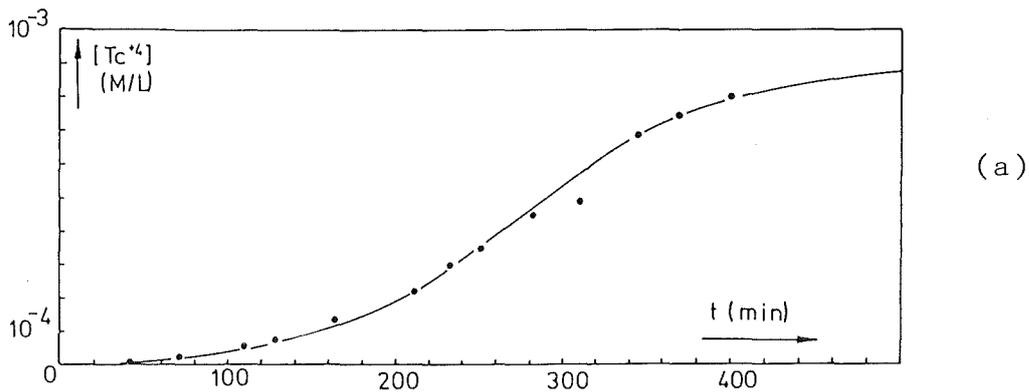


Abb.45: Die Funktion $[Tc^{+4}] = f(t)$ bei: $[N_2H_4]_0 = 0,21 \text{ M/L}$
 $[HNO_3]_0 = 3,0 \text{ M/L}$ $[Tc]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M/L}$ (a) bzw.
 $1 \cdot 10^{-2} \text{ M/L}$ (b). —: berechnete Werte

Die Diagramme der Abb.45 sind S-förmige Kurven mit einem Wendepunkt (der der größten Reaktionsgeschwindigkeit entspricht) bei einer Tc(IV)-Konzentration, die 1/2 der Anfangskonzentration beträgt:

$$[Tc(IV)] = 1/2 [Tc]_0$$

Dies läßt den Schluß zu, daß die Reduktionsgeschwindigkeit eine Funktion des Typs $[Tc(IV)] \cdot [Tc(VII)]$ ist.

Zum Beginn dieser autokatalytischen Reduktion muß durch eine andere, noch nicht erfaßte Reaktion eine kleine Menge an Tc(IV) gebildet werden, die dann die Reduktion des TcO_4^- katalysiert. Der Zeitraum, in dem diese Anfangsreaktion dominiert, wird in der Literatur als Induktionsphase bezeichnet.

Die Form der Kurven $[Tc^{+4}] = f(t)$, bei Tc(IV)-Konzentrationen kleiner als $2 \cdot 10^{-6}$ M/L, ist eine Gerade (Abb.46), das heißt in dieser Phase bleibt die Reduktionsgeschwindigkeit konstant.

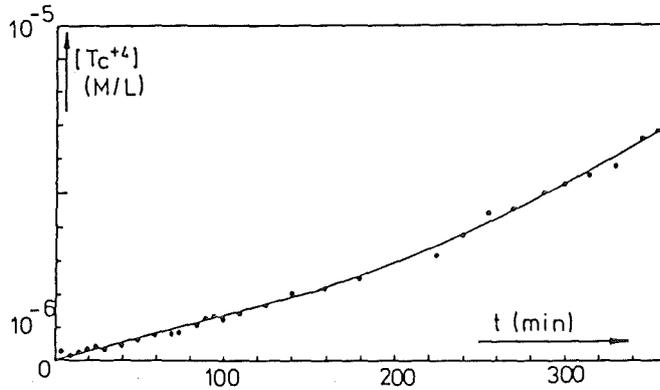


Abb.46: Die Funktion $[Tc^{+4}] = f(t)$ bei sehr kleinen Tc^{+4} -Werten (Reaktionsbeginn). $[Tc]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ M/L, $[N_2H_4]_0 = 0,21$ M/L, $[HNO_3]_0 = 3,0$ M/L
 ———: berechnete Werte.

Eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit ist zu erwarten, denn die Konzentrationen aller beteiligten Komponenten (TcO_4^- , H^+ , $N_2H_5^+$) sind konstant. Experimentell ist der Anfang der Reaktion nur bei solchen Lösungen leicht zu erfassen, in denen die Reaktion langsam abläuft, wie z.B. in Lösungen mit kleinen Tc-Konzentrationen. Aus den Daten der Tabellen 38 a,b,c im Anhang bekommt man folgende Werte für den Anfang der Reduktion:

bei $[H^+]_0 = 3,0$ M/L und $[N_2H_4]_0 = 0,21$ M/L

$[TcO_4^-]_0$ (M/L)	$v = \frac{\Delta [Tc(IV)]}{\Delta t}$ ($M \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$)
$8,71 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
$8,79 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
$8,04 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$

Es steht fest, daß die Anfangsreaktion eine Reaktion erster Ordnung ist in Bezug auf die TcO_4^- -Konzentration.

Aus den in Kap.3.3.5. angeführten Ergebnissen läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Säurekonzentration ermitteln.

bei $[\text{TcO}_4^-]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M/L und $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 0,21$ M/L

$[\text{HNO}_3]_0$ (M/L)	$v = \frac{\Delta[\text{Tc}^{+4}]}{\Delta t}$ ($\text{M} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
3,0	$1,7 \cdot 10^{-7}$
1,0	$5,0 \cdot 10^{-8}$
0,4	$1,8 \cdot 10^{-8}$

Hieran läßt sich erkennen, daß die Reduktion anfänglich nach einer Reaktion erster Ordnung in Bezug auf H^+ verläuft.

Aus den Messungen des Kapitels 3.3.6 ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Hydrazin-Anfangskonzentration.

Dabei muß die H^+ -Konzentrationsverkleinerung wegen der Bildung des N_2H_5^+ berücksichtigt werden: $[\text{H}^+] = [\text{HNO}_3]_0 - [\text{N}_2\text{H}_4]_0$

bei $[\text{TcO}_4^-]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M/L und $[\text{HNO}_3]_0 = 1,0$ M/L

$[\text{N}_2\text{H}_4]_0$ (M/L)	$\frac{1}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{\Delta[\text{Tc}^{+4}]}{\Delta t}$ (min^{-1})
0,4	$1,1 \cdot 10^{-7}$
0,2	$6,0 \cdot 10^{-8}$
0,1	$3,0 \cdot 10^{-8}$
0,01	ca. $9 \cdot 10^{-9}$

Daraus läßt sich schließen, daß die Reaktionsordnung in Bezug auf die Hydrazin-Konzentration ebenfalls 1 ist.

Aufgrund der genannten Argumente läßt sich für die Kinetik der Reduktion des Pertechnetats folgendes Modell erstellen:

a.) Für die Anfangsreaktion:

$$v_1 = \frac{d[\text{Tc}^{+4}]}{dt} = k_1' \cdot [\text{TcO}_4^-]$$

$$k_1' = k_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+]$$

b.) Für die autokatalytische Reaktion:

$$v_2 = \frac{d[\text{Tc}^{4+}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Tc}^{+4}] \cdot [\text{TcO}_4^-]$$

c.) Für die Gesamtreaktion:

$$v = \frac{d[\text{Tc}^{4+}]}{dt} = k_1' \cdot [\text{TcO}_4^-] + k_2 \cdot [\text{Tc}^{+4}] \cdot [\text{TcO}_4^-]$$

Durch unbestimmte Integration dieser Gleichung (s. Anhang) bekommt man folgenden Ausdruck für die Tc^{+4} -Konzentration zum Zeitpunkt t der Reduktion ($c_T = [\text{TcO}_4^-]_0$):

$$[\text{Tc}^{+4}]_{(t)} = k_1' \cdot c_T \cdot \frac{1 - \exp[-(k_2 \cdot c_T + k_1') \cdot t]}{k_1 + k_2 \cdot c_T \cdot \exp[-(k_2 \cdot c_T + k_1') \cdot t]} \quad (1)$$

Der Vergleich der durch Formel (1) gewonnenen Tc^{+4} Werte mit den experimentell ermittelten Werten hat gezeigt, daß:

- 1.) die $[\text{Tc}^{+4}]$ Werte, die durch die Formel (1) und geeigneten k_1' , k_2 -Werten berechnet werden, in guter Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen $[\text{Tc}^{+4}]$ -Werten stehen.
- 2.) kleine Variationen der k_1' , k_2 -Werte große Variationen bei den $[\text{Tc}^{+4}]$ -Werten verursachen.

Der Ausdruck (1) bietet also die Möglichkeit, die k_1' - und k_2 -Werte (die direkt nur ungenau gemessen werden können, weil sie gekoppelt sind), ziemlich genau zu berechnen.

Eine gute Anpassung an die experimentellen Daten wurde mit folgenden k_1' , k_2 -Werten erreicht:

Tabelle 7: berechnete Geschwindigkeitskonstanten für die TcO_4^- -
Reduktion ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$)

$[\text{TcO}_4^-]_0$	$[\text{HNO}_3]_0$	$[\text{N}_2\text{H}_4]_0$	$^*[\text{H}^+]$	$^*[\text{N}_2\text{H}_5^+]$	k_1'	k_2	$k_1 = \frac{k_1'}{[\text{H}^+] \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+]}$
$8,71 \cdot 10^{-3}$	3,0	0,21	2,75	0,17	$5,0 \cdot 10^{-4}$	9,0	$1,07 \cdot 10^{-3}$
$8,79 \cdot 10^{-4}$	3,0	0,22	2,74	0,18	$1,7 \cdot 10^{-4}$	19,0	$3,45 \cdot 10^{-4}$
$8,04 \cdot 10^{-5}$	3,0	0,21	2,75	0,17	$1,5 \cdot 10^{-4}$	35,0	$3,21 \cdot 10^{-4}$
$8,79 \cdot 10^{-4}$	3,0	0,22	2,74	0,18	$1,7 \cdot 10^{-4}$	19,0	$3,45 \cdot 10^{-4}$
$8,58 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,21	0,78	0,20	$5,0 \cdot 10^{-4}$	10,2	$3,21 \cdot 10^{-4}$
$8,80 \cdot 10^{-4}$	0,4	0,21	0,18	0,21	$1,3 \cdot 10^{-5}$	11,0	$3,40 \cdot 10^{-4}$
$8,67 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,43	0,55	0,41	$7,6 \cdot 10^{-5}$	12,0	$3,37 \cdot 10^{-4}$
$8,58 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,21	0,78	0,20	$5,0 \cdot 10^{-5}$	10,2	$3,21 \cdot 10^{-4}$
$8,51 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,105	0,89	0,097	$3,0 \cdot 10^{-5}$	10,0	$3,48 \cdot 10^{-4}$
$8,13 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,01	0,99	0,0092	$7,0 \cdot 10^{-6}$	12,0	$7,69 \cdot 10^{-4}$
$9,19_5 \cdot 10^{-3}$	3,0	2,15	0,72	2,02	$4,0 \cdot 10^{-4}$	7,0	$2,75 \cdot 10^{-4}$

* Berechnung dieser Konzentrationen: s. Anhang

Die Werte k_1 , k_2 bleiben konstant:

$$\bar{k}_1 \hat{=} 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ L}^2 \cdot \text{M}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} ; \bar{k}_2 \hat{=} 11 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Im Kapitel 3.3.1. wurde durch spektrophotometrische Messungen der Wert:

$$k = k_2 \cdot [\text{TcO}_4^-] \text{ als } k = 6,58 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

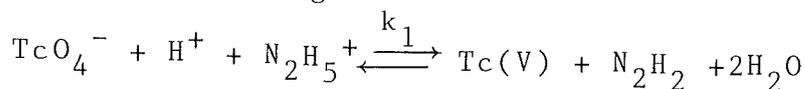
berechnet. Für $[\text{TcO}_4^-] = [\text{Tc}]_0 / 2$ (Wendepunkt der erwähnten S-Kurven) gilt: $k_2 = k \cdot 2 / [\text{Tc}]_0 = 13,2 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Ein Wert, der mit den k_2 -Werten der Tabelle 7 gut vergleichbar ist.

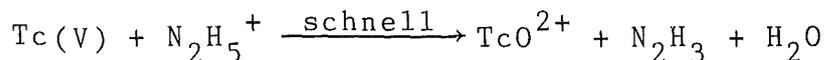
Aus dem Geschwindigkeitsgesetz der Anfangsreaktion:

$$v_1 = k_1' \cdot [\text{TcO}_4^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+]$$

läßt sich auf die folgende Reaktion schließen:

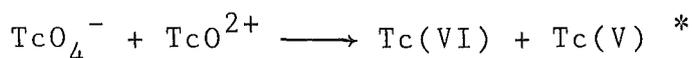


Das Tc(V) wird sehr schnell zu TcO^{2+} reduziert, wahrscheinlich durch die Reaktion:

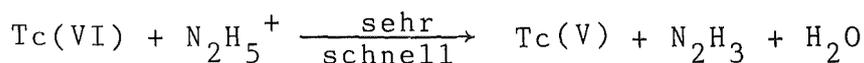


Die Oxidation des Hydrazins verläuft über komplizierte Reaktionen /122 - 126/. Das Diimin N_2H_2 zerfällt zu N_2 und H_2 , oder disproportioniert zu N_2 und N_2H_4 /14,125/, oder bildet NH_4N_3 als Produkt /124/. Das N_2H_3 zerfällt zu N_2 und NH_3 /14, 125/. Das ausführliche Oxidationsschema des Hydrazins mit Redoxpotentialen befindet sich im Anhang.

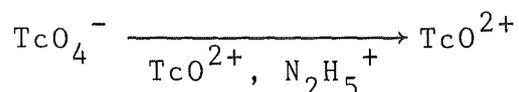
Für die autokatalytische Reaktion könnte folgende Symproportionierungsreaktion in Frage kommen:



Dabei wird das Tc(VI) sehr schnell zu TcO^{2+} reduziert, möglicherweise durch die Reaktion:



Tc(V) wird, wie oben erwähnt, zu TcO^{2+} reduziert. N_2H_3 zerfällt, wie schon erwähnt. Das Ergebnis all dieser Reaktionen ist die Gesamtreaktion:



Es war zwar nicht möglich, den genauen Mechanismus der Zwischenreaktionen zu ermitteln, es ist aber klar, daß eine Reaktion zwischen TcO_4^- und TcO^{2+} im Molverhältnis 1:1 erfolgen muß, die für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

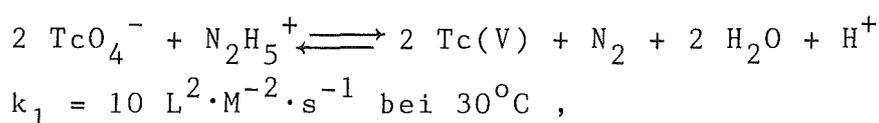
Literaturüberblick (Reduktion)

Über eine autokatalytische Reduktion des Technetiums wurde schon in der Literatur berichtet und zwar über die Reduktion $Tc(V) \longrightarrow Tc(IV)$ mit Sn(II) in Anwesenheit von Citrat /100/. Dabei wurde ein polynuklearer Komplex Tc(III)-Tc(IV)-Citrat als für die Katalyse verantwortlich postuliert.

In einer neueren Arbeit von Spitsyn und Mitarbeitern /73/ über die Reduktion des Pertechnetats in HNO_3 -Lösungen mit Hydrazin, wurden folgende Ergebnisse berichtet: Bei HNO_3 -Konzentrationen

* Für Tc(V) kommen die Formeln: TcO_2^+ und TcO^{3+} in Frage. Für Tc(VI) ist TcO_4^{2-} die wahrscheinlichste Form.

kleiner als 8 M/L wird TcO_4^- zu Tc(IV) reduziert. Die Induktionsperiode wird länger, wenn die Pertechetat-, die Hydrazin- und die Säurekonzentration erniedrigt wird. Hier wurde keine autokatalytische Reaktion erwähnt. Die Auswertung der (spektrophotometrischen) Daten des "linearen" Teils der S-Kurve ergab eine Reaktionsordnung von 2 für Pertechetat und eine Reaktionsordnung von 1 für Hydrazin (für $[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 \leq 0,06$ M/L). Für Hydrazin-Konzentrationen größer als 0,06 M/L beträgt die Reaktionsordnung 0 in Bezug auf Hydrazin. Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wurde die Reaktion:



und für die Induktionsphase die Reaktion:



postuliert.

Vor kurzem haben auch Garraway und Wilson /113/ das gleiche System untersucht. Die Autoren haben für die Pertechetat-Reduktion folgenden Mechanismus vorgeschlagen:

			Geschwindigkeitskonstanten*
			(L·M ⁻¹ ·h ⁻¹)
(1)	Tc(VII) + N ₂ H ₄	→ Tc(VI) + N ₂ H ₄ (ox)	0,02
(2)	Tc(V) + N ₂ H ₄	→ Tc(IV) + N ₂ H ₄ (ox)	750
(3)	Tc(IV) + Tc(VII)	→ Tc(V) + Tc(VI)	10000
(4)	Tc(IV) + NO ₃ ⁻	→ Tc(V) + NO ₂ ⁻	30
(5)	Tc(VI) + N ₂ H ₄	→ Tc(IV) + N ₂ H ₄ (ox)	750
(6)	Tc(VI) + NO ₃ ⁻	→ Tc(VII) + NO ₂ ⁻	2
(7)	Tc(V) + NO ₃ ⁻	→ Tc(VII) + NO ₂ ⁻	10
(8)	NO ₂ ⁻ + N ₂ H ₄	→ HN ₃ + 2 H ₂ O	500

* Werte, mit denen die beste Computersimulation erzielt worden ist.

Dieser Mechanismus beschreibt das System: $[\text{Tc}]_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ M/L, $[\text{HNO}_3] = 1,2$ M/L, $[\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3] = 0,1$ M/L bei 35°C zufriedenstellend.

Es wurde weiterhin berichtet /113/, daß nach ca. 4 Stunden das Tc(IV) zum größten Teil reoxidiert war, was nicht im Einklang mit den Ergebnissen dieser Arbeit steht. Versuche, die in Kap.3 diskutierten Daten anhand des von Garraway vorgeschlagenen Systems zu simulieren* (mit einem Rechnerprogramm aus /127/) schlugen fehl, obwohl die Geschwindigkeitskonstanten in einem sehr "breiten" Bereich variiert wurden. Auch das Weglassen der Reaktion (4), die zur Reoxidation des Tc(IV) führt, hat zu keiner zufriedenstellenden Simulation geführt. Für die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Lit.113 und denjenigen des Kapitels 3 könnte vielleicht der große Temperaturunterschied ($35^{\circ}/20^{\circ}\text{C}$), dessen Einfluß auf die verschiedenen Reaktionen unterschiedlich sein kann, verantwortlich sein.

3.4.2. Hydrazinzerersetzung

Ist die Reduktion des Tc(VII) zu Tc(IV) beendet, so bleibt die Tc(IV)-Konzentration über einen bestimmten Zeitraum konstant, während die Hydrazinkonzentration im selben Zeitraum weiter abfällt. Hier muß erwähnt werden, daß Hydrazin in HNO_3 -Lösungen im Gegensatz zu alkalischen Lösungen /114/ sehr stabil ist. So blieb z.B. eine 0,2 M/L Hydrazin-in 3,0 M/L HNO_3 -Lösung ein Jahr lang völlig unverändert.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in den untersuchten Lösungen die Tc-Gesamtkonzentration um mehrere Größenordnungen kleiner als die Hydrazin-Anfangskonzentration war, muß auch die Oxidation des Hydrazins durch HNO_3 als katalytische Reaktion angesehen werden. Es ist schon bekannt, daß Metallionen als Katalysatoren bei der Hydrazin-Oxidation wirken können /114/. In der untersuchten Reaktion kann Tc(VII) nicht der Katalysator sein, weil die Hydrazin-Oxidation am Anfang der Gesamtreaktion, wenn die Tc(VII)-Konzentration am größten ist, sehr langsam verläuft. Tc(IV) kann auch nicht der Katalysator sein, weil, wie aus einer genauen Betrachtung der experimentellen Werte hervorgeht, das Geschwindigkeitsmaximum der Hydrazinzerersetzung viel später als das Maximum der Tc(IV)-Kon-

*Die Simulationsrechnungen wurden von Herrn Dr. C. Mas /IHCH durchgeführt.

zentration erscheint. Demnach müssen die instabilen Zwischenoxidationsstufen des Technetiums +6 und +5 als Katalysatoren betrachtet werden. Es wurde berichtet, daß Tc(VI) die Oxidation des Pu(III) zu Pu(IV) durch HNO_3 katalytisch beschleunigt /118,119/.

Ist die Hydrazinkonzentration sehr groß (2 M/L), so verläuft die Hydrazin-Oxidation auch bei relativ großen Tc-Konzentrationen ($1 \cdot 10^{-2}$ M/L) äußerst langsam (Abb.43 in Kap.3.3.7.). Erst nach sieben Tagen Reaktionszeit fällt die Hydrazin-Konzentration von 2,2 auf 0,9 M/L. Dagegen fällt die Hydrazin-Konzentration bei derselben Tc-Konzentration von 0,2 auf ca. $1 \cdot 10^{-5}$ M/L innerhalb von acht Stunden (s. 3.3.4.). Die Erklärung dafür muß die Unterdrückung der Tc(VI)- und Tc(V)-Konzentrationen durch die sehr große Hydrazinkonzentration sein. Eisen(II) vermag auch Tc(VI) und Tc(V) zu Tc(IV) zu reduzieren, weil in seiner Anwesenheit die autokatalytische Hydrazin-Oxidation verhindert wird /112/. Die Konzentration beider Spezies, Tc(VI) und Tc(V), ist sehr klein /73,113/. Die genaue Konzentration dieser Spezies wurde nicht gemessen, und deswegen sind quantitative Aussagen über die Hydrazin-Oxidation nicht möglich.

Qualitativ können für den in Kap.3.3.4. - 3.3.6. untersuchten Konzentrationsbereich folgende Aussagen gemacht werden:

Die maximale Oxidationsgeschwindigkeit ist:

- erster Ordnung in Bezug auf die Tc-Anfangskonzentration.
- unabhängig von der H^+ -Konzentration
- umgekehrt proportional der Hydrazin-Anfangskonzentration
- erster Ordnung in Bezug auf die momentane Hydrazin-Konzentration.

Die Induktionszeit dieser Reaktion ist:

- den Tc- und H^+ -Konzentrationen umgekehrt proportional
- unabhängig von der Hydrazin-Konzentration.

Die Hydrazin-Endkonzentration ist:

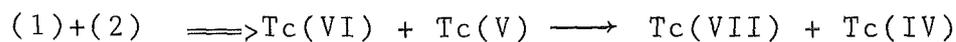
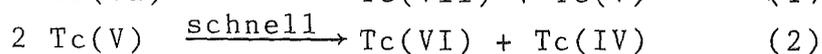
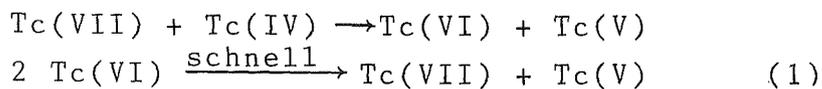
- proportional der Hydrazin-Anfangskonzentration (Abb.41)
- die Abhängigkeit von den Tc- und H^+ -Konzentrationen ist kompliziert (Abb.39,40).

Garraway und Wilson /113/ haben über eine ähnliche Abhängigkeit der Hydrazin-Oxidation von der Tc-, H⁺- und Hydrazin-Konzentration berichtet. Für die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion wurde eine Aktivierungsenergie von 71±6 kJ·M⁻¹ ermittelt.

3.4.3. Die Tc(IV)-Reoxidation

Die Oxidation des Tc(IV) verläuft, wie aus den Abb.39 - 41 ersichtlich wird, der Hydrazin-Oxidation proportional.

Das Gleichgewicht, das sich nach einer bestimmten Zeit einstellt muß auf folgende Reaktionen zurückzuführen sein:



Das Gleichgewicht : $\text{Tc(VII)} + \text{Tc(IV)} \rightleftharpoons \text{Tc(VI)} + \text{Tc(V)}$

ist stark auf die linke Seite verschoben (s.Kap.3.3.8.)

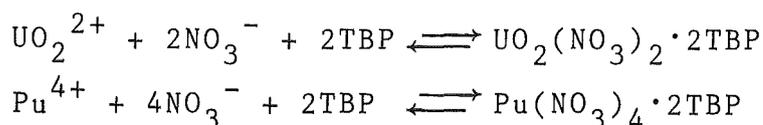
Es wurde versucht, die Tc(V)-Konzentration einer Lösung, die schon in "Gleichgewicht" war, (Abb.39) mit der SCN⁻-Methode /113/ zu messen ($\text{Tc(V)} + 6\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Tc(SCN)}_6]^-$). Dabei wurde keine Farbänderung beobachtet, die Tc(V)-Konzentration muß also sehr klein sein.

4. Das Extraktionsverhalten des Technetiums im PUREX-Prozeß

4.1. Allgemeines

Der PUREX-Prozeß beruht auf einem flüssig-flüssig-Gegenstrom-extraktionsverfahren. Als organische Phase hat sich die Zusammensetzung 30 Vol% TBP in Alkan als die günstigste erwiesen /24/. Die organische Phase wird nach einer Reinigung wieder in den Prozeß zurückgeführt. Als wäßrige Phase dienen verschiedene HNO₃-saure Lösungen.

In der A-Batterie des Prozesses (s.Abb.2) werden das Uran und das Plutonium von den in der Speise-(Feed-)Lösung anwesenden Spaltprodukten abgetrennt. Die Extraktion des Urans und des Plutoniums beruht auf der Bildung von Komplexen mit TBP, die in der Organischen Phase löslich sind:



In der B-Batterie des Prozesses wird das Pu vom U abgetrennt. Die Trennung erfolgt durch Reduktion des extrahierbaren Pu(IV) zum nicht extrahierbaren Pu(III).

In der C-Batterie wird das Uran aus der organischen Phase in die wässrige Phase überführt zwecks Zurückgewinnung.

Pertechnetationen, TcO₄⁻, weisen im System 30 Vol% TBP in Alkan/3 M/L HNO₃ einen Verteilungskoeffizienten von ca. 0,1-0,2 M/L auf (s.Kap.2.2.3.). Dadurch wird Technetium in der A-Batterie des Prozesses teilweise zusammen mit dem Uran und dem Plutonium mitextrahiert und gelangt in die B-Batterie.

In der B-Batterie wird das Technetium(VII) zum größten Teil zu Technetium(IV) reduziert (s.Kap.3). Tc(IV) liegt in sauren Lösungen als TcO²⁺ vor. Diese Spezies ist unter den in der B-Batterie herrschenden Bedingungen mit TBP nicht extrahierbar (s.Kap.2.4.1.). Theoretisch wäre also zu erwarten, daß der Tc-Anteil, welcher in die B-Batterie gelangt, zum größten Teil zusammen mit Pu(III) in den BP-Strom gelangt. Der Rest fließt zusammen mit Uran in die C-Batterie. Der TcO₄⁻-Verteilungskoeff-

fizient in 30 Vol% TBP in Alkan bei 0,01 M/L HNO_3 liegt in der Größenordnung von 10^{-2} (s.Kap. 2.2.3.). Demnach ist zu erwarten, daß das in die C-Batterie einfließende Technetium fast quantitativ in die wässrige Phase übergeht und das Uran in CP begleitet.

Während in jüngster Zeit das Verhalten des Technetiums in simulierten PUREX-Prozessen untersucht wurde (21,22), waren bisher keine Informationen über sein Verhalten in Anwesenheit von Plutonium vorhanden. Es war auch keineswegs bekannt, wie sich das Technetium in einer elektrolytisch betriebenen B-Batterie des PUREX-Prozesses, die dem heutigen Stand der Technik entspricht /128,129/, verhält. Deshalb wurde das Verhalten des Technetiums in drei simulierten PUREX-Prozessen untersucht. Als A- und C-Batterie wurden zwei 16-stufige Mixer-Settler der MILLI-Anlage (Tail-end) des IHCH verwendet, als B-Batterie diente der ebenfalls 16-stufige Mixer-Settler EMMA, eine B-Batterie, in der die Reduktion des Pu(IV) nicht wie üblich mit Hilfe von U(IV) erfolgt, sondern elektrolytisch /130/.

Im ersten simulierten Prozeß enthielt die Feed-Lösung nur Technetium, er sollte als Vorexperiment für die beiden anderen Prozesse dienen. Im zweiten Prozeß enthielt die Feed-Lösung Technetium und Uran und im dritten Prozeß außerdem noch Plutonium. Der dritte Prozeß unterschied sich im wesentlichen in folgenden Punkten von der industriellen Praxis:

- a.) im Maßstab (technischer und nicht industrieller Maßstab)
- b.) außer Technetium waren keine Spaltprodukte anwesend
- c.) es fand keine Feinreinigung des spaltbaren Materials statt.

Das gewählte $[\text{Tc}]:[\text{U}]$ -Verhältnis von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ liegt, verglichen mit der Konzentration im echten Feed, hoch, es entspricht einem hohen Abbrand von ca. 10^5 MWd/t. Brennelemente mit solchen Abbränden wurden schon in der MILLI-Anlage des Instituts für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe durch den PUREX-Prozess problemlos aufgearbeitet /131/.

Das verwendete Technetium war mit Tc-96 markiert.

4.2. Experimentelles

Das Fließschema der Prozesse ist in Abb.3 dargestellt.

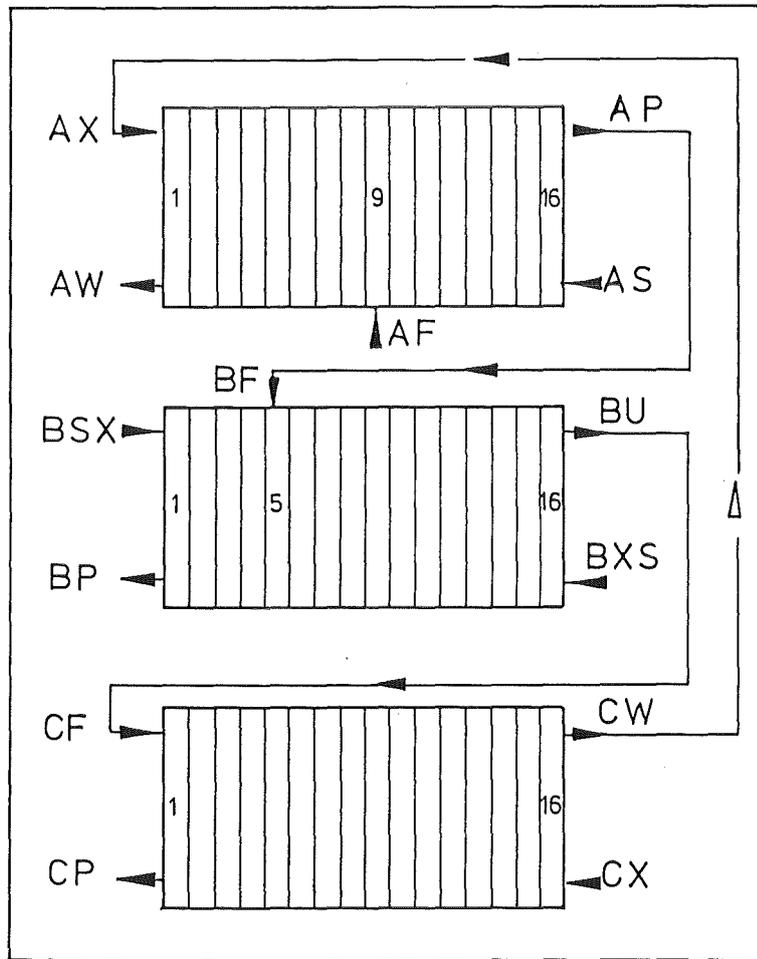


Abb.3: Fließschema der durchgeführten PUREX-Prozesse

Dabei bedeutet:

Fluß- strom	Bedeutung	Durchfluß (ml/h)
AF	Feed-Lösung (der A-Batterie)	250
AX	Organisches Extraktionsmittel, 30 Vol% TBP in Alkan	633
AP	Produkt der A-Batterie (organisch, ent- hält das U und Pu, identisch mit BF)	633
AS	Scrub. Waschlösung der organischen Pha- se (0,7 M/L HNO ₃)	150
AW	Raffinat. Enthält die Spaltprodukte	250 + 150
BSX	Waschlösung der wässrigen Phase, 30 Vol% TBP in Alkan	120
BU	Uran-Produkt der B-Batterie (organisch, identisch mit CF)	633 + 120
BXS	Rückextraktionsmittel für Pu, 0,2 M/L HNO ₃ *, 0,1 M/L Hydrazin	150
BP	Plutonium-Produkt der B-Batterie (wässrig)	150
CX	Rückextraktionsmittel für Uran, 0,01 M/L HNO ₃	1100
CP	Produkt der C-Batterie (wässrig, ent- hält das Uran)	1100
CW	Organische Phase, wird nach einer Wä- sche als AX verwendet.	753

* entspricht 0,1 M/L H⁺ wegen des Hydrazins (s. Anhang zu 3.4)

Die Zusammensetzung der Feed-Lösungen der drei durchge-
führten Prozesse war:

Prozeß C M/L	Nr.	I	II	III
Tc		$5,86 \cdot 10^{-3}$	$4,77 \cdot 10^{-3}$	$6,24 \cdot 10^{-3}$
U		-	1,03 (245 g/L)	1,06 (252 g/L)
Pu		-	-	$1,23 \cdot 10^{-2}$ (2,93 g/L)
HNO ₃		0,75*	2,92	3,05

Für die Markierung der Feed-Lösungen wurden ca. 10 mCi Tc-96 Aktivität benutzt. Die drei Prozesse wurden nacheinander durchgeführt. Aus technischen Gründen wurden die Behälter für AW, BP und CP nicht nach jedem Prozeß geleert, was eine direkte Bilanz durch Messung der Konzentration in den drei Behältern erschwerte.

Jeder Prozeß dauerte ca. 12 Stunden. Jede Stunde wurden von allen Ausläufen Proben genommen und analysiert. Am Ende jedes Prozesses wurden die Konzentrationsprofile der A- und der B-Batterien gemessen. Schließlich wurden die Volumina der Auffangbehälter gemessen, Proben entnommen und analysiert. Die Technetium-Bestimmungen wurden durch Messung der γ -Strahlung (778 keV) des Tc-96 durchgeführt (s.Kap.2.1.6.).

Die Uran- und Plutonium-Konzentrationen wurden je nach Konzentration durch Röntgenfluoreszenz, photometrisch und α -spektrometrisch bestimmt. Die H^+ - und Hydrazinkonzentrationsmessungen erfolgten durch potentiometrische Titration bzw. spektrophotometrisch (s.Kap.3.).

TBP und HDBP wurden durch Gaschromatographie bestimmt.

* In der A-Batterie wurde im ersten Prozeß die HNO_3 -Konzentration klein (0,7 M/L) gewählt, so daß ein größerer Technetium-Anteil in die B-Batterie gelangt (D_{TcO_4} - bei 0,7 M/L H^+ = 1,5), so daß nach den großen Verdünnungen⁴ in den Strömen der B-Batterie noch genügend Tc-96 Aktivität vorhanden ist, um analytisch erfaßt zu werden.

4.3. Ergebnisse

Die Konzentrationsmessungen, die explizit im Anhang tabelliert sind, sind in den Abbildungen 47 bis 52 graphisch dargestellt. Weil die direkte Bilanz der Prozesse (Konzentrations- und Volumina-Messung der Auffangbehälter der verschiedenen Ströme) zu ungenau ist, wurde die Bilanz aufgrund der Zusammensetzung der verschiedenen Ströme gegen Prozessende und deren Durchfluß erstellt. Als Vergleich dazu ist die direkte Bilanz im Anhang angeführt.

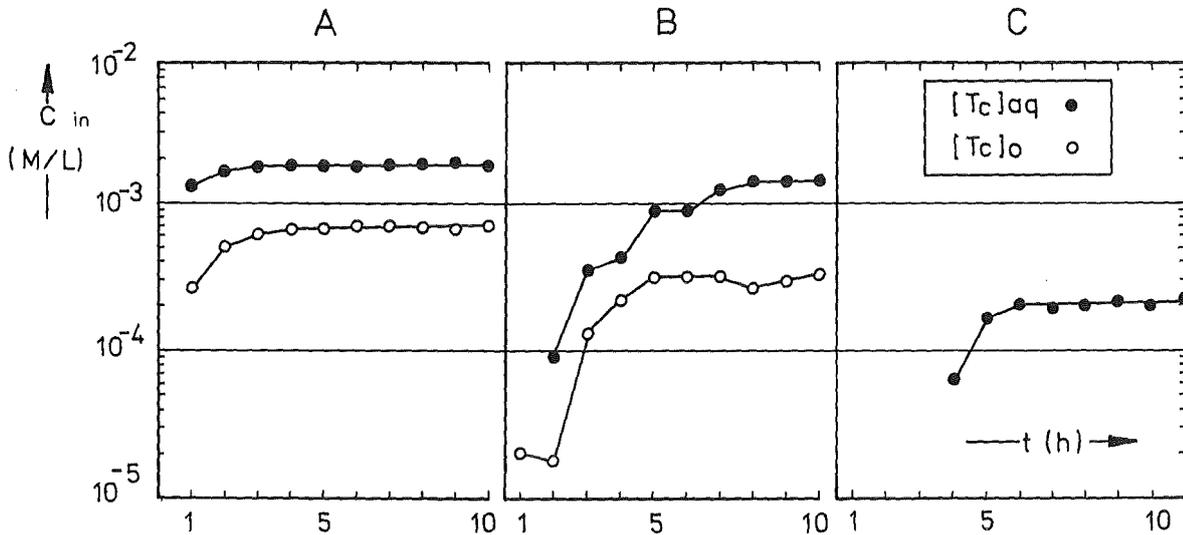


Abb.47: Der Verlauf der Tc-Konzentrationen in den Auslaufströmen in Abhängigkeit von der Zeit (Prozeß I)

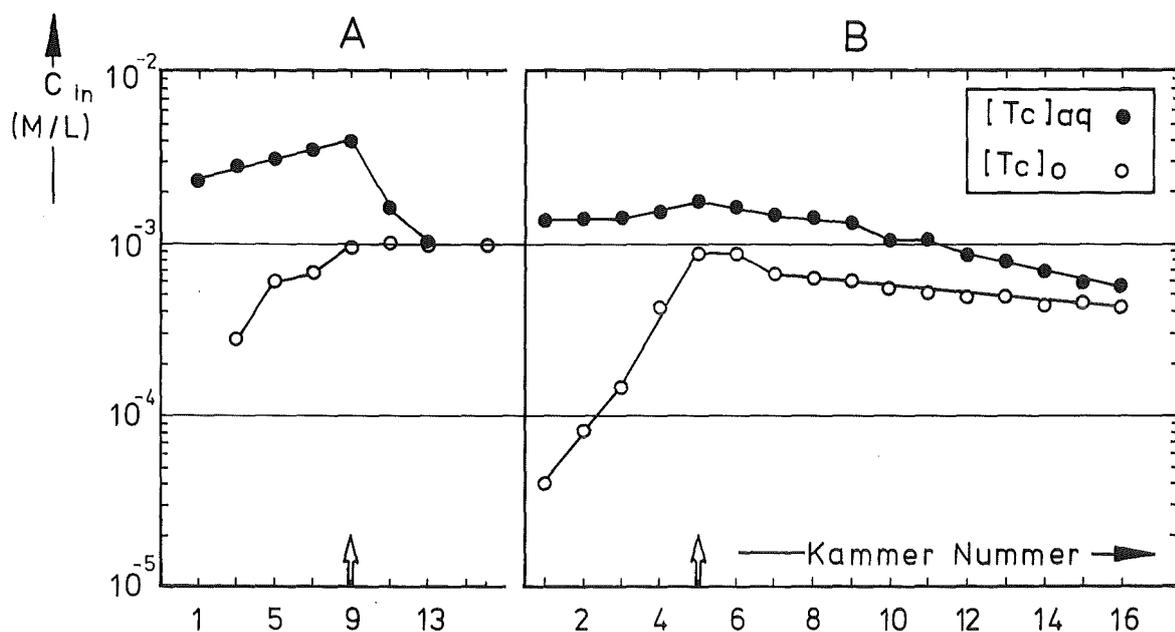


Abb.48: Tc-Konzentrationsprofile in den Kammern der A- und B-Batterie (Prozeß I).

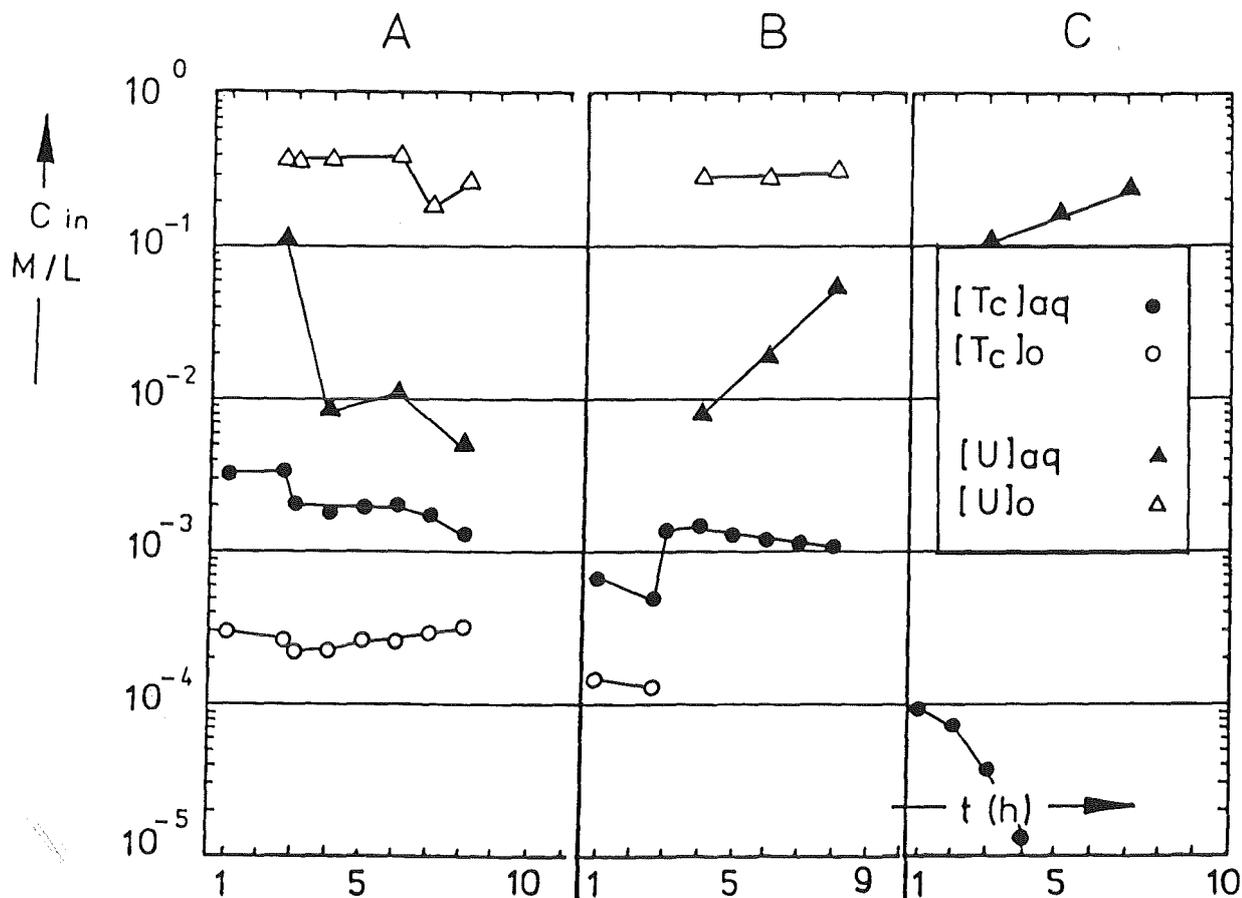


Abb.49: Der Verlauf der Tc- und U-Konzentration in den Auslaufströmen in Abhängigkeit von der Zeit (Prozeß II)

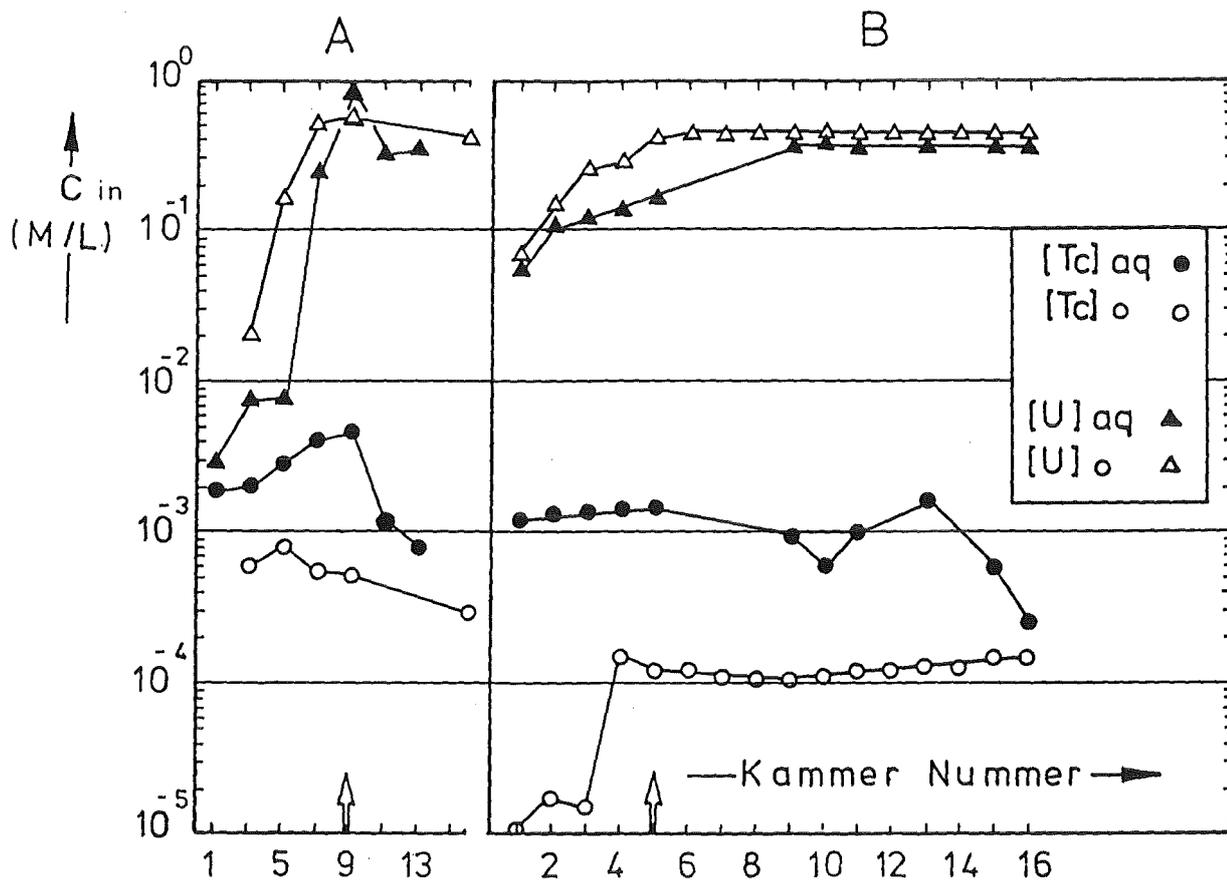


Abb.50: Tc- und U-Konzentrationsprofile in den Kammern der A- und B-Batterie (Prozeß II).

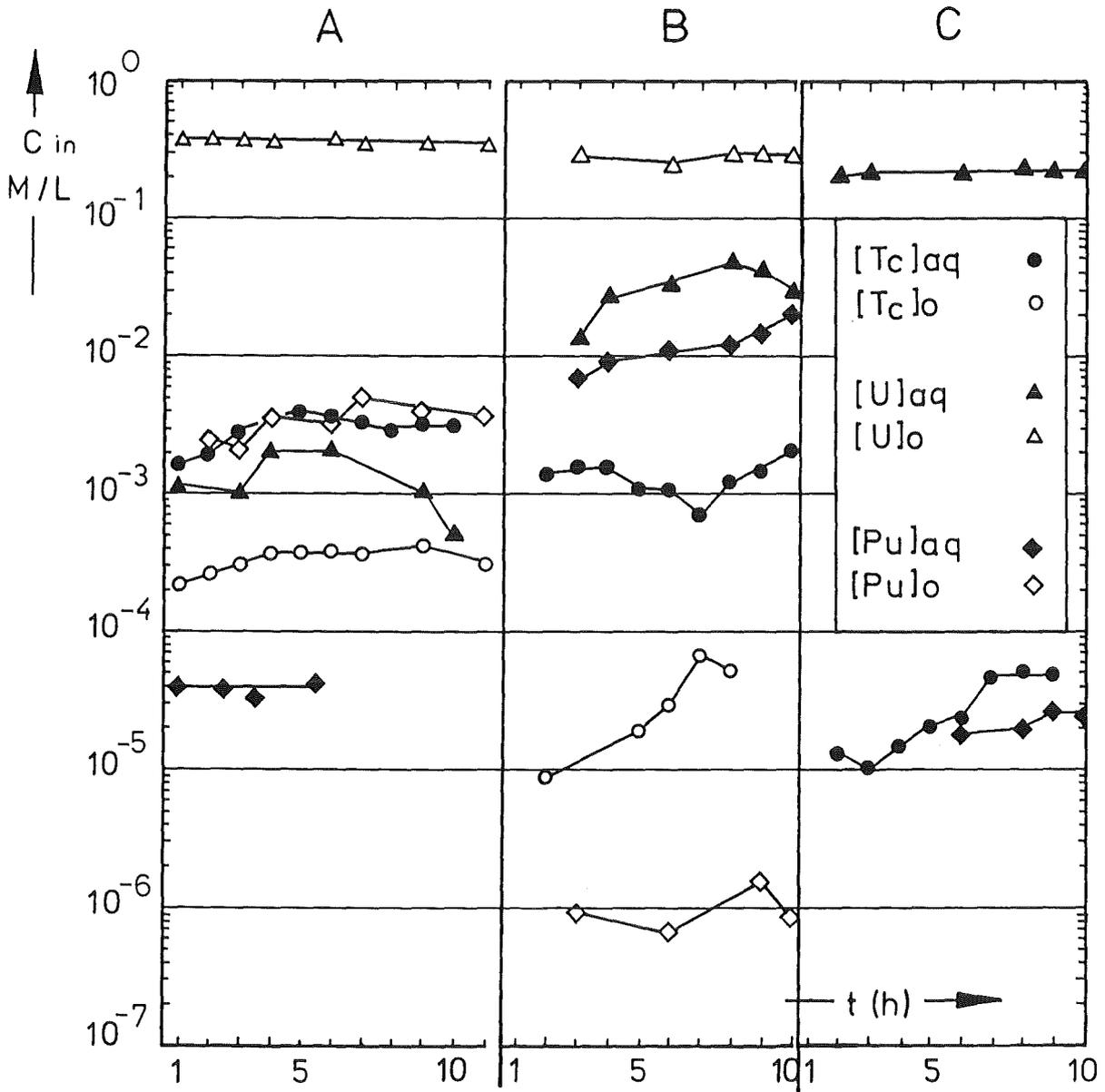


Abb.51: Der Verlauf der Tc-, U- und Pu-Konzentration in den Auslaufströmen in Abhängigkeit von der Zeit (Prozeß III)

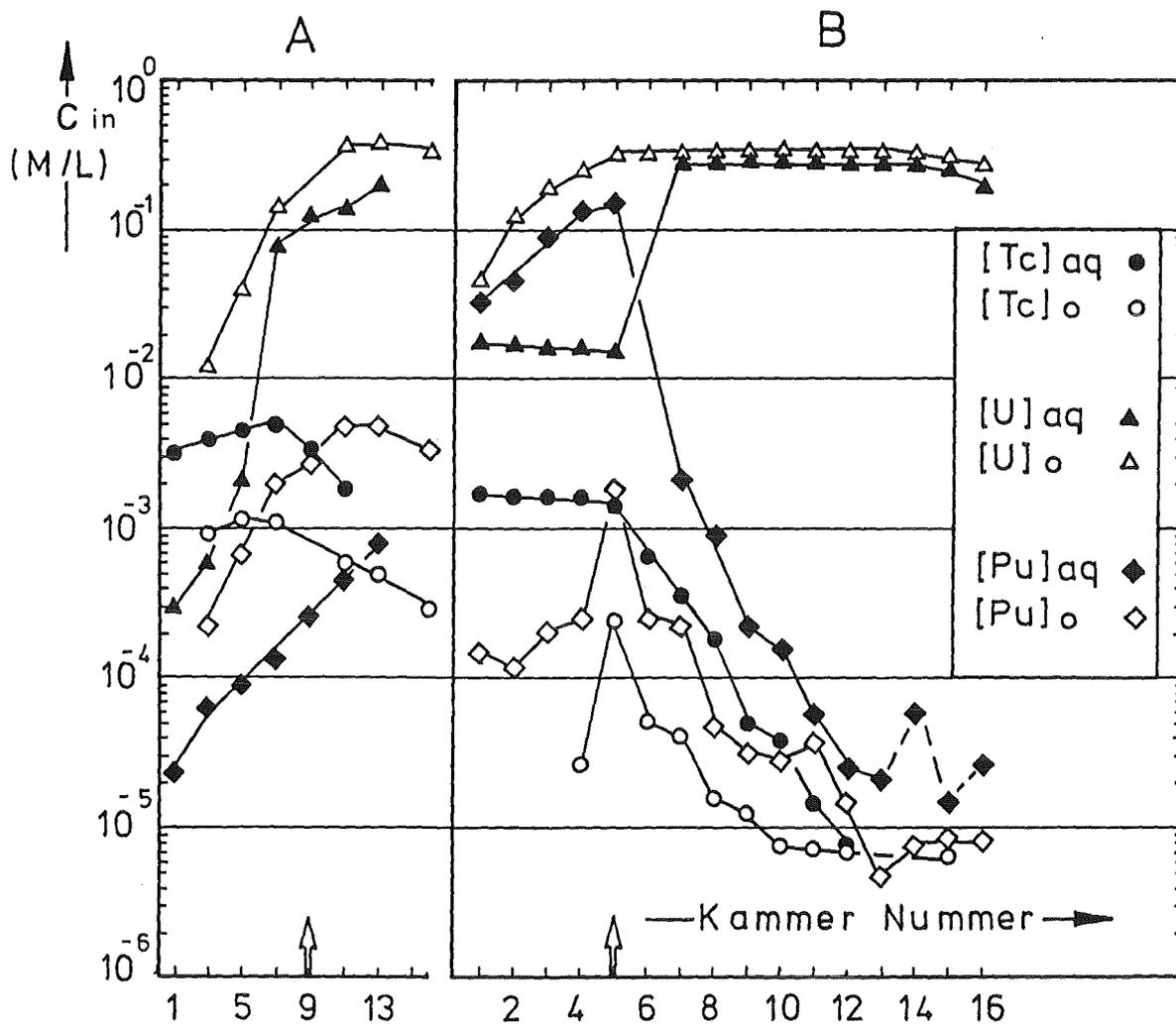


Abb.52: Tc-,U- und Pu-Konzentrationsprofile in den Kammern der A- und B-Batterie (Prozeß III).

4.3.1. Bilanz

Die ausführlichen Berechnungen befinden sich im Anhang

Tabelle 8: Tc-, U- und Pu-Verteilung auf Waste(AW), Plutonium-Produkt(BP) und Uran-Produkt(CP)

		% Elementkonzentration		
Element	Strom	Prozeß I	Prozeß II	Prozeß III
Tc	AW	61,0	79,2	84,6
	BP	18,0	12,5	15,1
	CP	18,8	8,3	0,31
Summe		97,8	100,0	100,01
U	AW		0,46	$4,74 \cdot 10^{-2}$
	BP		2,4	1,84
	CP		96,5	96,94
Summe			99,4	98,8
Pu	AW			0,5
	BP			99,3
	CP			0,19
Summe				99,99

Aus der Tabelle 8 wird ersichtlich, daß der größte Tc-Anteil ($\hat{=}$ 80%) in den AW-Strom gelangt. Von dem Tc-Anteil, welcher zusammen mit U und Pu in die B-Batterie fließt, gelangt der größte Teil zusammen mit Pu in den BP-Strom. Der Rest verläßt die B-Batterie zusammen mit Uran.

Es hat sich herausgestellt, daß die Anwesenheit von Pu(IV) in der A-Batterie das Extraktionsverhalten des Tc(VII) nicht beeinflusst. Dies wurde durch stationäre Versuche bestätigt, in denen die Extraktion des Tc(VII) mit 30 Vol% TBP in Dodekan aus salpetersauren Lösungen in Anwesenheit von Pu(IV) untersucht wurde. Dabei wurde keine Beeinflussung des Tc-Verteilungskoeffizienten durch Pu(IV) beobachtet.

4.3.2. Das Verhalten des Technetiums bei der elektrolytischen U-Pu-Trennung (B-EMMA-Batterie)

In der B-EMMA-Batterie herrschen reduzierende Bedingungen. Das Pertechtetat wird zum vierwertigen Technetium reduziert. Die Reduktion verläuft autokatalytisch (s.Kap.3.4.). Das Pertechtetat wurde bei allen durchgeführten Prozessen in der B-Batterie zum größten Teil zu Tc(IV) reduziert. Der BP-Strom war dunkelrot bis braunschwarz gefärbt. Diese Farbe ist für TcO^{2+} charakteristisch. Ein weiterer Hinweis ist auch die kleine Technetium-Konzentration in der organischen Phase (BU) in der B-Batterie ($D_{\text{TcO}_4^-}$ bei 0,1 M/L $\text{HNO}_3 = 0,6$).

Aufgrund der in Kapitel 3 diskutierten Kenntnisse über die Reduktion des Pertechtetats durch Hydrazin ist zu erwarten, daß Tc(VII) durch das Hydrazin (0,1 M/L) anfänglich nur langsam reduziert wird. Demnach erfolgt die Tc-Reduktion in der B-EMMA-Batterie hauptsächlich elektrolytisch.

Die Verkleinerung der Tc-Konzentration in BU im dritten Prozeß ($7 \cdot 10^{-6}$ M/L), im Vergleich zum ersten und zum zweiten Prozeß ($1,5-4 \cdot 10^{-4}$ M/L), ist wahrscheinlich auf Unterschiede im HDBP-Gehalt der organischen Phasen zurückzuführen. Es hat sich erwiesen (s.Kap.3), daß die HDBP-Konzentration in der organischen Phase für den Tc(IV)-Gehalt dieser Phase maßgebend ist.

Obwohl das gewählte Tc:Pu-Verhältnis im Feed ca. 3 mal größer als in der Praxis war, war die U-Pu-Trennung gut ($[\text{U}]/[\text{Pu}]$ ca. $5 \cdot 10^4$). Die katalytische Wirkung des Tc(VII) auf die Pu(III)-Oxidation/132,133 trat nicht auf, weil das Tc(VII) vollkommen zu Tc(IV) reduziert wurde.

Es ist günstig, das TcO_4^- in der B-Batterie zu Tc(IV) zu reduzieren. Dadurch wird die Tc-Konzentration im Uran-Produkt erniedrigt, und die U-Pu-Trennung wird durch die Anwesenheit von Tc(VII) nicht beeinträchtigt. Im sauren Bereich (0,1 M/L HNO_3), liegt das Tc(IV) als lösliches TcO^{2+} vor. Damit haben sich früher in der Literatur erwähnte Befürchtungen, daß sich Niederschläge aus $\text{TcO}_2 \cdot \text{aq}$ bilden, die eventuell zu Prozeßstörungen führen würden, als unbegründet erwiesen.

4.3.3. Technetium(IV)-Messungen im BP

Um zusätzliche Informationen über das Verhalten des Technetiums in der B-Batterie, insbesondere im BP zu gewinnen, wurde die Reoxidation des Tc(IV) im BP untersucht.

Die Trennung Tc(IV)-Tc(VII) erfolgte durch Extraktion des Pertechnetats mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform (s.Kap.2). Die Analysenergebnisse der BP-Lösungen hinsichtlich ihres Tc(IV) und Tc(VII)-Gehaltes sind in der Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9 : Der Tc(IV)- und Tc(VII)-Gehalt der BP-Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit

Prozeß Nr.	[H ⁺]	[N ₂ H ₅ ⁺]	[Tc] ₀	Zeit / Tc(IV) %			
	M/L	M/L*1	M/L				
I	0,6	0,02	1,4 · 10 ⁻³	30min/97,3	48h/46,4	8d/45,0	9d/40,7
II	0,4	0,03	1,1 · 10 ⁻³	30min/99,0	38h/58,4	7,5d/46,9	8,5d/42,4
III	0,4	0,02	1,9 · 10 ⁻³	2h/99,7	23h/67,0	7d/18,6	8d/19,2 *2

*1 Die Hydrazin Konzentration wurde ca. 1h nach Probenahme gemessen.

*2 Die Hydrazin Konzentration in der Lösung war nicht meßbar.

Vergleicht man das Reoxidationsverhalten des Tc(IV) in den BP-Lösungen mit den Ergebnissen des Kapitels 3, so stellt man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den stationären Versuchen und den aus dem technischen Betrieb gewonnenen Ergebnissen fest. Nur im Prozeß III, in dem Plutonium anwesend war, ist eine Einstellung des Gleichgewichtes Tc(VII)-Tc(IV) bei niedrigeren Tc(IV)-Werten, als in dem Fall, in dem kein Pu anwesend war, zu bemerken (ca. 20% Tc(IV) statt 40%). Der Grund dafür mag in der schnelleren Hydrazin-Oxidation liegen, wenn sich Tc und Pu gleichzeitig in der Lösung befinden. Das bewirkt (s.Kap.3) eine Verschiebung des Tc(VII)-Tc(IV)-Gleichgewichts zugunsten des Tc(VII).

5. Herstellung der Ausgangsverbindungen

5.1. Ammoniumpertechnetat, NH_4TcO_4

Ammoniumpertechnetat war der Ausgangsstoff für alle in dieser Arbeit verwendeten Technetium-Lösungen. Es wurde von ORNL/USA bezogen. Das nuklearreine Salz war grau gefärbt, offensichtlich wegen aufgrund der β -Strahlung teilweise erfolgten Reduktion des siebenwertigen Technetiums. Das gelieferte Salz wurde folgendermaßen gereinigt:

Durch Zugabe von H_2O_2 zu einer warmen, NH_4OH -alkalischen NH_4TcO_4 -Lösung in bidestilliertem Wasser wurden die Spuren von vierwertigem Technetium quantitativ zu Tc(VII) oxidiert. Die Lösung wurde eingeeengt und das auskristallisierte NH_4TcO_4 von der Mutterlauge abdekantiert. Durch mehrmalige Rekristallisation konnte weisses, analysenreines Salz erhalten werden.

5.2. Pertechnetatsäure, HTcO_4

Eine wässrige Ammoniumpertechnetatlösung wurde langsam durch einen H^+ -beladenen Kationenaustauscher geschickt. Die Säule wurde mit bidestilliertem Wasser nachgespült.

5.3. Tetraphenylarsoniumpertechnetat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$

Durch Umsetzen von HTcO_4 mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ (in einem Molverhältnis von 1:1) entsteht weißes, schwerlösliches $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$. Nach der Filtration wurde der Niederschlag mit dest. H_2O gewaschen, bis das Filtrat Cl^- -frei war. Dabei konnte eine feinpulvrige Substanz erhalten werden, die sich als analysenreines $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$ erwies.

Kristallines Salz konnte durch Umkristallisieren aus einer Lösung in N,N-Dimethylformamid (DMF) erhalten werden. Langsames Verdunsten der Lösung bei Raumtemperatur führt zur Bil-

ding von grobkörnigen, farblosen, transparenten Kristallen von $(C_6H_5)_4AsTcO_4$, die Kantenlängen von mehreren mm aufweisen können.

Für die Eichung von Messanordnungen wurde grob-kristallines, sowie mikrokristallines $(C_6H_5)_4AsTcO_4$ verwendet. Die erhaltenen Daten für beide Präparate waren stets identisch.

5.4. Technetiumdioxid-Hydrat, $TcO_2 \cdot xH_2O$

Das $TcO_2 \cdot aq$ wurde durch Reduktion einer Ammoniumpertechnetatlösung mit Hydrazin hergestellt. Dabei wurde Hydrazin in großem Überschuß verwendet. Der Niederschlag wurde von der überstehenden Lösung abgetrennt und nochmals mit H_2O gewaschen. Nach vorsichtiger Trocknung durch langsames Erhitzen auf ca. $100^\circ C$ unter Argon entsteht ein pulvriges, schwarzes, fein verteiltes $TcO_2 \cdot xH_2O$. Der Wassergehalt des auf diese Weise hergestellten Oxidhydrats ist ziemlich hoch ($x=8$). Das Oxid ist amorph und aufgrund seiner großen Oberfläche sehr reaktionsfähig. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren unter Bildung von TcO^{2+} -Ionen. In salpetersauren Lösungen wird es innerhalb einiger Tage zu TcO_4^- oxidiert, jedoch nicht vollständig.

Wasserfreies TcO_2 entsteht aus dem Hydrat durch langsames Erhitzen im Hochvakuum auf $300-400^\circ C$. Je nach Dauer der thermischen Entwässerung ändert sich seine Reaktivität. Eine sechs-stündige Behandlung des Oxids bei $400^\circ C$ liefert z.B. ein kristallisiertes TcO_2 , das chemisch inert ist.

5.5. Technetylnitrat-Hydrat, $TcO(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

Wegen der wichtigen Rolle des Technetyllions, TcO^{2+} , im PUREX-Prozess wurde der Versuch unternommen, einen möglichen Komplex zwischen TcO^{2+} und HNO_3 zu isolieren. Das Extraktionsverhalten des TcO^{2+} im System $HNO_3/H_2O/TBP$ bzw. $HDBP$ lieferte einen Hinweis für die mögliche Existenz eines Technetylnitrats.

Durch Auflösen von $\text{TcO}_2 \cdot \text{aq}$ in einer 1 m HNO_3 wurde eine Lösung mit einer Technetium(IV)-Konzentration von ca. 0.88 M/L hergestellt. Ein kleiner Teil der roten Lösung wurde bei relativ niedriger Temperatur (38-40°C) aufkonzentriert. Es bildeten sich dabei lange, nadelförmige rote Kristalle, die nach Abtrennen und Waschen mit Ether isoliert werden konnten.

Die Kristalle sind gegenüber Oxidation empfindlich.

In Wasser sind sie leicht löslich, in Anwesenheit von Luftsauerstoff jedoch entfärbt sich die rote Lösung sehr schnell, wobei das Tc(IV) schnell zu Tc(VII) oxidiert wird.

Eine Analyse des Komplexes hinsichtlich seines Tc-Gehaltes ergab den Wert 33,55%, der auf die Zusammensetzung $\text{TcO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hindeutet. Dieses Ergebnis wurde durch IR-spektroskopische Untersuchungen unterstützt.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die Kenntnisse über das Verhalten des Technetiums im PUREX-Prozeß vervollständigt werden. Die wesentlichen Punkte

- Pertechmetat-Reduktion zu vierwertigem Technetium und das
 - Extraktionsverhalten des vierwertigen Technetiums
- in für den PUREX-Prozeß relevanten Milieus wurden in stationären Versuchen untersucht. Das Verhalten des Technetiums in simulierten PUREX-Prozessen, in Anwesenheit von Plutonium, wurde ebenfalls untersucht. Dabei konnte dieses Verhalten aufgrund der Ergebnisse der stationären Versuche weitgehend erklärt, bzw. vorausgesagt werden.

Für die erforderlichen Technetium-Analysen wurden folgende Verfahren ausführlich untersucht:

- β -Flüssigszintillation.

Diese Methode ist für alle Tc-99-Verbindungen geeignet und bietet eine große Ansprechwahrscheinlichkeit von ca. 90%. In Abwesenheit anderer radioaktiver Elemente lassen sich Technetium-Mengen zwischen 10^{-11} und 10^{-6} mol genau und einfach messen.

- Markierung des Tc-99 mit dem γ -Strahler Tc-96.

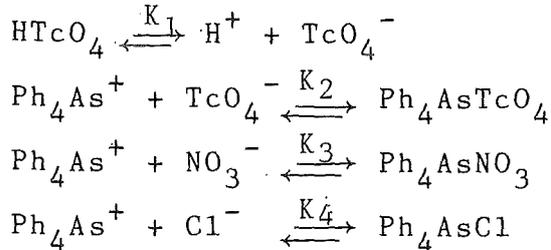
Durch diese Methode sind Technetium-Konzentrationsmessungen mit geringem Arbeitsaufwand und auch in Anwesenheit anderer radioaktiver Elemente möglich. Es können selbst sehr kleine Tc-Mengen (10^{-14} mol) noch genau erfaßt werden. Für technische Experimente stellt die Markierung mit Tc-96 die bestmögliche Methode für die Tc-Bestimmung dar.

- Die spektrophotometrische Pertechmetat-Bestimmung im UV-Bereich.

Wenn keine Störionen, wie z.B. NO_3^- , vorhanden sind, läßt sich Pertechmetat eindeutig durch seine Absorptionsbanden bei 244 - 247 nm und bei 287,5 nm bestimmen. Die ermittelten Extinktionskoeffizienten betragen 5930 bzw. $2130 \text{ M}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

- Die Extraktion des Pertechmetats mit Tetraphenylarsoniumchlorid (Ph_4AsCl) in Chloroform.

Diese Methode erlaubt eine selektive Abtrennung des Per-technetatans aus den verschiedenen wässrigen Lösungen, die im PUREX-Prozeß vorkommen. Eine Tc(VII)/Tc(IV)-Trennung ist ebenfalls möglich. Die Extraktion aus HNO₃-sauren Lösungen wurde ausführlich untersucht. Es wurde bewiesen, daß die heterogenen Gleichgewichte:



das Extraktionssystem CHCl₃/Ph₄AsCl/TcO₄⁻/HNO₃/H₂O hinreichend beschreiben. Mit den Werten:

$$\begin{aligned} K_2 &= 9,2 \cdot 10^5 \text{ M/L} \\ K_3 &= 220 \text{ M/L} \\ K_4 &= 260 \text{ M/L} \end{aligned}$$

wurde eine gute Anpassung der rechnerisch ermittelten Werte an die experimentellen Daten erreicht.

Der K₁-Wert wurde als:

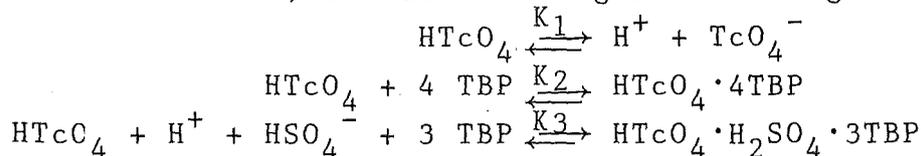
$$K_1 = 0,18 \text{ M/L}$$

experimentell ermittelt.

- Die Extraktion des Pertechnetats mit TBP in Dodekan aus schwefelsauren Lösungen.

Diese Methode erlaubt eine Trennung des Pertechnetats von vierwertigem Technetium. Um den Verlauf des Verteilungskoeffizienten bei verschiedenen Säurekonzentrationen zu erklären, wurde postuliert, daß das Pertechnetat zum Teil als ein HTcO₄-H₂SO₄-yTBP-Komplex extrahiert wird.

Es wurde bewiesen, daß die heterogenen Gleichgewichte:



mit den K_i-Werten:

$$\begin{aligned} K_1 &= 0,19 \text{ M/L} \\ K_2 &= 1,08 \text{ M}^{-4} \cdot \text{L}^4 \\ K_3 &= 3,88 \text{ M}^{-5} \cdot \text{L}^5 \end{aligned}$$

das Extraktionssystem Dodekan/TBP/HTcO₄/H₂SO₄/H₂O genau beschreiben.

- Die spektrophotometrische Bestimmung des vierwertigen Technetiums .

Diese Methode erlaubt die Bestimmung des Tc(IV)-Gehaltes einer Probe ohne vorherige Abtrennung des Tc(VII). Weil die Untergrund-Absorption oft sehr hoch ist, lassen sich durch diese Methode nur Lösungen mit annähernd gleicher Zusammensetzung vergleichen. Der Tc(IV)- Extinktionskoeffizient bei 470 nm beträgt 658 L·M⁻¹·cm⁻¹.

- Die Extraktion des vierwertigen Technetiums mit Thenoyltrifluoroaceton (HTTA).

In schwach sauren bis neutralen Lösungen läßt sich Tc(IV) mit HTTA extrahieren ($D_{Tc(IV)}=10$). Dadurch ist seine Abtrennung von Tc(VII) möglich.

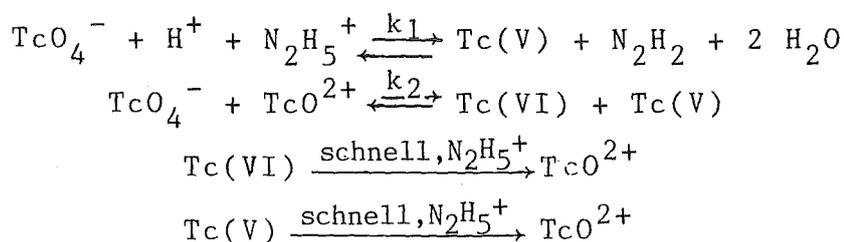
- Die Trennung des Tc(IV) von Tc(VII) durch Ionenaustauscher. Der Kationenaustauscher Dowex 50Wx8, 200-400 mesh, H⁺-beladen, erlaubt eine gute Tc(IV)/Tc(VII)-Trennung. Als Elutionsmittel für Tc(VII) eignet sich eine 0,1 M/L HNO₃-Lösung.

Für das Verhalten des Technetiums bei der Plutonium-Uran-Trennung durch Reduktion in der B-Batterie im PUREX-Prozeß ist zunächst die Reduktion des Pertechnetats von großer Bedeutung. Die Reduktion des Pertechnetats zu Tc(IV) durch Hydrazin in HNO₃-sauren Lösungen wurde durch zwei Methoden untersucht:

- Durch spektrophotometrische Bestimmung des vierwertigen Technetiums.

Es konnte bewiesen werden, daß die Reduktion des TcO₄⁻ zu Tc(IV) hauptsächlich über eine autokatalytische Reaktion verläuft. Die Reduktion ist nach ca. 2 - 4 Stunden beendet. Anschließend beginnt eine Reoxidation des Tc(IV) zu Tc(VII) durch HNO₃. Sie verläuft anfänglich schnell, schließlich wird ein von der Zusammensetzung der Lösung abhängiges Gleichgewicht erreicht und die weitere Reoxidation verläuft sehr langsam.

- Durch Trennung des Tc(VII) von Tc(IV) durch Extraktion mit Ph_4AsCl und anschließender Tc-Messung in den beiden Phasen. Diese Methode erlaubt die Bestimmung sehr kleiner Tc(IV)-Mengen neben großen Mengen an Tc(VII). Gleichzeitig wurde der Verlauf der Hydrazinkonzentration verfolgt. Dadurch konnte bewiesen werden, daß die Reduktion des Tc(VII) mit einer Reaktion erster Ordnung in Bezug auf die Tc(VII)-, N_2H_5^+ - und H^+ -Konzentration beginnt. Nach der Bildung einer genügend großen Tc(IV)-Menge beginnt die Katalyse der Pertechetat-Reduktion durch TcO^{2+} . Für die Tc-Reduktion durch Hydrazin wurde folgendes Modell erstellt:



Der Durchschnitt der berechneten k_1, k_2 -Werte beträgt für

$$T = 20 \pm 2^\circ\text{C}:$$

$$k_1 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ L}^2 \cdot \text{M}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 11 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Das Geschwindigkeitsgesetz der Reduktion lautet:

$$[\text{Tc}^{+4}]_{(t)} = k_1' \cdot c_T \cdot \frac{1 - \exp[-(k_2 \cdot c_T + k_1') \cdot t]}{k_1' + k_2 \cdot c_T \cdot \exp[-(k_2 \cdot c_T + k_1') \cdot t]}$$

wobei $k_1' = k_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+]$

(Die H^+ - und N_2H_5^+ -Konzentrationen, die mehrere Größenordnungen höher liegen als die Tc-Konzentration, bleiben während der Reduktion annähernd konstant).

Das erwähnte Modell beschreibt ziemlich genau den zeitlichen Verlauf der Tc(IV)-Konzentration bei der Pertechetat-Reduktion. Nachdem die Reduktion fast beendet ist, setzt eine komplizierte katalytische Oxidation des Hydrazins ein. Alle experimentellen Daten deuten darauf hin, daß die Katalyse über die instabilen Spezies Tc(VI) und Tc(V) verläuft. Die Konzentration dieser Spezies ist sehr klein und daher schwer meßbar.

Nach dem Fortschreiten der Hydrazinoxidation beginnt die Tc(IV)-Reoxidation durch HNO_3 zu Tc(VII). Diese Reaktion ist ebenfalls kompliziert. Es wurde bewiesen, daß der Tc(IV)-Prozentanteil auch nach langer Reoxidationszeit (mehrere Monate) noch über 10% beträgt. Das gilt auch für Hydrazin-freie Lösungen.

Weiterhin ist das Extraktionsverhalten des vierwertigen Technetiums für die Verteilung des Technetiums in der B-Batterie des PUREX-Prozesses maßgebend. Im PUREX-Prozeß wird 30 Vol% TBP in Alkan als Extraktionsmittel verwendet. Als häufigste Verunreinigung der organischen Phase kommt HDBP in Frage.

- Es wurde bewiesen, daß Tc(IV) durch 30 Vol% reines TBP in Dodekan aus salpetersauren Lösungen nicht extrahiert wird. Der Tc-Verteilungskoeffizient ist kleiner als $5 \cdot 10^{-4}$.
- In ungereinigtem, kommerziellen 30 Vol% TBP in Dodekan bleibt der Tc(IV)-Verteilungskoeffizient bei der Extraktion aus salpetersauren Lösungen kleiner als $5 \cdot 10^{-3}$.
- Im System 30 Vol% TBP und 3 Vol% HDBP in Dodekan erreicht der Tc(IV)-Verteilungskoeffizient bei 0,1 M/L HNO_3 den Wert 5.
- Durch 15 Vol% HDBP in Dodekan läßt sich Tc(IV) auch bei größeren HNO_3 -Konzentrationen extrahieren. Die Extraktion in diesem System kann auch für analytische Zwecke benutzt werden.

Die HDBP-Konzentration in der organischen Phase ist also maßgebend für die Tc(IV)-Konzentration in dieser Phase.

Um die Kenntnisse über das Extraktionssystem HDBP in Dodekan/Tc(IV)/ HNO_3 zu vervollständigen, wurde versucht, zwei Komplexe des vierwertigen Technetiums herzustellen und zu charakterisieren. Durch Umsetzen von $\text{TcO}_2 \cdot \text{aq}$ mit HDBP entstand der Komplex $\text{TcO}(\text{DBP} \cdot \text{HDBP})_2$.

Durch Auflösen von $\text{TcO}_2 \cdot \text{aq}$ in HNO_3 gelang die Isolierung des Komplexes $\text{TcO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Anhand der Ergebnisse der stationären Versuche, läßt sich qualitativ folgendes Verhalten für das Technetium im PUREX-Prozeß voraussagen:

In der A-Batterie des PUREX-Prozesses liegt das Technetium als Pertechnetat vor. Bedingt durch seinen Verteilungskoeffizienten gelangt der größte Teil des Pertechnetats in den Waste (AW). Ein kleiner Teil des TcO_4^- gelangt zusammen mit Uran und Plutonium in die B-Batterie. Unter den reduktiven Bedingungen, die in der B-Batterie herrschen, ist zu erwarten, daß das Pertechnetat quantitativ zu TcO^{2+} reduziert wird. Weil das TcO^{2+} nicht extrahierbar ist, verläßt es die B-Batterie fast quantitativ zusammen mit Plutonium (BP). Die Tc-Kontamination des Uran-Produkts (BU) hängt von der HDBP-Konzentration in der organischen Phase ab.

Diese Voraussagen wurden im Rahmen von drei simulierten PUREX-Prozessen im technischen Maßstab in der MILLI-Anlage des Instituts für Heiße Chemie/Kernforschungszentrum Karlsruhe, überprüft. Als B-Batterie diente der 16-stufige Mixer-settler EMMA, in dem die Plutonium (IV)-Reduktion elektrolytisch geschieht. Der dritte Prozeß wurde in Anwesenheit von U und Pu durchgeführt. In allen drei Prozessen zeigte das Technetium das erwartete Verhalten. Die Tc-Verteilung auf die drei Ströme, die den Prozeß verlassen, ausgedrückt als Prozentual-Anteil bezogen auf die eingesetzte Tc-Menge, war:

ca. 82% in den Waste (AW)

ca. 14% in das Plutonium-Produkt (BP)

<4% in das Uran-Produkt (CP)

Trotz der relativ hohen eingesetzten Technetium-Menge verliefen alle drei Prozesse ohne Störungen.

7. Literaturverzeichnis

1. K. Schwochau, Isot. in Curr. Chem. 96, (1981), 109/47
2. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag. Tc-Vol 1 und 2
3. K.V. Kotegov, O.N. Pavlov, V.P. Sheldon, Adv. in Inorg. Chem. Radiochem. 11, (1968), 1/89
4. J.W. Cobble, Treatise on analytical Chem. 6, (1964)-II, 408/34
5. K. Schwochau, Angew. Chem. 76, (1964)-1, 9/19
6. D. Mendelejeff, Liebigs Ann. Chem. Supp. Vol. 8, (1872), 133/229
7. C. Perrier, E. Segré, Nature 159, (1947), 24
8. B.T. Kenna, P.K. Kuroda, J. Inorg. Nucl. Chem. 23, (1961), 142/4
9. V. Spitzin, Z. Chem. 21, (1981)-4, 131/6
10. G.H. Cartledge, Corrosion 29, (1973)-9, 361/2
11. G.H. Cartledge, Corrosion 11, (1955), 335t/ 42t
12. W.C. Eckelman, S.M. Levenson, Int. J. Appl. Rad. Isot. 28, (1977), 67/82
13. P.V. Harper, R. Beck, D. Charleston, K.A. Lathrop, Nuclearonics 22, (1964), 50/4
14. F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie (1980)
15. A. Davison, Technetium in Chemistry and Nuclear Medicine Cortina Int., Verona (1983)
16. J.E. Turp, Coord. Chem. Reviews 52, (1983), 241/7
17. B. Kanellakopulos, Dissertation Universität Karlsruhe (1963)
18. R. Münze, Isotopenpraxis 14, (1978), 81/90
19. M. Jovtscher, H. Koch, H. Kupsch, Isotopenpraxis 11, (1975), 369/78
20. G.H. Cartledge, J. Electrochem. Soc. 118, (1971), 231/6
21. C.P. König, Dissertation Universität Heidelberg (1983)
22. K.H. Lieser, H. Tazir, persönliche Mitteilung (1982)
23. B. Kanellakopulos, C.P. König, Radiochim. Acta 33 (1983), 169/75
24. F. Baumgärtner, Chemie der nuklearen Entsorgung, Bände 1,2,3, Nr. 65,66,91, K. Thiemig-Verlag München (1978,80)
25. E. Merz, Atomwirtschaft/Atomtechnik 24, (1979), 409/13
26. R. Eckardt, Los Alamos Science ,4, (1983),25/40
27. D.H. Sisson, S.C. MacLean, R.K. Schulz, Rf. Borg UCRL-52832 (1979)

28. B.R. Erdal, W.R. Daniels, D.C. Hoffman, F.O. Lawrence, K. Wolfsberg, Report PLN-SA-7532, Vol.2, (1980), 5/47
29. B. Gorski, H. Koch, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, (1969), 3565/71
30. A.F. Kuzina, Sov. Rad. from Radiokhimiya 21, Nr.2, March-April (1979), 178/88
31. C.E. Crouthamel, Anal. Chem. 29, (1957), 1756/60
32. O.H. Howard, C.W. Weber, Anal. Chem. 34, (1962), 530/3
33. F.J. Miller, H.E. Zittel, Anal. Chem. 35, (1963), 299/301
34. C.K. Jorgensen, K. Schwochau, Z. Naturf. 20a, (1965), 65/75
35. M.A. Kayssi, R.F. Magee, C.L. Wilson, Talanta 9, (1962), 125/32
36. C.L. Rulfs, R.A. Pacer, R.F. Hirsch, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, (1967), 681/91
37. H.A. Friedman, ORNL/TM-7515 (1981)
38. R.E. Foster, J.W. Maeck, J.E. Rein, Anal. Chem. 39, (1967), 563/66
39. G.E. Boyd, J.W. Cobble, C.M. Nelson, W.T. Smith, J. Am. Chem. Soc. 74, (1952), 556/7
40. C.L. Rulfs, W.W. Meinke, J. Am. Chem. Soc. 74, (1952), 235/6
41. G. Goldstein, Nucleonics 23, (1965), 67/9
42. R.A. Pacer, Int. J. Appl. Rad. Isot. 31, (1980), 731/8
43. C.L. Rulfs, R.F. Hirsch, R.A. Pacer, Nature 199, (1963), 66
44. G.C. Madueme, K. Arita, Nucl. Phys. A297, (1978), 347/64
45. K.A. Baskova, S.S. Vasil'ev, M.A. Khamo-Leila, L.Ya. Shavtvalov, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 29, (1966), 2094/102
46. R. Cesareo, H. Langhoff, A. Flammersfeld, Z. Phys. 197 (1966), 426/34
47. S. Monaro, G.B. Vingiani, R. van Lieshout, Physica 28, (1962), 52/62
48. N. Souka, A. Sayed Ali, J. Rad. Chem. 26, (1975), 271/7
49. H. Kupsch, H. Koch, Isotopenpraxis 17, (1981), 2/6
50. R.N. Singh, A. Krüger, K.H. Lieser, Radiochimica Acta 26 (1979), 197/8
51. H. Koch, H. Kupsch, B. Fabian, Z. Chem. 19, (1979), 136/7
52. K. Ueno, C. Chang, J. At. Energy Soc. Japan 4, (1962), 35/40
53. J. Ruzica, A. Zeman, Talanta 12, (1965), 997/1001

54. R. Bock, G.M. Beilstein, Z. anal. Chem. 192, (1963), 44/50
55. A. Kettrup, H. Specker, Fortsch. Chem. Forsch. 10/2, (1968), 238/305
56. B. Kanellakopulos, KfK Bericht 3679, (1984)
- 56 a. B. Kanellakopulos, private Mitteilung
57. Y. Marcus, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience (1969)
58. T.H. Siddall, U.S. Atomic Energy Comm. Documents DP-364 (1959), 1/13
59. D.J. Pruett, Radiochimica Acta 28, (1981), 153/7
60. M.H. Campbell, Anal. Chem. 35, (1963), 2052/4
61. K.H. Lieser, A. Krüger, R.N. Singh, Radiochimica Acta 28 (1981), 97/101
62. G.E. Boyd, Q.V. Larson, J. Phys. Chem. 64, (1960), 988/96
63. A.A. Zaitsev, I.A. Lebedev, S.V. Pirozhkov, G.N. Yakovlev, Radiokhimiya 6, (1964), 440/4
64. F. Macasek, Radiochem. Radioanal. Letters 22, (1975), 175/83
65. I. Svantensson, I. Hagström, G. Persson, J.O. Liljenzin, J. Inorg. nucl. Chem. 41, (1979), 383/9
66. A.S. Kertes, A. Beck, Procc. 7. ICCG June 25-29, (1962), Abstracts, Stockholm-Uppsala Sweden 352/4
67. E. Hesford, H.A.C. McKay, J. Inorg. nucl. Chem. 13, (1960), 156/64
68. E. Brauer, E. Högfeltdt, J. Inorg. nucl. Chem. 23, (1961), 115/21
69. K. Naito, T. Suzuki, J. Phys. Chem. 66, (1962), 983/9
70. H.J. Luxenburger, H. Schüttelkopf, B. Bohn, KfK Bericht 3784, (1984)
71. A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Publ. Co. Amsterdam, London. New York (1968)
72. V.I. Spitsyn, A.F. Kuzina, A.A. Oblova, M.I. Glinkina, L.I. Ste-povaya, J. Radioanal. Chem. 30, (1976), 561/6.
73. V.I. Spitsyn, S.V. Kryuchkov, A.F. Kuzina, Radiokhimiya 25 July-August, (1983), 497/502
74. M. Jowtscheff, H. Koch, Isotopenpraxis 12, (1976), 314/20
75. M. Jovtshev, H. Kupsch, H. Koch, Isotopenpraxis 16, (1980), 365/70
76. L. Stieglitz, R. Becker, KfK-Nachrichten 11, (1979)-3, 44/50
77. D. Dyrssen, L.D. Hay, Acta Chimica Scandinavica 14, (1960), 1100/11
78. G. Duyckaerts, Ph. Dreze, A. Simon, J. Inorg. Nucl. Chem. 13, (1960), 332/3

79. D.F. Peppard, G.W. Mason, W.F. Driscoll, R.F. Sironen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 7, (1958), 276/85
80. T.D. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, (1959), 150/4
81. D.F. Peppard, J.R. Ferraro, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 10 (1959), 275/88
82. C.F. Baes, R.A. Zingaro, C.F. Coleman, *J. Phys. Chem.* 62 (1958), 129/36
83. A.S. Kertes, A. Beck, Y. Habousha, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21, (1961), 108/23
84. B.F. Greenfield, C.J. Hardy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21, (1961), 359/65
85. Z.A. Sheka, E.E. Kriss, *Russ. J. Inorg. Chem.* 7, (1962), 333/7
86. D.H. Liem, D. Dyrssen, *Acta Chem. Scand.* 20, (1966)-1 272/4
87. W. Low, P.M. Llewellyn, *Phys. Rev.* 110, (1958), 842
88. H.H. Pieper, Dissertation Universität Bonn 1984
89. C.W. Walter, J. Korkisch, *Mikrochim. Acta (Wien)* 1, (1971), 81/95
90. C.W. Walter, J. Korkisch, *Mikrochim. Acta (Wien)*, 1, (1971), 137/57
91. C.W. Walter, J. Korkisch, *Mikrochim. Acta (Wien)*, 1 (1971), 158/72
92. C.W. Walter, J. Korkisch, *Mikrochim. Acta (Wien)*, 1 (1971), 181/93
93. J.M. Peters, G. Fiore, *Radiochem. Radioanal. Letters* 21 (1975), 11/21
94. S.K. Jha, F. Corte, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta* 62, (1972), 163/76
95. F. Ichikawa, S. Uzuno, H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, (1961), 952/5
96. H. Polkowska, R. Dybczynski, *J. Chromatography* 88, (1974), 387/90
97. E. Akatsu, H. Watanabe, *Analyt. Chim. Acta* 93, (1977), 317/22
98. L. Szirtes, L. Zsinka, *Radiochem. Radioanal. Letters* 7(1), (1971), 61/5
99. J. Simon, D.E. Troutner, W.A. Volkert, R.A. Holmes, *Radiochem. Radioanal. Letters* 47(1-2), (1981), 111/24
100. R. Muenze, I. Hoffmann, *Radiochem. Radioanal. Letters* 48, (1981), 289/302
101. K. Schwochau, Dissertation Universität Köln 1961
102. R. Muenze, *Radiochem. Radioanal. Letters* 30, (1977), 61/4

103. J. Steigman, L. Hwang, J. Lab. Comp. Radioph. 13, (1977), 160
104. J.D. Eakins, D.G. Humphreys, C.E. Mellish, J. Chem. Soc. (1963), 6012/6
105. M.W. Heitzmann, G.C. Yang, L.A. Ford, W. Benson, J. Label Comp. Radiopharm. 18, (1980), 535/43
106. L. Astheimer, K. Schwochau, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, (1976), 1131/4
107. G. Kissel, S.W. Feldberg, J. Phys. Chem. 73(1), (1969), 3082/8
108. C.D. Russel, A.G. Cash, J. Appl. Rad. Isot. 30, (1979), 485/8
109. C. Bratu, G.H. Bratu, I. Galateanu, M. Roman, J. Rad. Chem. 26, (1975), 5/16
110. I. Galateanu, C. Bratu, A. Petride, Radiochem. Radioanal. Letters 28(1), (1977), 95/104
111. K.P. Dostal, B. Bayerl, Z. Naturforsch. 35a, (1980), 894/5
112. G.A. Akopov, A.P. Krinitsyn, A.F. Tsarenko, Radiokhimiya 24(4), (1982), 529/32
113. J. Garraway, P.D. Wilson, J. Less. Comm. Metals 97, (1984), 191/203
114. L.F. Audrieth, P.H. Mohr, Ind. Engin. Chem. 43, (1951), 1774/9
115. E. Deutsch, W. Heinemann, R. Hurst, J. C.S. Chem. Comm. (1978), 1038/40
116. K. Schwochau, L. Astheimer, J. Hauck, H.J. Schenk, Angew. Chemie 86, (1974), 350/1
117. S.K. Majumdar, R.A. Pacer, C.L. Rulfs, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, (1969), 33/41
118. L.M. Ramazanov, Yu.P. Suslov, V.A. Borovinskii, Radio-khimiya 23(2), (1981), 225/9
119. Yu.P. Suslov, L.M. Ramazanov, V.A. Borovinskii, Radio-khimiya 23(2), (1981), 216/9
120. H.L. Schläfer, O. Kling, Angew. Chemie 68, (1956), 667/70
121. G.W. Watt, J. Chrisp, Anal. Chem. 24, (1952), 2006/8
122. Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin-New York 1976
123. J.R. Perrott, G. Stedman, N. Uysal, J.C.S. Dalton (1976), 2058/64
124. J.R. Perrot, G. Stedman, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, (1977), 325/7
125. F. Bottomley, Rev. Chem. Soc. 24, (1970), 617/38
126. G. Stedman, Adv. Inorg. Chem. Rad. 22, (1979), 113/70
127. K. Ebert, A. Ederer, Computeranwendungen in der Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, (1981)

128. H. Schmieder, H. Goldacker, M. Heilgeist, M. Kluth,
Atomwirtschaft Juni (1982), 304/7
129. H. Schmieder, H. Goldacker, M. Heilgeist, M. Kluth,
H. Hausberger, L. Finsterwalder, KfK-Bericht 2957 (1980)
130. H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausber-
ger, KfK-Bericht 2082 (1974)
131. W.Ochsenfeld, H.-J.Bleyl, in KfK-Bericht 3740 (1984)
132. V.A. Borovinskii, L.M. Ramazanov, Yu.P. Suslov,
Radiokhimiya 23(2) (1981), 220/4
133. V.S. Koltunov, L.L.Zaitseva, M.F. Tikhonov, K.M. Frolov,
Radiokhimiya 22(5), (1980), 671/8

8. Anhang

zu 2.1.3.

Es wurden drei Eichungen des β -LSC-Gerätes vorgenommen. Die Stammlösungen hatten jeweils folgende Zusammensetzung:

Eichungs-Symbol in Abb.4	Substanz	Substanz- menge mg	Lösungs- mittel	Volumen ml	[Tc M/L
Δ	NH_4TcO_4	53,550	H_2O	250	$1,183 \cdot 10^{-3}$
\square	$\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$	42,185	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{DMF}$	100	$7,721 \cdot 10^{-4}$
\circ	$\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$	50,705	$\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$	250	$3,712 \cdot 10^{-4}$

(umkristallisiert)

Wie es sich herausgestellt hat, weisen DMF- und H_2SO_4 -Lösungen keinen nennenswerten Quencheffekt auf.

Je nach Eichung wurden 500 bzw. 1000 μl Tc-Lösung mit 10 bzw. 15 ml Szintillationsflüssigkeit gemischt und gemessen. Durch lineare Regression zwischen $\log \text{Tc}$ (mmol) und $\log I$ (I =Impulsrate in cpm) im Bereich $1 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^6$ cpm, ergab sich als beste Annäherung an die experimentellen Punkte die Gleichung:

$$\log(I) = 0,9904 \cdot \log(\text{Tc}) + 9,8180$$

Diese Gleichung läßt sich leicht in die Gleichung:

$$\text{Tc}(\text{mmol}) = I^{1,0097} \cdot 1,221 \cdot 10^{-10} \quad (1)$$

umformen. Daraus läßt sich leicht die Tc-Menge einer Probe berechnen. Durch Dividieren dieses Wertes durch das Probenvolumen (in ml) ergibt sich die Tc-Konzentration der Probe in M/L.

Die experimentellen Punkte liegen mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 1\%$ auf der Eichgeraden. Das entspricht der Genauigkeit der Volumenmessung mit Eppendorfpipetten. Daher kann die Genauigkeit fast aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht besser als $\pm 1\%$ sein.

Für sehr kleine bzw. sehr große Impulsraten bieten die folgenden Gleichungen die bestmögliche Anpassung an die experimentellen Punkte:

$$Tc(\text{mmol}) = I^{1,0204} \cdot 1,127 \cdot 10^{-10} \quad (2) \quad \text{für } I < 1 \cdot 10^3 \text{ cpm}$$

$$Tc(\text{mmol}) = I^{1,0432} \cdot 7,363 \cdot 10^{-11} \quad (3) \quad \text{für } I > 5 \cdot 10^6 \text{ cpm}$$

Dabei verringert sich die Genauigkeit auf ca. $\pm 7\%$.

Anhand der Gleichung (1) läßt sich die Ansprechwahrscheinlichkeit des β -LSC-Gerätes berechnen:

Da 1 mmol Tc ca. $3,74 \cdot 10^9$ dpm (Zerfälle pro min) entspricht und jedes Signal von den beiden Photomultipliern des Gerätes verdoppelt wird, ergibt sich eine Ansprechwahrscheinlichkeit für Tc-99 von ca. 88%.

Tabelle 10: Eichkurve für die β -Flüssigszintillation.

(Tc) M/L	I cpm
0.1183E-2	0.8040E+7
0.7721E-3	0.5415E+7
0.3712E-3	0.2650E+7
0.1856E-3	0.1332E+7
0.1544E-3	0.1109E+7
0.1183E-3	0.8390E+6
0.7425E-4	0.5380E+6
0.3712E-4	0.2690E+6
0.3089E-4	0.2259E+6
0.1485E-4	0.1078E+6
0.1183E-4	0.8250E+5
0.7425E-5	0.5420E+5
0.6177E-5	0.4545E+5
0.2970E-5	0.2204E+5
0.1485E-5	0.1121E+5
0.1235E-5	0.9174E+4
0.1183E-5	0.8450E+4
0.5940E-6	0.4456E+4
0.2970E-6	0.2308E+4
0.2471E-6	0.2308E+4
0.2366E-6	0.1680E+4
0.1188E-6	0.937E+3
0.1183E-6	0.820E+3
0.7092E-7	0.485E+3
0.5940E-7	0.485E+3
0.5916E-7	0.412E+3
0.4942E-7	0.364E+3
0.4735E-7	0.325E+3
0.3549E-7	0.236E+3
0.2376E-7	0.192E+3
0.2366E-7	0.155E+3

Um den Einfluß des Quench-Effektes und den Effekt der verschiedenen Probenvolumina auf die Impulsrate einer bestimmten Tc-Menge zu untersuchen, wurden folgende Messungen durchgeführt.

Zu einer konstanten Tc-Menge wurden verschiedene Volumina von 3,0 M/L HNO₃, 0,1 M/L Ph₄AsCl in CHCl₃, 30 Vol% TBP und 3 Vol% HDBP in Dodekan zugegeben.

Die Zusammensetzung der untersuchten Lösungen und deren Volumina entsprechen den in dieser Arbeit normalerweise gemessenen Proben. Die Ergebnisse sind in der Abb.53 zu sehen. Für Volumina zwischen 100 μl und 200 μl wurden keine nennenswerten Unterschiede in der Impulsrate der jeweiligen Proben festgestellt.

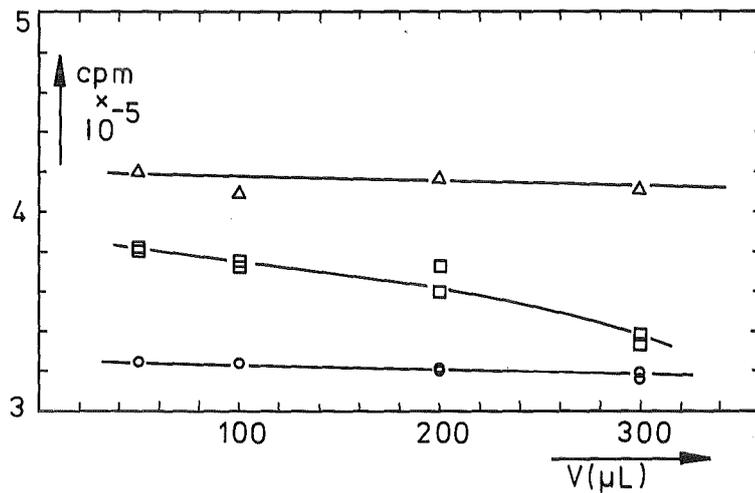


Abb.53: Die Impulsrate als Funktion des Volumens der zugesetzten Lösung:

- Δ : 30 Vol% TBP + 3 Vol% HDBP in Dodekan
- : 0,1 M/L $\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$ in CHCl_3
- : 3,0 M/L HNO_3

zu 2.1.4.

Das Eichpräparat mit 2,522 μg Tc (als NH_4TcO_4), die 95332 dpm entsprechen, ergibt eine Impulsrate von 18075 ± 260 cpm. Daraus ergibt sich für den Proportionalzähler der Fa. Berthold im Falle von Tc-99 eine Effektivität von ca. $\pm 19\%$.

zu 2.1.6.

Zur Herstellung von Tc-96 wurden Mo-96-Plättchen (7x10 mm) mit einer Flächenbelegung von 99,57 mg/cm² von ORNL/Tennessee bestrahlt. Die erforderliche Bestrahlungszeit (t₁) für eine bestimmte Aktivität (A) wird durch die Formel:

$$A = \frac{m \cdot H \cdot N_L \cdot \phi \cdot \sigma}{M'} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_1}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_2}$$

M' = Massenzahl des Nuklids (96)

N_L = Loschmidt'sche Zahl

λ = Zerfallskonstante (= ln2/T_{1/2} = 1,146 · 10⁻⁴ min⁻¹)

t₂ = Abklingzeit

Das bestrahlte Mo-96-Plättchen wurde in verdünnter HNO₃ unter Zugabe von wenig H₂O₂ aufgelöst. Die Mo/Tc-Trennung erfolgte durch Ionenaustausch-Chromatographie (Al₂O₃-Säule bei pH=1-2).

zu 2.2.1.

Als Stammlösung für die Eichgerade diente eine wäßrige NH₄TcO₄-Lösung. [Tc] = 1,183 · 10⁻³ M/L. Die Messungen erfolgten in 1 cm Quarzküvetten.

Tabelle 11: Eichkurve für die spektrophotometrische Bestimmung des TcO₄⁻

Probe Nr.	(Tc) M/L	E1 bei 287.5 nm	E2 bei 244-247 nm	e1 bei 287.5 nm	e2 bei 244-247 nm
1	0.3944E-4	0.083	0.236	2104	5984
2	0.7888E-4	0.165	0.470	2092	5958
3	0.1183E-3	0.250	0.701	2113	5925
4	0.1578E-3	0.330	0.920	2092	5832
5	0.1972E-3	0.430	1.180	2180	5984
6	0.2366E-3	0.520	1.395	2197	5895

zu 2.2.2.1.

Tabelle 12,13: Die Extraktion des TcO_4^- mit Ph_4AsCl in CHCl_3 bei 0,5 M/L HNO_3

PROBE NR.	(PH4ASCL) M/L	(TC)O M/L	(TC)A2 M/L	DTC	% EXTR.TC	(TC)O+(TC)A2 M/L
1	0.01	0.112E-02	0.654E-04	0.172E+02	94.5	0.119E-02
2	0.01	0.346E-03	0.192E-04	0.181E+02	94.8	0.365E-03
3	0.01	0.868E-04	0.453E-05	0.191E+02	95.0	0.913E-04
4	0.01	0.104E-04	0.560E-06	0.186E+02	94.9	0.110E-04
5	0.01	0.405E-05	0.203E-06	0.199E+02	95.2	0.425E-05

PROBE NR.	(PH4ASCL) M/L	(TC)O M/L	(TC)A2 M/L	DTC	% EXTR.TC	(TC)O+(TC)A2 M/L
1	0.1	0.134E-02	0.718E-05	0.186E+03	99.5	0.134E-02
2	0.1	0.259E-03	0.135E-05	0.192E+03	99.5	0.261E-03
3	0.1	0.857E-04	0.401E-06	0.214E+03	99.5	0.861E-04
4	0.1	0.105E-04	0.362E-07	0.289E+03	99.6	0.105E-04
5	0.1	0.432E-05	0.118E-07	0.366E+03	99.7	0.433E-05

* Diese Werte wurden bei der \overline{D}_{Tc} - Berechnung nicht berücksichtigt.

Tabelle 14: Die Extraktion des TcO_4^- mit 0,1 M/L Ph_4AsCl in CHCl_3 bei 3,0 M/L HNO_3

PROBE NR.	(HNO3) M/L	(TC)O M/L	(TC)A2 M/L	DTC	% EXTR.TC	(TC)O+(TC)A2 M/L
1	3.0	0.243E-04	0.427E-05	0.568E+01	85.02	0.285E-04
2	3.0	0.484E-04	0.877E-05	0.552E+01	84.67	0.572E-04
3	3.0	0.738E-04	0.134E-04	0.549E+01	84.59	0.872E-04
4	3.0	0.980E-04	0.181E-04	0.540E+01	84.38	0.116E-03
5	3.0	0.196E-03	0.364E-04	0.540E+01	84.38	0.233E-03
6	3.0	0.240E-03	0.437E-04	0.548E+01	84.58	0.283E-03
7	3.0	0.512E-03	0.883E-04	0.580E+01	85.30	0.600E-03
8	3.0	0.103E-02	0.177E-03	0.584E+01	85.38	0.121E-02
9	3.0	0.255E-02	0.434E-03	0.589E+01	85.48	0.299E-02

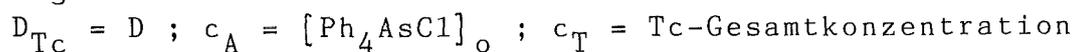
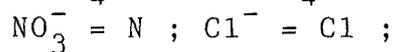
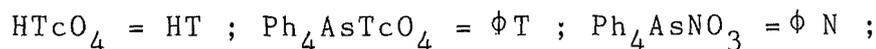
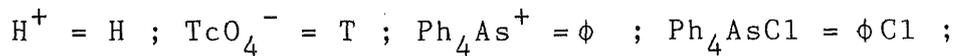
zu 2.2.2.2.

Tabelle 15: Die Extraktion des TcO_4^- mit 0,1 M/L Ph_4AsCl in CHCl_3 bei verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen

PROBE NR.	(HNO ₃) M/L	(TC)O M/L	(TC)AR M/L	DTC	% EXTR.TC	(TC)O+(TC)AR M/L
1	0.008	0.162E-02	0.672E-06	0.241E+04	99.96	0.162E-02
2	0.020	0.160E-02	0.786E-06	0.204E+04	99.95	0.160E-02
3	0.051	0.115E-02	0.473E-06	0.244E+04	99.96	0.115E-02
4	0.051	0.121E-02	0.131E-05	0.924E+03	99.89	0.121E-02
5	0.11	0.121E-02	0.341E-06	0.355E+04	99.97	0.121E-02
6	0.11	0.129E-02	0.111E-05	0.116E+04	99.91	0.129E-02
7	0.20	0.154E-02	0.308E-05	0.500E+03	99.80	0.154E-02
8	0.50	*	*	0.197E+03	99.49	*
9	0.51	0.118E-02	0.636E-05	0.186E+03	99.46	0.119E-02
10	0.51	0.127E-02	0.714E-05	0.177E+03	99.40	0.127E-02
11	0.73	0.836E-04	0.737E-06	0.113E+03	99.13	0.843E-04
12	1.00	0.123E-02	0.163E-04	0.755E+02	98.69	0.125E-02
13	1.00	0.131E-02	0.106E-04	0.124E+03	99.20	0.132E-02
14	1.01	0.813E-05	0.993E-07	0.819E+02	98.79	0.823E-05
15	1.02	0.767E-04	0.104E-05	0.738E+02	98.66	0.777E-04
16	1.81	0.818E-05	0.324E-06	0.252E+02	96.19	0.850E-05
17	2.00	0.125E-02	0.590E-04	0.212E+02	95.49	0.131E-02
18	2.00	0.124E-02	0.556E-04	0.223E+02	95.71	0.130E-02
19	2.65	0.797E-05	0.882E-06	0.904E+01	90.04	0.885E-05
20	3.00	0.113E-02	0.177E-03	0.638E+01	86.46	0.131E-02
21	3.00	0.114E-02	0.165E-03	0.691E+01	87.36	0.130E-02
22	3.00	*	*	0.561E+01	84.87	*
23	4.00	0.912E-03	0.236E-03	0.386E+01	79.44	0.115E-02
24	4.00	0.935E-03	0.367E-03	0.255E+01	71.81	0.130E-02
25	4.06	0.578E-05	0.291E-05	0.199E+01	66.51	0.869E-05
26	4.34	0.513E-05	0.348E-05	0.147E+01	59.58	0.861E-05
27	5.10	0.663E-03	0.629E-03	0.105E+01	51.32	0.129E-02
28	5.10	0.721E-03	0.625E-03	0.115E+01	53.57	0.135E-02
29	6.00	0.378E-03	0.808E-03	0.468E+00	31.87	0.119E-02
30	6.00	0.470E-03	0.805E-03	0.584E+00	36.86	0.128E-02
31	6.49	0.266E-05	0.595E-05	0.447E+00	30.89	0.861E-05
32	8.01	0.181E-05	0.600E-05	0.302E+00	23.18	0.781E-05
33	8.10	0.285E-03	0.108E-02	0.264E+00	20.88	0.137E-02
34	8.10	0.278E-03	0.105E-02	0.265E+00	20.93	0.133E-02
35	9.77	0.116E-05	0.595E-05	0.195E+00	16.32	0.711E-05
36	9.90	0.228E-03	0.116E-02	0.197E+00	16.43	0.139E-02
37	9.90	0.276E-03	0.108E-02	0.256E+00	20.35	0.136E-02
38	12.42	0.870E-06	0.205E-05	0.424E+00	29.79	0.292E-05

Anpassung der Gleichgewichtskonstanten

Um Rechnerzeit zu sparen, wurde eine mathematische Vorbereitung des Gleichungssystems (1-4) vorgenommen. Der Einfachheit halber wurden folgende Abkürzungen benutzt:



Mit diesen Abkürzungen werden die Gleichungen (1) bis (4) so geschrieben:





ferner gilt:

$$c_A = \phi Cl + Cl \quad (\text{Massenerhaltungsgesetz für } Cl^-) \quad (9)$$

$$c_A = \phi + \phi N + \phi Cl + \phi T \quad (\quad " \quad " \quad Ph_4As^+) \quad (10)$$

$$H = N + \phi N = [HNO_3]_0 \quad (\quad " \quad " \quad NO_3^-) \quad (11)$$

$$c_T = HT + T + \phi T \stackrel{(5)}{=} T \cdot (1 + H/K_1) + \phi T \quad (12)$$

$$D = \frac{\phi T}{HT+T} \stackrel{(5)}{=} \frac{\phi T}{T \cdot (1+H/K_1)} \stackrel{(6)}{=} \frac{K_2 \cdot \phi}{1+H/K_1} \quad (13)$$

$\phi = [Ph_4AsCl^+]$ wird aus Gleichung (10) unter Anwendung von den Gleichungen (11), (7), (9), (8) und (12) berechnet:

$$\phi + \frac{c_A \cdot K_4 \cdot \phi}{1 + K_4 \cdot \phi} + \frac{H \cdot K_3 \cdot \phi}{1 + K_3 \cdot \phi} + \frac{K_2 \cdot \phi \cdot c_T}{1 + (H/K_1) + K_2 \cdot \phi} - c_A = 0 \quad (14)$$

Diese Gleichung kann (für gegebene H, c_A , c_T und K_i -Werte) mit einem geeigneten Rechenverfahren, z.B. Newton /127/, gelöst werden.

Für $[H^+]$ -Werte größer als 0,5 M/L und für die in Frage kommenden K_i -Werte bietet die quadratische Gleichung:

$$\phi^2 \cdot H + \phi \cdot (H - c_A) / K_4 - c_A / K_3 \cdot K_4 = 0 \quad (15)$$

eine vernünftige Annäherung.

Die Grundlage der Regression bildeten die Gleichungen (13), (14) und (15), (für größere H^+ -Konzentrationen).

Aus der Regression ergaben sich folgende Werte:

$$\text{für } K_2 : 9,2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{L}$$

$$K_3 : 220 \text{ M}^{-1} \cdot \text{L}$$

$$K_4 : 260 \text{ M}^{-1} \cdot \text{L}$$

Die berechneten D_{Tc} -Werte sind in der Tabelle 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16: berechnete D_{Tc} -Werte

(H+) M/L	DTC (BERECHNET)
0.001	15623.
0.01	12036.
0.11	2008.5
0.2	903.6
0.5	211.8
0.7	118.3
1.0	62.2
1.5	29.3
2.0	17.0
3.0	7.80
4.0	4.48
5.0	2.89
6.0	2.02

zu 2.2.2.3.

Tabelle 17: Die Extraktion des Ph_4AsTcO_4 mit 30 Vol% TBP
Dodekan

PROBE NR.	(HNO ₃) M/L	(TC)O M/L	(TC)A ₂ M/L	DTC	% EXTR. TC	(TC)O+(TC)A ₂ M/L
1	0.05	0.265E-05	0.752E-05	0.352E+00	26.06	0.102E-04
2	0.10	0.388E-05	0.606E-05	0.640E+00	39.03	0.994E-05
3	0.49	0.608E-05	0.413E-05	0.147E+01	59.55	0.102E-04
4	0.92	0.552E-05	0.467E-05	0.118E+01	54.17	0.102E-04
5	1.88	0.310E-05	0.679E-05	0.457E+00	31.34	0.989E-05
6	2.89	0.144E-05	0.853E-05	0.169E+00	14.44	0.997E-05
7	3.83	0.643E-06	0.941E-05	0.683E-01	6.40	0.101E-04
8	4.66	0.315E-06	0.981E-05	0.321E-01	3.11	0.101E-04
9	6.01	0.118E-06	0.995E-05	0.119E-01	1.17	0.101E-04
10	7.23	0.659E-07	0.101E-04	0.652E-02	0.65	0.102E-04

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auch die $HTcO_4^-$ -Extraktion mit 30 Vol% TBP in Dodekan aus konzentrierten HNO_3 -Lösungen untersucht.

Tabelle 18: Die Extraktion des $HTcO_4^-$ mit 30 Vol% TBP
in Dodekan

PROBE NR.	(HNO ₃) M/L	(TC)O M/L	(TC)A ₂ M/L	DTC	% EXTR. TC	(TC)O+(TC)A ₂ M/L
1	8.36	0.556E-07	0.106E-04	0.526E-02	0.52	0.106E-04
2	9.11	0.529E-07	0.103E-04	0.514E-02	0.51	0.104E-04
3	10.60	0.790E-07	0.101E-04	0.782E-02	0.78	0.102E-04
4	13.30	0.287E-06	0.930E-05	0.309E-01	2.99	0.959E-05

Die übrigen D_{Tc} -Werte der Abb.10 stammen aus /23/.

zu 2.2.3.

Die numerischen Daten der Abb.11 sind im Anhang zu 2.2.2.3. angeführt.

Tabelle 19: Experimentelle und berechnete D_{Tc} -Werte der $HTcO_4$ -Extraktion mit 30 Vol% TBP in Dodekan aus schwefelsauren Lösungen.

PROBE NR.	(H ₂ SO ₄) ₀ M/L	(Tc) ₀ M/L	(Tc) _{AQ} M/L	DTC	% EXTR. Tc	(Tc) ₀ +(Tc) _{AQ} M/L	DTC (BERECHNET)	(H ⁺) ₀ M/L
1	0.11	0.836E-05	0.142E-04	0.59	37.10	0.850E-03	0.59	*
2	0.22	*	*	0.99	49.75	*	0.99	*
3	0.45	*	*	1.73	63.37	*	1.86	*
4	0.90	0.188E-04	0.364E-05	5.17	83.78	0.224E-04	4.78	*
5	1.81	0.206E-04	0.133E-05	15.60	93.94	0.219E-04	16.80	<0.008
6	2.74	0.211E-04	0.622E-06	33.90	97.14	0.217E-04	37.84	0.032
7	3.60	0.219E-04	0.321E-06	68.10	98.56	0.222E-04	65.24	0.080
8	4.56	0.219E-04	0.207E-06	105.0	99.06	0.221E-04	104.86	0.243

Ab 5 M/L [H₂SO₄]_{aq} bildet sich eine dritte, schwere organische Phase. Dieser Konzentrationsbereich ist deshalb für analytische Zwecke nicht mehr geeignet. Die [H⁺]_{org.} ist für [H₂SO₄]_{aq} <2 M/L nicht meßbar (kleiner 0,001 M/L).

zu 2.3.

Ausgehend von einer Tc(IV)-Stammlösung (s. 3.3.7.) wurden durch Verdünnung mit 3,0 M/L HNO₃ die folgenden Lösungen hergestellt und in 1 cm Küvetten spektrophotometrisch gemessen.

Tabelle 20: Experimentelle Daten für die spektrophotometrische Tc(IV)-Bestimmung

(Tc) M/L	E bei 400 nm	E bei 470 nm	E bei 600 nm
0.350E-2	*	2.26	0.83
0.117E-2	1.24	0.76	0.26
0.233E-3	0.24	0.16	0.057
0.117E-3	0.13	0.078	0.028
0.265E-4	0.028	0.017	0.010

zu 2.4.1.

Herstellung der Tc(IV)-Stammlösung: s. Kap.3.3.7.

Die organische Phase war mit der entsprechenden HNO₃-Lösung voräquiliibriert.

Tabelle 21 (a) und (b): Der D_{Tc(IV)} im System HNO₃/30 Vol% TBP in Dodekan (ungereinigt)

(a)

PROBE NR.	(HNO ₃) M/L	(TC)O M/L	(TC)A ₂ M/L	DTC	% EXTR.TC	(TC)O+(TC)A ₂ M/L
1	0.10	0.208E-06	0.103E-03	0.202E-02	0.20	0.103E-03
2	0.55	0.361E-06	0.104E-03	0.347E-02	0.35	0.104E-03
3	1.00	0.344E-06	0.102E-03	0.337E-02	0.34	0.102E-03
4	1.90	0.275E-06	0.102E-03	0.270E-02	0.27	0.102E-03
5	2.80	0.300E-06	0.108E-03	0.278E-02	0.28	0.108E-03
6	4.60	0.223E-06	0.100E-03	0.223E-02	0.22	0.100E-03
7	6.60	0.640E-07	0.156E-03	0.410E-03	0.04	0.156E-03
8	7.30	0.370E-07	0.104E-03	0.356E-03	0.04	0.104E-03
9	7.50	0.604E-05	0.160E-03	0.377E-01	3.64	0.166E-03
10	8.40	0.165E-05	0.157E-03	0.105E-01	1.04	0.159E-03
11	10.00	0.286E-06	0.108E-03	0.265E-02	0.26	0.108E-03
12	10.20	0.138E-05	0.159E-03	0.868E-02	0.86	0.160E-03
13	11.90	0.216E-05	0.104E-03	0.208E-01	2.03	0.106E-03
14	12.70	0.314E-05	0.143E-03	0.220E-01	2.15	0.146E-03

(b)

PROBE NR.	(HNO ₃) M/L	(TC)O M/L	(TC)A ₂ M/L	DTC	% EXTR.TC	(TC)O+(TC)A ₂ M/L
1	0.11	0.253E-06	0.194E-03	0.130E-02	0.13	0.194E-03
2	1.04	0.372E-06	0.167E-03	0.223E-02	0.22	0.167E-03
3	1.97	0.375E-06	0.138E-03	0.272E-02	0.27	0.138E-03
4	2.97	0.304E-06	0.199E-03	0.153E-02	0.15	0.199E-03
5	5.00	0.134E-06	0.184E-03	0.728E-03	0.07	0.184E-03
6	6.10	0.879E-07	0.190E-03	0.463E-03	0.05	0.190E-03
7	7.00	0.777E-07	0.181E-03	0.429E-03	0.04	0.181E-03
8	8.27	0.113E-06	0.187E-03	0.604E-03	0.06	0.187E-03
9	9.00	0.161E-06	0.188E-03	0.856E-03	0.09	0.188E-03
10	10.10	0.259E-06	0.167E-03	0.155E-02	0.15	0.167E-03
11	11.00	0.343E-06	0.187E-03	0.183E-02	0.18	0.187E-03
12	12.00	0.675E-06	0.185E-03	0.365E-02	0.36	0.186E-03
13	13.00	0.756E-06	0.171E-03	0.442E-02	0.44	0.172E-03

Tabelle 22: Der D_{Tc(IV)} im System HNO₃/30 Vol% TBP (HDBP-frei) in Dodekan

PROBE NR.	(HNO ₃) M/L	(TC)O M/L	(TC)A ₂ M/L	DTC	% EXTR.TC	(TC)O+(TC)A ₂ M/L
1	0.10	0.241E-06	0.105E-02	0.230E-03	0.02	0.105E-02
2	0.25	0.260E-06	0.932E-03	0.287E-03	0.03	0.932E-03
3	0.32	0.745E-06	0.961E-03	0.775E-03	0.08	0.962E-03
4	0.45	0.415E-06	0.944E-03	0.440E-03	0.04	0.945E-03
5	0.65	0.334E-06	0.957E-03	0.349E-03	0.03	0.957E-03
6	0.67	0.356E-06	0.937E-03	0.380E-03	0.04	0.938E-03
7	1.01	0.257E-06	0.950E-03	0.270E-03	0.03	0.950E-03
8	1.56	0.207E-06	0.964E-03	0.214E-03	0.02	0.964E-03
9	2.32	0.159E-06	0.842E-03	0.189E-03	0.02	0.842E-03
10	2.68	0.113E-06	0.946E-03	0.119E-03	0.01	0.946E-03
11	3.16	0.123E-06	0.850E-03	0.145E-03	0.01	0.851E-03
12	3.56	0.106E-06	0.961E-03	0.110E-03	0.01	0.961E-03
13	3.88	0.907E-07	0.963E-03	0.942E-04	0.01	0.963E-03
14	5.57	0.977E-07	0.933E-03	0.105E-03	0.01	0.933E-03
15	6.33	0.967E-07	0.940E-03	0.103E-03	0.01	0.940E-03
16	7.17	0.533E-06	0.935E-03	0.570E-03	0.06	0.935E-03
17	8.61	0.849E-05	0.926E-03	0.917E-02	0.91	0.935E-03
18	10.97	0.295E-04	0.878E-03	0.336E-01	3.25	0.908E-03

Der Tc(VII)-Gehalt einer Probe, die ein Gemisch aus Tc(VII) und Tc(IV) enthält, läßt sich durch die Formel:

$$Tc(VII)\% = 100 \cdot \frac{D_{Tc}}{D_{Tc(VII)}} \cdot \frac{D_{Tc(VII)} + 1}{D_{Tc} + 1}$$

berechnen.

Dabei ist: D_{Tc} : gesamter Verteilungskoeffizient

$D_{Tc(VII)}$: Verteilungskoeffizient von reinem TcO_4^-

Es wurde angenommen, daß Tc(IV) nicht extrahiert wird.

zu 2.4.3.1.

Es wurde wie in Kap.2.4.1. vorgegangen.

Tabelle 23: Der $D_{Tc(IV)}$ im System $HNO_3/30$ Vol% TBP/3% HDBP in Dodekan

PROBE NR.	(HNO ₃) M/L	(TC)O M/L	(TC)A ₂ M/L	DTC	% EXTR.TC	(TC)O+(TC)A ₂ M/L
1	0.10	0.812E-04	0.174E-04	0.467E+01	82.35	0.986E-04
2	0.55	0.573E-04	0.432E-04	0.133E+01	57.01	0.101E-03
3	1.00	0.326E-04	0.644E-04	0.506E+00	33.61	0.970E-04
4	1.90	0.114E-04	0.859E-04	0.133E+00	11.72	0.973E-04
5	2.80	0.528E-05	0.957E-04	0.552E-01	5.23	0.101E-03
6	4.60	0.156E-05	0.105E-03	0.149E-01	1.46	0.107E-03
7	6.60	0.612E-06	0.152E-03	0.403E-02	0.40	0.153E-03
8	7.30	0.154E-05	0.105E-03	0.147E-01	1.45	0.107E-03
9	7.50	0.133E-05	0.159E-03	0.836E-02	0.83	0.160E-03
10	8.40	0.318E-05	0.154E-03	0.206E-01	2.02	0.157E-03
11	10.00	0.743E-05	0.100E-03	0.743E-01	6.92	0.107E-03
12	10.20	0.126E-04	0.153E-03	0.824E-01	7.61	0.166E-03
13	11.90	0.880E-05	0.849E-03	0.104E-01	1.03	0.858E-03
14	12.70	0.126E-04	0.146E-03	0.863E-01	7.94	0.159E-03

zu 2.4.3.2.

Tabelle 25: Die Extraktion des Tc(IV) mit HDBP und 30 Vol% TBP in Dodekan aus 3,0 M/L HNO_3 -Lösungen

PROBE NR.	(HDBP) M/L	(TC)O M/L	(TC)A ₂ M/L	DTC	% EXTR.TC	(TC)O+(TC)A ₂ M/L
1	0.12E+00	0.564E-05	0.883E-04	0.639E-01	6.00	0.939E-04
2	0.12E+00	0.105E-04	0.180E-03	0.583E-01	5.51	0.190E-03
3	0.12E+00	0.208E-04	0.367E-03	0.567E-01	5.36	0.388E-03
4	0.12E+00	0.519E-04	0.891E-03	0.582E-01	5.50	0.943E-03
5	0.12E+00	0.115E-03	0.176E-02	0.653E-01	6.13	0.187E-02
6	0.36E-01	0.719E-06	0.959E-04	0.750E-02	0.74	0.966E-04
7	0.36E-01	0.126E-05	0.189E-03	0.667E-02	0.66	0.190E-03
8	0.36E-01	0.220E-05	0.383E-03	0.574E-02	0.57	0.385E-03
9	0.36E-01	0.550E-05	0.935E-03	0.588E-02	0.58	0.940E-03
10	0.36E-01	0.134E-04	0.184E-02	0.728E-02	0.72	0.185E-02

zu 2.4.3.3.

Tabelle 26: Die Extraktion des Tc(IV) mit 15 Vol% HDBP in Dodekan aus HNO₃-Lösungen

(H ⁺) M/L	(TC) ₀ M/L	(TC) _{A2} M/L	DTC	EXTR. (PROZENT)	(TC) ₀ +(TC) _{A2} M/L
1.64	0.309E-03	0.150E-03	0.206E+01	0.673E+02	0.459E-03
2.05	0.283E-03	0.189E-03	0.150E+01	0.600E+02	0.472E-03
2.85	0.134E-03	0.261E-03	0.512E+00	0.339E+02	0.395E-03
3.86	0.122E-03	0.277E-03	0.440E+00	0.306E+02	0.398E-03
5.30	0.796E-04	0.304E-03	0.262E+00	0.208E+02	0.384E-03
6.78	0.603E-04	0.324E-03	0.186E+00	0.157E+02	0.385E-03
7.32	0.583E-04	0.335E-03	0.174E+00	0.148E+02	0.393E-03
8.11	0.437E-04	0.254E-03	0.172E+00	0.147E+02	0.298E-03
9.20	0.507E-04	0.268E-03	0.189E+00	0.159E+02	0.318E-03
10.40	0.779E-04	0.318E-03	0.245E+00	0.197E+02	0.396E-03
11.40	0.704E-04	0.318E-03	0.222E+00	0.181E+02	0.388E-03
11.70	0.682E-04	0.301E-03	0.226E+00	0.185E+02	0.369E-03

zu 2.4.3.4.

Tabelle 27a und b: Der Tc(IV)-Verteilungskoeffizient bei verschiedenen HDBP-Konzentrationen in Benzol. [HNO₃]₀ = 2,92 M/L (a) bzw. 0,15 M/L (b)

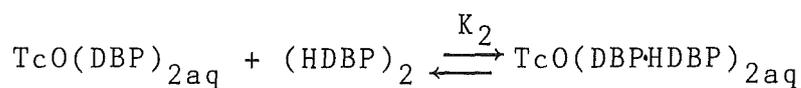
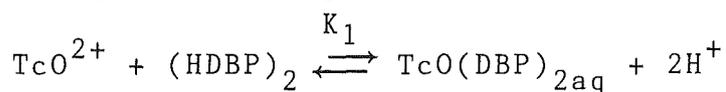
PROBE NR.	(HDBP) M/L	(TC) ₀ M/L	(TC) _{A2} M/L	DTC	% EXTR. TC	(TC) ₀ +(TC) _{A2} M/L
1	1.00	0.584E-04	0.402E-03	0.145E+00	12.69	0.461E-03
2	0.50	0.263E-04	0.435E-03	0.605E-01	5.70	0.461E-03
3	0.25	0.127E-04	0.443E-03	0.286E-01	2.78	0.455E-03
4	0.10	0.510E-05	0.443E-03	0.115E-01	1.14	0.448E-03
5	0.05	0.139E-05	0.456E-03	0.304E-02	0.30	0.458E-03
6	0.05	0.299E-06	0.450E-03	0.664E-03	0.07	0.450E-03
7	0.01	0.418E-07	0.470E-03	0.889E-04	0.01	0.470E-03
8	0.005	0.772E-08	0.450E-03	0.172E-04	0.00	0.450E-03

(a)

PROBE NR.	(HDBP) M/L	(TC) ₀ M/L	(TC) _{A2} M/L	DTC	% EXTR. TC	(TC) ₀ +(TC) _{A2} M/L
1	0.10E+01	0.476E-03	0.416E-04	0.114E+02	91.96	0.518E-03
2	0.50E+00	0.454E-03	0.473E-04	0.959E+01	90.56	0.501E-03
3	0.25E+00	0.441E-03	0.559E-04	0.790E+01	88.76	0.497E-03
4	0.10E+00	0.430E-03	0.554E-04	0.776E+01	88.59	0.485E-03
5	0.10E+00	0.396E-03	0.103E-03	0.383E+01	79.30	0.500E-03
6	0.50E-01	0.400E-03	0.731E-04	0.547E+01	84.55	0.473E-03
7	0.10E-01	0.240E-03	0.215E-03	0.112E+01	52.75	0.456E-03
8	0.50E-02	0.187E-03	0.300E-03	0.623E+00	38.39	0.487E-03
9	0.10E-02	0.460E-04	0.419E-03	0.110E+00	9.90	0.465E-03
10	0.50E-03	0.263E-04	0.340E-03	0.775E-01	7.19	0.366E-03
11	0.10E-03	0.708E-06	0.466E-03	0.152E-02	0.15	0.467E-03
12	0.50E-04	0.555E-07	0.471E-03	0.118E-03	0.01	0.472E-03
13	0.10E-04	0.118E-07	0.449E-03	0.263E-04	0.00	0.449E-03
14	0.10E-04	0.279E-08	0.470E-03	0.594E-05	0.00	0.470E-03

(b)

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten:



$$K_1 = \frac{[\text{TcO}(\text{DBP})_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{TcO}^{2+}] \cdot [(\text{HDBP})_2]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{TcO}(\text{DBP}\cdot\text{HDBP})_2]}{[\text{TcO}(\text{DBP})_{2\text{aq}}] \cdot [(\text{HDBP})_2]} \quad (2)$$

$$D_{\text{Tc}} = \frac{[\text{TcO}(\text{DBP}\cdot\text{HDBP})_2]}{[\text{TcO}(\text{DBP})_{2\text{aq}}] + [\text{TcO}^{2+}]} \quad (3)$$

Schreibt man für:

$D_{\text{Tc}} = D$; $[(\text{HDBP})_2]_0 = c$; $[\text{Tc}]_0 = c_{\text{T}}$; $[(\text{HDBP})_2]$ (im Gleichgewicht) = x , $[\text{H}^+] = H$,

erhält man anhand der Gleichungen (1) bis (3):

$$D = K_2 \cdot \frac{x}{1 + (H^2/K_1) \cdot x} \quad (4)$$

Die $(\text{HDBP})_2$ (=x) läßt sich wie folgt berechnen:

$$c = x + [\text{TcO}(\text{DBP})_2] + 2[\text{TcO}(\text{DBP}\cdot\text{HDBP})_2] \quad (5) \quad \begin{array}{l} \text{Massenerhaltungsgesetz} \\ \text{für } (\text{HDBP})_2 \end{array}$$

$$c_{\text{T}} = [\text{TcO}^{2+}] + [\text{TcO}(\text{DBP})_2] + [\text{TcO}(\text{DBP}\cdot\text{HDBP})_2] \quad (6) \quad \begin{array}{l} \text{Massenerhaltungsgesetz} \\ \text{für Tc} \end{array}$$

Anhand der Gleichungen (1), (2), (5) und (6) läßt sich nun $[(\text{HDBP})_2]$ (=x) als Lösung folgender Gleichung berechnen:

$$x^3 + (2c_{\text{T}} - c + \frac{1}{K_2}) \cdot x^2 + [(c_{\text{T}} + \frac{H^2}{K_1} - c)/K_2] \cdot x - \frac{c \cdot H^2}{K_1 \cdot K_2} = 0 \quad (7)$$

Für große $[(\text{HDBP})_2]$ -Werte (größer als $100 \cdot c_{\text{T}}$) kann $x=c$ gesetzt werden. So wird für die Proben mit großen $(\text{HDBP})_2$ -Konzentrationen die Lösung der Gleichung (7) umgangen.

Die Gleichungen (4) und (7) bilden die Grundlage für die Regression. Die Ergebnisse sind in Kap.2.4.3.4. angeführt.

zu 2.4.3.6.

Tabelle 28a,b und c: Der Tc(IV)-Verteilungskoeffizient im System 30 Vol% TBP in Dodekan/HNO₃ nach 1 h (a), 2 h (b) und 15 h (c) Kontaktzeit (Schüttelzeit) der beiden Phasen.

(a)

PROBE NR.	(HNO ₃) ₀ M/L	(TC) ₀ M/L	(TC) _{A2} M/L	DTC	% EXTR. TC	(TC) ₀ + (TC) _{A2} M/L
1	0.1	0.372E-04	0.240E-04	0.155E+01	60.78	0.612E-04
2	1.0	0.330E-04	0.284E-04	0.116E+01	53.75	0.614E-04
3	2.0	0.269E-04	0.308E-04	0.873E+00	46.62	0.577E-04
4	3.0	0.232E-04	0.372E-04	0.624E+00	38.41	0.604E-04
5	5.0	0.178E-04	0.434E-04	0.410E+00	29.08	0.612E-04
6	6.0	0.145E-04	0.473E-04	0.307E+00	23.46	0.618E-04
7	8.0	0.129E-04	0.495E-04	0.261E+00	20.67	0.624E-04
8	9.0	0.121E-04	0.508E-04	0.238E+00	19.24	0.629E-04
9	10.0	0.134E-04	0.502E-04	0.267E+00	21.07	0.636E-04
10	11.0	0.139E-04	0.492E-04	0.283E+00	22.03	0.631E-04
11	12.0	0.136E-04	0.502E-04	0.271E+00	21.32	0.638E-04
12	13.0	0.147E-04	0.514E-04	0.286E+00	22.24	0.661E-04

(b)

PROBE NR.	(HNO ₃) ₀ M/L	(TC) ₀ M/L	(TC) _{A2} M/L	DTC	% EXTR. TC	(TC) ₀ + (TC) _{A2} M/L
1	0.1	0.344E-04	0.308E-04	0.112E+01	52.76	0.652E-04
2	1.0	0.254E-04	0.401E-04	0.633E+00	38.78	0.655E-04
3	2.0	*	0.436E-04	*	*	*
4	3.0	0.169E-04	0.485E-04	0.348E+00	25.84	0.654E-04
5	5.0	0.107E-04	0.533E-04	0.201E+00	16.72	0.640E-04
6	6.0	0.863E-05	0.564E-04	0.153E+00	13.27	0.650E-04
7	8.0	0.802E-05	0.577E-04	0.139E+00	12.20	0.657E-04
8	9.0	0.789E-05	0.579E-04	0.136E+00	11.99	0.658E-04
9	10.0	0.829E-05	0.586E-04	0.141E+00	12.39	0.669E-04
10	11.0	0.111E-04	0.570E-04	0.195E+00	16.30	0.681E-04
11	12.0	0.992E-05	0.568E-04	0.175E+00	14.87	0.667E-04
12	13.0	0.944E-05	0.578E-04	0.163E+00	14.04	0.672E-04

(c)

PROBE NR.	(HNO ₃) ₀ M/L	(TC) ₀ M/L	(TC) _{A2} M/L	DTC	% EXTR. TC	(TC) ₀ + (TC) _{A2} M/L
1	0.1	0.249E-04	0.395E-04	0.630E+00	38.66	0.644E-04
2	1.0	0.179E-04	0.494E-04	0.362E+00	26.60	0.673E-04
3	2.0	0.145E-04	0.544E-04	0.267E+00	21.04	0.689E-04
4	3.0	0.117E-04	0.557E-04	0.210E+00	17.36	0.674E-04
5	5.0	0.577E-05	0.586E-04	0.985E-01	8.96	0.644E-04
6	6.0	0.602E-05	0.592E-04	0.102E+00	9.23	0.652E-04
7	8.0	0.468E-05	0.589E-04	0.795E-01	7.36	0.636E-04
8	9.0	0.507E-05	0.569E-04	0.891E-01	8.18	0.620E-04
9	10.0	0.519E-05	0.555E-04	0.935E-01	8.55	0.607E-04
10	11.0	0.577E-05	0.539E-04	0.107E+00	9.67	0.597E-04
11	12.0	0.608E-05	0.495E-04	0.123E+00	10.94	0.556E-04
12	13.0	0.662E-05	0.455E-04	0.145E+00	12.70	0.521E-04

zu 2.4.4.

Tabelle 29: Der Tc(IV)-Verteilungskoeffizient im System
0,1 M/L HTTA in Benzol/NaNO₃, H₂O bei verschie-
denen pH-Werten.

PROBE NR.	PH	(TC)O M/L	(TC)A2 M/L	DTC	% EXTR.TC	(TC)O+(TC)A2 M/L
1	1.0	0.673E-07	0.468E-03	0.144E-03	0.01	0.468E-03
2	1.5	0.610E-07	0.456E-03	0.134E-03	0.01	0.456E-03
3	1.5	0.610E-07	0.477E-03	0.128E-03	0.01	0.477E-03
4	1.5	0.598E-07	0.474E-03	0.126E-03	0.01	0.474E-03
5	1.5-2.0	0.471E-05	0.457E-03	0.103E-01	1.02	0.462E-03
6	2.0	0.331E-04	0.401E-03	0.825E-01	7.62	0.434E-03
7	2.0	0.107E-03	0.172E-03	0.622E+00	38.35	0.279E-03
8	2.0-2.5	0.128E-03	0.138E-03	0.928E+00	48.12	0.266E-03
9	6.5-7.0	0.396E-03	0.510E-04	0.776E+01	88.59	0.447E-03
10	8.0	0.399E-03	0.473E-04	0.844E+01	89.40	0.446E-03
11	8.5	0.369E-03	0.473E-04	0.780E+01	88.64	0.416E-03
12	8.5	0.362E-03	0.490E-04	0.739E+01	88.08	0.411E-03
13	9.0	0.368E-03	0.595E-04	0.618E+01	86.08	0.427E-03
14	9.0	0.319E-03	0.544E-04	0.586E+01	85.43	0.373E-03
15	9.0-9.5	0.342E-03	0.510E-04	0.671E+01	87.02	0.393E-03
16	10.0	0.826E-04	0.137E-03	0.603E+00	37.61	0.220E-03
17	12.0	0.527E-05	0.225E-03	0.234E-01	2.29	0.230E-03
18	12.0	0.115E-05	0.142E-03	0.810E-02	0.80	0.143E-03

zu 3.1.1.

Tabelle 30: Die Extinktion (bei 460 nm) verschiedener TcO₄⁻/
N₂H₄/HNO₃-Lösungen nach einem Tag Reaktionszeit
[Tc]₀ = 1·10⁻² M/L.

Probe Nr.	(HNO3)O M/L	(N2H4)O M/L	E bei 460 nm	Probe Nr.	(HNO3)O M/L	(N2H4)O M/L	E bei 460 nm
1	0.1	0.50E-1	8.28	25	2.0	2.00	6.70
2	0.1	0.24E-1	3.63	26	2.0	1.00	5.39
3	0.1	0.15E-1	1.74	27	2.0	0.50	4.62
4	0.1	0.70E-2	0.52	28	2.0	0.30	4.24
5	0.1	0.50E-2	0.32	29	2.0	0.20	2.86
6	0.1	0.25E-2	0.117	30	2.0	0.15	2.20
				31	2.0	0.10	1.84
7	0.5	0.30	9.57	32	2.0	0.50E-1	0.61
8	0.5	0.15	4.34	33	2.0	0.24E-1	0.16
9	0.5	0.10	3.48	34	2.0	0.15E-1	0.105
10	0.5	0.50E-1	1.77	35	2.0	0.70E-2	0.038
11	0.5	0.24E-1	0.92	36	2.0	0.50E-2	0.014
12	0.5	0.15E-1	0.40				
13	0.5	0.70E-2	0.125	37	3.0	2.50	4.18
14	0.5	0.50E-2	0.053	38	3.0	2.00	6.30
15	0.5	0.25E-2	0.026	39	3.0	2.00	6.70
				40	3.0	1.00	4.56
16	1.0	0.50	7.37	41	3.0	0.50	3.60
17	1.0	0.30	6.44	42	3.0	0.30	4.40
18	1.0	0.15	3.16	43	3.0	0.15	2.38
19	1.0	0.10	2.00	44	3.0	0.10	1.39
20	1.0	0.50E-1	0.76	45	3.0	0.50E-1	0.58
21	1.0	0.24E-1	0.34	46	3.0	0.24E-1	0.19
22	1.0	0.15E-1	0.15	47	3.0	0.15E-1	0.095
23	1.0	0.70E-2	0.086	48	3.0	0.70E-2	0.015
24	1.0	0.50E-2	0.017	49	3.0	0.25E-2	0.005

zu 3.1.2.

Die $[Tc^{4+}]$ - und $[Tc^{+7}]$ -Werte wurden wie folgt berechnet:
Mittels β -Flüssigszintillation wurden die Tc-Konzentrationen in beiden Phasen gemessen.

Zusätzlich wurde der Verteilungskoeffizient von reinem Tc(VII) unter denselben Bedingungen gemessen. Er betrug bei $[H^+] = 1,2$ M/L und $[Ph_4AsCl]_o = 0,1$ M/L, 52,5.

Die Konzentration des Pertechnetats, das nach der Extraktion noch in der wäßrigen Phase verbleibt, beträgt:

$$[TcO_4^-]_{aq} = [Tc]_{org} / D_{TcO_4^-}$$

Die $(TcO_4^-)_{aq}$ -Konzentration wurde von der $(Tc)_{aq}$ -Konzentration subtrahiert, und so ergab sich die Tc^{4+} -Konzentration.

Die Tc^{+7} -Konzentration wurde durch Addition der $(TcO_4^-)_{aq}$ -Konzentration zur $(Tc)_{org}$ -Konzentration ermittelt.

Auf diese Weise wurden alle nachfolgenden Extraktionsergebnisse dieses Kapitels ausgewertet.

Die $N_2H_5^+$ -Konzentration wurde berechnet, gemessen wurde die Konzentration der N_2H_5OH -Stammlösung.

Tabelle 31: Die Tc^{+4} - und Tc^{+7} -Konzentrationen im System $TcO_4^-/N_2H_4/0,1$ M/L HNO_3 , nach 2 Tagen Reaktionszeit

(N2H5+) M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	(TC)O+(TC)W M/L
0.25E-02	0.922E-02	0.394E-03	0.234E+02	0.940E-02	0.218E-03	0.962E-02
0.50E-02	0.789E-02	0.796E-03	0.991E+01	0.804E-02	0.646E-03	0.869E-02
0.70E-02	0.660E-02	0.124E-02	0.532E+01	0.673E-02	0.112E-02	0.785E-02
0.15E-01	0.546E-02	0.296E-02	0.184E+01	0.556E-02	0.286E-02	0.842E-02
0.24E-01	0.368E-02	0.381E-02	0.965E+00	0.375E-02	0.374E-02	0.749E-02
0.50E-01	0.421E-02	0.457E-02	0.922E+00	0.429E-02	0.449E-02	0.879E-02

zu 3.2.

Tabelle 32: Die Tc-Konzentration (in der Lösung) im System $\text{TcO}_4^-/\text{N}_2\text{H}_4/\text{HNO}_3$ (ca. $9 \cdot 10^{-3}$ M/L), $[\text{Tc}]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ M/L

Probe (N2H4)0		(Tc)
Nr.	M/L	M/L
1	0.144	0.397E-3
2	0.960E-1	0.247E-3
3	0.720E-1	0.195E-3
4	0.480E-1	0.144E-3
5	0.144E-1	0.146E-3
6	0.480E-2	0.328E-2
7	0.240E-2	0.322E-2

Tabelle 33: Die Tc-Konzentration (in der Lösung) im System $\text{TcO}_4^-/\text{N}_2\text{H}_5/\text{HNO}_3$ bei verschiedenen pH-Werten $[\text{Tc}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ M/L.

Probe Nr.	(N2H4)0 M/L	(N2H4) M/L	PH	(H+) M/L	(Tc)l M/L
1	0.286	0.168	9.3		0.585E-3
2	0.214	0.114	9.0		0.552E-3
3	0.143	0.086	8.6		0.372E-3
4	0.952E-1	0.58E-1	8.3		0.234E-3
5	0.714E-1	0.39E-1	8.0		0.139E-3
6	0.476E-1	0.22E-1	7.4		0.670E-4
7	0.238E-1	0.80E-2	2.7	0.60E-2	0.826E-3
8	0.143E-1	0.17E-3	2.0	0.15E-1	0.120E-2
9	0.476E-2	<0.9E-5	1.8	0.24E-1	0.905E-3
10	0.238E-2	<0.9E-5	1.7	0.26E-1	0.111E-2

zu 3.3.1.

Tabelle 34: Die Extinktionswerte in der Lösung von Abb.30.

Probe Nr.	Zeit min	E bei 460 nm	E bei 430 nm	E bei 600 nm
1	43	-0.004	-0.005	-0.001
2	63	0.003	0.001	0.003
3	83	0.009	0.005	0.005
4	116	0.044	0.028	0.014
5	126	0.066	0.042	0.021
6	136	0.102	0.080	0.035
7	146	0.180	0.170	0.070
8	156	0.300	0.310	0.130
9	166	0.580	0.690	0.280
10	171	0.830	1.000	0.420
11	176	1.410	1.630	0.700
12	181	1.840	2.170	0.910
13	186	2.300	2.720	1.090
14	368	2.100	2.500	0.520
15	1440	1.770	1.740	0.220
16	2880	1.640	1.610	0.200
17	7200	1.635	1.570	0.195
18	13960	1.880	1.770	0.240
19	17280	1.800	1.710	0.215

Tabelle 35: Die Extinktionswerte in der Lösung von Abb.31

Probe Nr.	Zeit min	E bei 700 nm	E bei 550 nm	E bei 480 nm	E bei 430 nm
1	34	0.015	0.011	0.011	0.011
2	43	0.015	0.017	0.014	0.013
3	50	0.015	0.019	0.016	0.016
4	55	0.015	0.020	0.020	0.019
5	60	0.017	0.023	0.023	0.022
6	65	0.019	0.026	0.028	0.027
7	69	0.021	0.031	0.036	0.342
8	73	0.023	0.036	0.044	0.043
9	78	0.027	0.044	0.057	0.056
10	84	0.034	0.058	0.078	0.076
11	88	0.041	0.069	0.097	0.097
12	95	0.062	0.106	0.153	0.166
13	101	0.080	0.142	0.210	0.230
14	105	0.100	0.182	0.272	0.303
15	109	0.130	0.240	0.363	0.410
16	113	0.165	0.310	0.460	0.520
17	118	0.215	0.400	0.600	0.690
18	127	0.350	0.650	0.960	1.135
19	138	0.620	1.190	1.740	2.180
20	142	0.740	1.410	2.105	2.595
21	148	0.990	1.960	2.970	3.000
22	151	1.000	1.870	2.660	3.000
23	155	0.890	1.640	2.400	3.020
24	157	0.810	1.510	2.250	2.820
25	163	0.615	1.150	1.830	2.320
26	166	0.510	0.990	1.620	2.090
27	168	0.440	0.880	1.500	1.960
28	171	0.370	0.760	1.350	1.800
29	176	0.280	0.588	1.120	1.520
30	180	0.228	0.520	1.040	1.412
31	184	0.216	0.460	0.960	1.280
32	188	0.194	0.424	0.940	1.220
33	192	0.170	0.402	0.920	1.180
34	195	0.150	0.390	0.980	1.148
35	198	0.138	0.380	1.020	1.150
36	201	0.120	0.378	1.070	1.150
37	205	0.100	0.373	1.140	1.158
38	208	0.090	0.370	1.180	1.161
39	214	0.070	0.357	1.180	1.120
40	217	0.063	0.324	1.090	1.039
41	220	0.057	0.292	1.040	0.990
42	223	0.053	0.270	1.020	0.974
43	230	0.050	0.252	1.010	0.960
44	267	0.040	0.215	0.970	0.900
45	272	0.040	0.215	0.965	0.898
46	292	0.038	0.206	0.950	0.882
47	325	0.035	0.200	0.920	0.857
48	1358	0.030	0.182	0.812	0.760
49	3097	0.028	0.180	0.750	0.710
50	7200	0.027	0.190	0.770	0.708
51	17280	0.023	0.210	0.902	0.800

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten:

Die Extinktion (E) ist der Tc^{+4} -Konzentration proportional.

(s. Kap.2.3.): $E = \epsilon \cdot c$ (für $d = 1$ cm).

Zwischen E und t gilt die Beziehung:

$$\log E = a \cdot t + b$$

$$E = 10^{a \cdot t + b} = 10^b \cdot 10^{a \cdot t}$$

$$E = \epsilon \cdot c$$

$$c = \frac{10^b}{\epsilon} \cdot 10^{a \cdot t} = B \cdot 10^{at}$$

(mit $B = \frac{10^b}{\epsilon}$)

Somit gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit v:

$$v = \frac{dc}{dt} = \frac{d(B \cdot 10^{at})}{dt} = B \cdot a \cdot \ln 10 \cdot 10^{at}$$

$$v = \frac{dc}{dt} = c \cdot a \cdot \ln 10$$

Aus der Steigung a läßt sich die Geschwindigkeitskonstante (a · ln10) der autokatalytischen Reaktion berechnen.

zu 3.3.2.

Tabelle 36: Die Reoxidation von Tc(IV)-Lösungen

([Tc]₀ = 1 · 10⁻² M/L) bei 3,0 M/L HNO₃-Anfangskonzentration

-----REAKTIONSZEIT= 1 TAG-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)0+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.19E-02	0.742E-02	0.106E-02	0.849E-02	0.699E+01	0.840E-02	0.855E-04	1.008
0.49E-02	0.709E-02	0.126E-02	0.835E-02	0.562E+01	0.802E-02	0.328E-03	3.928
0.25E-01	0.609E-02	0.232E-02	0.841E-02	0.263E+01	0.690E-02	0.152E-02	18.034
0.50E-01	0.485E-02	0.372E-02	0.857E-02	0.130E+01	0.549E-02	0.308E-02	35.939
0.70E-01	0.411E-02	0.447E-02	0.859E-02	0.920E+00	0.466E-02	0.393E-02	45.790
0.98E-01	0.461E-02	0.411E-02	0.871E-02	0.112E+01	0.521E-02	0.350E-02	40.163
0.25E+00	0.273E-02	0.559E-02	0.832E-02	0.489E+00	0.309E-02	0.523E-02	62.859
0.50E+00	0.633E-03	0.774E-02	0.837E-02	0.818E-01	0.716E-03	0.766E-02	91.444
0.10E+01	0.700E-04	0.822E-02	0.829E-02	0.852E-02	0.793E-04	0.821E-02	99.044
0.20E+01	0.362E-05	0.902E-02	0.903E-02	0.401E-03	0.409E-05	0.902E-02	99.955
-----REAKTIONSZEIT= 2 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)0+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.19E-02	0.117E-01	0.163E-02	0.133E-01	0.718E+01	0.132E-01	0.907E-04	0.681
0.49E-02	0.682E-02	0.123E-02	0.805E-02	0.554E+01	0.772E-02	0.334E-03	4.148
0.25E-01	0.623E-02	0.267E-02	0.890E-02	0.234E+01	0.705E-02	0.185E-02	20.736
0.50E-01	0.573E-02	0.399E-02	0.972E-02	0.144E+01	0.648E-02	0.323E-02	33.265
0.70E-01	0.436E-02	0.453E-02	0.889E-02	0.963E+00	0.494E-02	0.396E-02	44.486
0.98E-01	0.514E-02	0.340E-02	0.855E-02	0.151E+01	0.582E-02	0.273E-02	31.888
0.25E+00	0.376E-02	0.528E-02	0.905E-02	0.712E+00	0.426E-02	0.479E-02	52.926
0.50E+00	0.310E-02	0.608E-02	0.918E-02	0.509E+00	0.350E-02	0.567E-02	61.820
0.10E+01	0.380E-03	0.904E-02	0.942E-02	0.421E-01	0.430E-03	0.899E-02	95.430
0.20E+01	0.254E-05	0.953E-02	0.953E-02	0.266E-03	0.287E-05	0.953E-02	99.970
-----REAKTIONSZEIT= 3 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)0+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.19E-02	0.749E-02	0.114E-02	0.864E-02	0.655E+01	0.848E-02	0.159E-03	1.839
0.49E-02	0.769E-02	0.134E-02	0.903E-02	0.575E+01	0.870E-02	0.326E-03	3.609
0.25E-01	0.674E-02	0.240E-02	0.914E-02	0.280E+01	0.762E-02	0.152E-02	16.583
0.50E-01	0.530E-02	0.360E-02	0.889E-02	0.147E+01	0.599E-02	0.290E-02	32.601
0.70E-01	0.417E-02	0.427E-02	0.843E-02	0.977E+00	0.472E-02	0.372E-02	44.076
0.98E-01	0.517E-02	0.314E-02	0.831E-02	0.165E+01	0.585E-02	0.246E-02	29.572
0.25E+00	0.421E-02	0.513E-02	0.934E-02	0.821E+00	0.476E-02	0.458E-02	48.998
0.50E+00	0.407E-02	0.499E-02	0.906E-02	0.816E+00	0.461E-02	0.445E-02	49.168
0.10E+01	0.785E-03	0.919E-02	0.998E-02	0.854E-01	0.888E-03	0.909E-02	91.097
0.20E+01	0.208E-05	0.975E-02	0.976E-02	0.213E-03	0.235E-05	0.975E-02	99.976
-----REAKTIONSZEIT= 6 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)0+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.19E-02	0.749E-02	0.119E-02	0.868E-02	0.630E+01	0.848E-02	0.203E-03	2.338
0.49E-02	0.755E-02	0.142E-02	0.896E-02	0.532E+01	0.854E-02	0.425E-03	4.736
0.25E-01	0.636E-02	0.264E-02	0.900E-02	0.241E+01	0.719E-02	0.180E-02	20.057
0.50E-01	0.520E-02	0.380E-02	0.901E-02	0.137E+01	0.589E-02	0.312E-02	34.608
0.70E-01	0.480E-02	0.424E-02	0.904E-02	0.113E+01	0.543E-02	0.361E-02	39.929
0.98E-01	0.576E-02	0.277E-02	0.853E-02	0.208E+01	0.651E-02	0.201E-02	23.617
0.25E+00	0.406E-02	0.489E-02	0.895E-02	0.830E+00	0.459E-02	0.436E-02	48.675
0.50E+00	0.379E-02	0.495E-02	0.874E-02	0.765E+00	0.429E-02	0.446E-02	50.963
0.10E+01	0.165E-02	0.746E-02	0.911E-02	0.221E+00	0.187E-02	0.724E-02	79.483
0.20E+01	0.218E-04	0.963E-02	0.965E-02	0.226E-02	0.246E-04	0.962E-02	99.745

-----REAKTIONSZEIT= 14 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.19E-02	0.921E-02	0.124E-02	0.104E-01	0.741E+01	0.104E-01	0.314E-04	0.301
0.49E-02	0.824E-02	0.141E-02	0.964E-02	0.586E+01	0.932E-02	0.323E-03	3.347
0.25E-01	0.656E-02	0.264E-02	0.919E-02	0.249E+01	0.742E-02	0.178E-02	19.310
0.50E-01	0.629E-02	0.379E-02	0.101E-01	0.166E+01	0.712E-02	0.296E-02	29.399
0.70E-01	0.565E-02	0.425E-02	0.990E-02	0.133E+01	0.639E-02	0.351E-02	35.443
0.98E-01	0.688E-02	0.319E-02	0.101E-01	0.215E+01	0.778E-02	0.229E-02	22.723
0.25E+00	0.552E-02	0.467E-02	0.102E-01	0.118E+01	0.625E-02	0.394E-02	38.693
0.50E+00	0.581E-02	0.456E-02	0.104E-01	0.128E+01	0.658E-02	0.379E-02	36.566
0.10E+01	0.381E-02	0.632E-02	0.101E-01	0.602E+00	0.431E-02	0.582E-02	57.463
0.20E+01	0.171E-05	0.541E-02	0.541E-02	0.316E-03	0.193E-05	0.541E-02	99.964

-----REAKTIONSZEIT= 21 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.19E-02	0.884E-02	0.135E-02	0.102E-01	0.657E+01	0.100E-01	0.183E-03	1.794
0.49E-02	0.897E-02	0.159E-02	0.106E-01	0.565E+01	0.101E-01	0.406E-03	3.849
0.25E-01	0.696E-02	0.257E-02	0.953E-02	0.271E+01	0.788E-02	0.165E-02	17.340
0.50E-01	0.581E-02	0.358E-02	0.940E-02	0.162E+01	0.658E-02	0.282E-02	29.984
0.70E-01	0.551E-02	0.417E-02	0.967E-02	0.132E+01	0.623E-02	0.344E-02	35.587
0.98E-01	0.615E-02	0.317E-02	0.932E-02	0.194E+01	0.696E-02	0.236E-02	25.295
0.25E+00	0.533E-02	0.431E-02	0.963E-02	0.124E+01	0.603E-02	0.361E-02	37.438
0.50E+00	0.593E-02	0.417E-02	0.101E-01	0.142E+01	0.671E-02	0.339E-02	33.563
0.10E+01	0.431E-02	0.548E-02	0.979E-02	0.786E+00	0.487E-02	0.491E-02	50.198
0.20E+01	0.173E-04	0.905E-02	0.907E-02	0.191E-02	0.196E-04	0.905E-02	99.784

-----REAKTIONSZEIT= 44 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.19E-02	0.852E-02	0.126E-02	0.978E-02	0.674E+01	0.964E-02	0.143E-03	1.458
0.49E-02	0.905E-02	0.150E-02	0.106E-01	0.602E+01	0.102E-01	0.312E-03	2.959
0.25E-01	0.735E-02	0.250E-02	0.985E-02	0.294E+01	0.832E-02	0.153E-02	15.545
0.50E-01	0.495E-02	0.275E-02	0.770E-02	0.180E+01	0.560E-02	0.210E-02	27.254
0.70E-01	0.600E-02	0.376E-02	0.976E-02	0.159E+01	0.679E-02	0.297E-02	30.479
0.98E-01	0.693E-02	0.240E-02	0.934E-02	0.289E+01	0.785E-02	0.149E-02	15.959
0.25E+00	0.625E-02	0.337E-02	0.962E-02	0.185E+01	0.707E-02	0.255E-02	26.522
0.50E+00	0.643E-02	0.336E-02	0.979E-02	0.191E+01	0.728E-02	0.251E-02	25.681
0.10E+01	0.563E-02	0.386E-02	0.949E-02	0.146E+01	0.637E-02	0.312E-02	32.863

-----REAKTIONSZEIT= 64 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.19E-02	0.982E-02	0.130E-02	0.111E-01	0.755E+01	0.111E-01	0.796E-05	0.072
0.49E-02	0.102E-01	0.153E-02	0.118E-01	0.669E+01	0.116E-01	0.183E-03	1.552
0.25E-01	0.912E-02	0.228E-02	0.114E-01	0.400E+01	0.103E-01	0.108E-02	9.452
0.50E-01	0.808E-02	0.305E-02	0.111E-01	0.265E+01	0.915E-02	0.199E-02	17.876
0.70E-01	0.769E-02	0.325E-02	0.109E-01	0.237E+01	0.870E-02	0.224E-02	20.450
0.98E-01	0.898E-02	0.225E-02	0.112E-01	0.399E+01	0.102E-01	0.107E-02	9.511
0.25E+00	0.819E-02	0.296E-02	0.112E-01	0.277E+01	0.927E-02	0.188E-02	16.848
0.50E+00	0.831E-02	0.314E-02	0.114E-01	0.265E+01	0.940E-02	0.204E-02	17.866
0.10E+01	0.770E-02	0.346E-02	0.112E-01	0.223E+01	0.872E-02	0.244E-02	21.895

-----REAKTIONSZEIT= 235 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.19E-02	0.549E-02	0.327E-04	0.553E-02	0.168E+03	0.549E-02	0.327E-04	0.591
0.49E-02	0.111E-01	0.901E-04	0.112E-01	0.123E+03	0.111E-01	0.901E-04	0.803
0.25E-01	0.105E-01	0.657E-03	0.111E-01	0.160E+02	0.105E-01	0.657E-03	5.899
0.50E-01	0.895E-02	0.916E-03	0.986E-02	0.977E+01	0.895E-02	0.916E-03	9.286
0.70E-01	0.967E-02	0.698E-03	0.104E-01	0.139E+02	0.967E-02	0.698E-03	6.730
0.98E-01	0.928E-02	0.114E-02	0.104E-01	0.816E+01	0.928E-02	0.114E-02	10.913
0.25E+00	0.892E-02	0.175E-02	0.107E-01	0.510E+01	0.892E-02	0.175E-02	16.386
0.50E+00	0.934E-02	0.198E-02	0.113E-01	0.473E+01	0.934E-02	0.198E-02	17.465
0.10E+01	0.831E-02	0.220E-02	0.105E-01	0.377E+01	0.831E-02	0.220E-02	20.972

zu 3.3.3.

Tabelle 37: Die Reduktion des TcO_4^- und die nachfolgende Reoxidation des $Tc(IV)$ bei $[Tc]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M/L und $[HNO_3]_0 = 3,0$ M/L.

-----REAKTIONSZEIT= 0.33STUNDEN-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.698E-02	0.128E-02	0.826E-02	0.543E+01	0.819E-02	0.666E-04	0.806
0.378E-01	0.658E-02	0.127E-02	0.786E-02	0.517E+01	0.773E-02	0.124E-03	1.577
0.472E-01	0.644E-02	0.128E-02	0.772E-02	0.503E+01	0.757E-02	0.157E-03	2.027
0.945E-01	0.637E-02	0.135E-02	0.773E-02	0.471E+01	0.749E-02	0.240E-03	3.112
0.189E+00	0.605E-02	0.142E-02	0.747E-02	0.426E+01	0.711E-02	0.364E-03	4.874
0.284E+00	0.587E-02	0.148E-02	0.735E-02	0.398E+01	0.689E-02	0.451E-03	6.141
0.378E+00	0.611E-02	0.143E-02	0.754E-02	0.426E+01	0.717E-02	0.368E-03	4.882
0.472E+00	0.608E-02	0.143E-02	0.751E-02	0.424E+01	0.714E-02	0.373E-03	4.965
0.662E+00	0.636E-02	0.142E-02	0.778E-02	0.448E+01	0.747E-02	0.310E-03	3.991
0.945E+00	0.619E-02	0.135E-02	0.754E-02	0.458E+01	0.727E-02	0.272E-03	3.608
-----REAKTIONSZEIT= 0.50STUNDEN-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.625E-02	0.127E-02	0.752E-02	0.491E+01	0.734E-02	0.183E-03	2.427
0.378E-01	0.590E-02	0.157E-02	0.747E-02	0.375E+01	0.693E-02	0.543E-03	7.266
0.472E-01	0.560E-02	0.154E-02	0.715E-02	0.363E+01	0.658E-02	0.566E-03	7.923
0.945E-01	0.552E-02	0.186E-02	0.738E-02	0.296E+01	0.648E-02	0.899E-03	12.173
0.189E+00	0.526E-02	0.203E-02	0.728E-02	0.259E+01	0.617E-02	0.111E-02	15.254
0.284E+00	0.544E-02	0.201E-02	0.742E-02	0.269E+01	0.635E-02	0.107E-02	14.419
0.378E+00	0.534E-02	0.204E-02	0.738E-02	0.261E+01	0.627E-02	0.111E-02	15.041
0.472E+00	0.544E-02	0.199E-02	0.742E-02	0.274E+01	0.639E-02	0.104E-02	13.980
0.662E+00	0.574E-02	0.186E-02	0.761E-02	0.308E+01	0.675E-02	0.860E-03	11.302
0.945E+00	0.579E-02	0.179E-02	0.758E-02	0.323E+01	0.680E-02	0.783E-03	10.334
-----REAKTIONSZEIT= 1.00STUNDEN-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.574E-02	0.145E-02	0.719E-02	0.397E+01	0.675E-02	0.445E-03	6.193
0.378E-01	0.503E-02	0.203E-02	0.706E-02	0.248E+01	0.591E-02	0.115E-02	16.289
0.472E-01	0.484E-02	0.225E-02	0.709E-02	0.215E+01	0.568E-02	0.141E-02	19.836
0.945E-01	0.347E-02	0.353E-02	0.700E-02	0.984E+00	0.408E-02	0.292E-02	41.741
0.189E+00	0.177E-02	0.548E-02	0.724E-02	0.322E+00	0.207E-02	0.517E-02	71.377
0.284E+00	0.232E-02	0.542E-02	0.774E-02	0.428E+00	0.272E-02	0.502E-02	64.819
0.378E+00	0.229E-02	0.542E-02	0.771E-02	0.423E+00	0.269E-02	0.502E-02	65.115
0.472E+00	0.231E-02	0.549E-02	0.780E-02	0.420E+00	0.271E-02	0.509E-02	65.281
0.662E+00	0.224E-02	0.584E-02	0.808E-02	0.383E+00	0.263E-02	0.545E-02	67.491
0.945E+00	0.201E-02	0.601E-02	0.802E-02	0.335E+00	0.237E-02	0.566E-02	70.516
-----REAKTIONSZEIT= 2.00STUNDEN-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.684E-02	0.167E-02	0.850E-02	0.410E+01	0.803E-02	0.476E-03	5.595
0.378E-01	0.590E-02	0.255E-02	0.845E-02	0.231E+01	0.693E-02	0.153E-02	18.045
0.472E-01	0.566E-02	0.301E-02	0.867E-02	0.188E+01	0.665E-02	0.202E-02	23.345
0.945E-01	0.446E-02	0.346E-02	0.792E-02	0.129E+01	0.524E-02	0.268E-02	33.837
0.189E+00	0.192E-02	0.591E-02	0.783E-02	0.324E+00	0.225E-02	0.558E-02	71.235
0.284E+00	0.910E-03	0.686E-02	0.777E-02	0.133E+00	0.107E-02	0.670E-02	86.254
0.378E+00	0.359E-03	0.724E-02	0.760E-02	0.495E-01	0.421E-03	0.718E-02	94.460
0.472E+00	0.204E-03	0.737E-02	0.757E-02	0.277E-01	0.239E-03	0.733E-02	96.839
0.662E+00	0.804E-04	0.782E-02	0.790E-02	0.103E-01	0.944E-04	0.780E-02	98.805
0.945E+00	0.587E-04	0.773E-02	0.779E-02	0.759E-02	0.689E-04	0.772E-02	99.115
-----REAKTIONSZEIT= 4.00STUNDEN-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.752E-02	0.178E-02	0.930E-02	0.423E+01	0.883E-02	0.467E-03	5.017
0.378E-01	0.621E-02	0.286E-02	0.907E-02	0.217E+01	0.729E-02	0.178E-02	19.600
0.472E-01	0.558E-02	0.336E-02	0.894E-02	0.166E+01	0.655E-02	0.239E-02	26.708
0.945E-01	0.429E-02	0.463E-02	0.892E-02	0.928E+00	0.504E-02	0.388E-02	43.477
0.189E+00	0.336E-02	0.549E-02	0.885E-02	0.612E+00	0.395E-02	0.491E-02	55.442
0.284E+00	0.146E-02	0.728E-02	0.875E-02	0.201E+00	0.172E-02	0.703E-02	80.368
0.378E+00	0.580E-03	0.849E-02	0.907E-02	0.683E-01	0.681E-03	0.839E-02	92.494
0.472E+00	0.263E-03	0.856E-02	0.882E-02	0.308E-01	0.309E-03	0.851E-02	96.494
0.662E+00	0.937E-04	0.866E-02	0.875E-02	0.108E-01	0.110E-03	0.864E-02	98.743
0.945E+00	0.371E-04	0.859E-02	0.862E-02	0.432E-02	0.435E-04	0.858E-02	99.495

-----REAKTIONSZEIT= 6.90STUNDEN-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.583E-02	0.177E-02	0.759E-02	0.330E+01	0.685E-02	0.748E-03	9.855
0.378E-01	0.482E-02	0.287E-02	0.770E-02	0.168E+01	0.566E-02	0.203E-02	26.403
0.472E-01	0.502E-02	0.346E-02	0.848E-02	0.145E+01	0.589E-02	0.258E-02	30.460
0.945E-01	0.365E-02	0.461E-02	0.827E-02	0.792E+00	0.429E-02	0.398E-02	48.104
0.189E+00	0.274E-02	0.574E-02	0.848E-02	0.476E+00	0.321E-02	0.527E-02	62.117
0.284E+00	0.182E-02	0.663E-02	0.845E-02	0.275E+00	0.214E-02	0.631E-02	74.681
0.378E+00	0.770E-03	0.787E-02	0.864E-02	0.978E-01	0.904E-03	0.774E-02	89.537
0.472E+00	0.319E-03	0.850E-02	0.882E-02	0.375E-01	0.375E-03	0.845E-02	95.752
0.662E+00	0.112E-03	0.869E-02	0.880E-02	0.129E-01	0.131E-03	0.867E-02	98.507
0.945E+00	0.375E-04	0.863E-02	0.867E-02	0.434E-02	0.440E-04	0.862E-02	99.492
-----REAKTIONSZEIT= 19.00STUNDEN-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.700E-02	0.200E-02	0.900E-02	0.350E+01	0.823E-02	0.778E-03	8.644
0.378E-01	0.526E-02	0.298E-02	0.824E-02	0.176E+01	0.617E-02	0.207E-02	25.092
0.472E-01	0.488E-02	0.353E-02	0.841E-02	0.138E+01	0.573E-02	0.268E-02	31.831
0.945E-01	0.386E-02	0.484E-02	0.870E-02	0.798E+00	0.453E-02	0.416E-02	47.862
0.189E+00	0.332E-02	0.556E-02	0.888E-02	0.597E+00	0.390E-02	0.498E-02	56.115
0.284E+00	0.304E-02	0.586E-02	0.890E-02	0.519E+00	0.357E-02	0.533E-02	59.861
0.378E+00	0.310E-02	0.600E-02	0.909E-02	0.516E+00	0.364E-02	0.546E-02	60.006
0.472E+00	0.244E-02	0.651E-02	0.896E-02	0.375E+00	0.287E-02	0.609E-02	67.957
0.662E+00	0.119E-02	0.828E-02	0.947E-02	0.144E+00	0.140E-02	0.807E-02	85.221
0.945E+00	0.327E-03	0.911E-02	0.943E-02	0.359E-01	0.384E-03	0.905E-02	95.926
-----REAKTIONSZEIT= 1.9 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.796E-02	0.172E-02	0.968E-02	0.461E+01	0.935E-02	0.336E-03	3.466
0.378E-01	0.639E-02	0.307E-02	0.946E-02	0.208E+01	0.750E-02	0.195E-02	20.659
0.472E-01	0.559E-02	0.347E-02	0.906E-02	0.161E+01	0.657E-02	0.250E-02	27.540
0.945E-01	0.456E-02	0.460E-02	0.916E-02	0.991E+00	0.535E-02	0.380E-02	41.542
0.189E+00	0.388E-02	0.526E-02	0.913E-02	0.737E+00	0.455E-02	0.458E-02	50.154
0.284E+00	0.399E-02	0.542E-02	0.941E-02	0.735E+00	0.468E-02	0.473E-02	50.241
0.378E+00	0.382E-02	0.549E-02	0.931E-02	0.695E+00	0.449E-02	0.483E-02	51.829
0.472E+00	0.351E-02	0.556E-02	0.908E-02	0.632E+00	0.413E-02	0.495E-02	54.537
0.662E+00	0.298E-02	0.560E-02	0.859E-02	0.533E+00	0.351E-02	0.508E-02	59.185
0.945E+00	0.623E-03	0.866E-02	0.928E-02	0.720E-01	0.732E-03	0.855E-02	92.112
-----REAKTIONSZEIT= 2.2 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.835E-02	0.200E-02	0.103E-01	0.417E+01	0.981E-02	0.544E-03	5.251
0.378E-01	0.678E-02	0.311E-02	0.989E-02	0.218E+01	0.796E-02	0.193E-02	19.483
0.472E-01	0.605E-02	0.353E-02	0.958E-02	0.172E+01	0.711E-02	0.247E-02	25.794
0.945E-01	0.478E-02	0.459E-02	0.937E-02	0.104E+01	0.562E-02	0.375E-02	40.050
0.189E+00	0.422E-02	0.528E-02	0.951E-02	0.799E+00	0.496E-02	0.455E-02	47.824
0.284E+00	0.397E-02	0.541E-02	0.938E-02	0.734E+00	0.467E-02	0.472E-02	50.267
0.378E+00	0.418E-02	0.555E-02	0.973E-02	0.754E+00	0.491E-02	0.482E-02	49.527
0.472E+00	0.389E-02	0.566E-02	0.955E-02	0.687E+00	0.457E-02	0.498E-02	52.170
0.662E+00	0.333E-02	0.626E-02	0.959E-02	0.532E+00	0.391E-02	0.568E-02	59.206
0.945E+00	0.875E-03	0.853E-02	0.941E-02	0.103E+00	0.103E-02	0.838E-02	89.069
-----REAKTIONSZEIT= 3.0 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.827E-02	0.196E-02	0.102E-01	0.422E+01	0.971E-02	0.517E-03	5.054
0.378E-01	0.657E-02	0.328E-02	0.985E-02	0.200E+01	0.772E-02	0.213E-02	21.634
0.472E-01	0.605E-02	0.328E-02	0.933E-02	0.185E+01	0.711E-02	0.222E-02	23.803
0.945E-01	0.453E-02	0.460E-02	0.913E-02	0.985E+00	0.532E-02	0.381E-02	41.723
0.189E+00	0.431E-02	0.555E-02	0.986E-02	0.776E+00	0.506E-02	0.480E-02	48.675
0.284E+00	0.411E-02	0.556E-02	0.967E-02	0.739E+00	0.483E-02	0.485E-02	50.082
0.378E+00	0.411E-02	0.563E-02	0.974E-02	0.730E+00	0.483E-02	0.492E-02	50.440
0.472E+00	0.353E-02	0.531E-02	0.884E-02	0.664E+00	0.414E-02	0.470E-02	53.130
0.662E+00	0.344E-02	0.635E-02	0.979E-02	0.543E+00	0.404E-02	0.574E-02	58.684
0.945E+00	0.210E-02	0.756E-02	0.966E-02	0.277E+00	0.246E-02	0.720E-02	74.502
-----REAKTIONSZEIT= 3.2 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	(TC)O+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.140E-01	0.393E-02	0.179E-01	0.356E+01	0.164E-01	0.149E-02	8.291
0.378E-01	0.115E-01	0.642E-02	0.179E-01	0.180E+01	0.135E-01	0.440E-02	24.551
0.472E-01	0.107E-01	0.712E-02	0.178E-01	0.150E+01	0.125E-01	0.526E-02	29.585
0.945E-01	0.846E-02	0.908E-02	0.175E-01	0.932E+00	0.994E-02	0.760E-02	43.341
0.189E+00	0.775E-02	0.108E-01	0.186E-01	0.717E+00	0.910E-02	0.946E-02	50.962
0.284E+00	0.737E-02	0.107E-01	0.181E-01	0.687E+00	0.865E-02	0.944E-02	52.165
0.378E+00	0.723E-02	0.104E-01	0.176E-01	0.695E+00	0.849E-02	0.914E-02	51.840
0.472E+00	0.714E-02	0.113E-01	0.184E-01	0.632E+00	0.839E-02	0.101E-01	54.506
0.662E+00	0.630E-02	0.122E-01	0.185E-01	0.517E+00	0.740E-02	0.111E-01	59.956
0.945E+00	0.400E-02	0.143E-01	0.183E-01	0.279E+00	0.470E-02	0.136E-01	74.364

-----REAKTIONSZEIT= 4.0 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)0+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.977E-02	0.240E-02	0.122E-01	0.407E+01	0.115E-01	0.698E-03	5.733
0.378E-01	0.762E-02	0.368E-02	0.113E-01	0.207E+01	0.895E-02	0.235E-02	20.798
0.472E-01	0.695E-02	0.400E-02	0.109E-01	0.174E+01	0.816E-02	0.279E-02	25.464
0.945E-01	0.551E-02	0.530E-02	0.108E-01	0.104E+01	0.647E-02	0.434E-02	40.135
0.189E+00	0.478E-02	0.602E-02	0.108E-01	0.794E+00	0.562E-02	0.519E-02	48.031
0.284E+00	0.470E-02	0.584E-02	0.105E-01	0.804E+00	0.552E-02	0.502E-02	47.654
0.378E+00	0.485E-02	0.614E-02	0.110E-01	0.791E+00	0.570E-02	0.529E-02	48.144
0.472E+00	0.452E-02	0.601E-02	0.105E-01	0.751E+00	0.530E-02	0.522E-02	49.610
0.662E+00	0.420E-02	0.692E-02	0.111E-01	0.606E+00	0.493E-02	0.619E-02	55.668
0.945E+00	0.311E-02	0.731E-02	0.104E-01	0.425E+00	0.365E-02	0.677E-02	64.951

-----REAKTIONSZEIT= 10.0 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)0+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.106E-01	0.267E-02	0.133E-01	0.398E+01	0.124E-01	0.816E-03	6.156
0.378E-01	0.906E-02	0.446E-02	0.135E-01	0.203E+01	0.106E-01	0.288E-02	21.281
0.472E-01	0.905E-02	0.548E-02	0.145E-01	0.165E+01	0.106E-01	0.390E-02	26.838
0.945E-01	0.663E-02	0.640E-02	0.130E-01	0.103E+01	0.778E-02	0.525E-02	40.265
0.189E+00	0.642E-02	0.738E-02	0.138E-01	0.869E+00	0.754E-02	0.626E-02	45.386
0.284E+00	0.605E-02	0.728E-02	0.133E-01	0.831E+00	0.711E-02	0.623E-02	46.698
0.378E+00	0.623E-02	0.765E-02	0.139E-01	0.815E+00	0.732E-02	0.656E-02	47.256
0.472E+00	0.595E-02	0.744E-02	0.134E-01	0.801E+00	0.699E-02	0.640E-02	47.780
0.662E+00	0.552E-02	0.818E-02	0.137E-01	0.675E+00	0.648E-02	0.722E-02	52.674
0.945E+00	0.414E-02	0.780E-02	0.119E-01	0.531E+00	0.486E-02	0.708E-02	59.286

-----REAKTIONSZEIT= 21.0 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)0+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.106E-01	0.264E-02	0.132E-01	0.402E+01	0.125E-01	0.786E-03	5.935
0.378E-01	0.919E-02	0.420E-02	0.134E-01	0.219E+01	0.108E-01	0.259E-02	19.358
0.472E-01	0.883E-02	0.502E-02	0.138E-01	0.176E+01	0.104E-01	0.348E-02	25.121
0.945E-01	0.726E-02	0.586E-02	0.131E-01	0.124E+01	0.852E-02	0.459E-02	35.006
0.189E+00	0.713E-02	0.626E-02	0.134E-01	0.114E+01	0.837E-02	0.502E-02	37.468
0.284E+00	0.723E-02	0.588E-02	0.131E-01	0.123E+01	0.849E-02	0.462E-02	35.257
0.378E+00	0.773E-02	0.593E-02	0.137E-01	0.130E+01	0.908E-02	0.458E-02	33.509
0.472E+00	0.751E-02	0.579E-02	0.133E-01	0.130E+01	0.882E-02	0.448E-02	33.670
0.662E+00	0.744E-02	0.630E-02	0.137E-01	0.118E+01	0.874E-02	0.501E-02	36.428
0.945E+00	0.581E-02	0.605E-02	0.119E-01	0.961E+00	0.683E-02	0.504E-02	42.450

-----REAKTIONSZEIT= 35.0 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)0+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.119E-01	0.267E-02	0.146E-01	0.447E+01	0.140E-01	0.586E-03	4.016
0.378E-01	0.110E-01	0.414E-02	0.151E-01	0.265E+01	0.129E-01	0.222E-02	14.714
0.472E-01	0.111E-01	0.493E-02	0.161E-01	0.226E+01	0.131E-01	0.299E-02	18.593
0.945E-01	0.923E-02	0.540E-02	0.146E-01	0.171E+01	0.108E-01	0.378E-02	25.866
0.189E+00	0.978E-02	0.537E-02	0.151E-01	0.182E+01	0.115E-01	0.366E-02	24.163
0.284E+00	0.929E-02	0.512E-02	0.144E-01	0.182E+01	0.109E-01	0.349E-02	24.260
0.378E+00	0.999E-02	0.523E-02	0.152E-01	0.191E+01	0.117E-01	0.348E-02	22.891
0.472E+00	0.977E-02	0.520E-02	0.150E-01	0.188E+01	0.115E-01	0.350E-02	23.353
0.662E+00	0.101E-01	0.545E-02	0.156E-01	0.186E+01	0.119E-01	0.368E-02	23.596
0.945E+00	0.866E-02	0.524E-02	0.139E-01	0.165E+01	0.102E-01	0.373E-02	26.840

-----REAKTIONSZEIT= 70.0 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)0+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.117E-01	0.226E-02	0.139E-01	0.516E+01	0.137E-01	0.225E-03	1.616
0.378E-01	0.103E-01	0.340E-02	0.137E-01	0.302E+01	0.121E-01	0.161E-02	11.737
0.472E-01	0.105E-01	0.396E-02	0.144E-01	0.264E+01	0.123E-01	0.213E-02	14.772
0.945E-01	0.914E-02	0.374E-02	0.129E-01	0.245E+01	0.107E-01	0.214E-02	16.639
0.189E+00	0.961E-02	0.394E-02	0.136E-01	0.244E+01	0.113E-01	0.227E-02	16.722
0.284E+00	0.102E-01	0.417E-02	0.144E-01	0.245E+01	0.120E-01	0.238E-02	16.577
0.378E+00	0.980E-02	0.442E-02	0.142E-01	0.222E+01	0.115E-01	0.271E-02	19.059
0.472E+00	0.935E-02	0.431E-02	0.137E-01	0.217E+01	0.110E-01	0.268E-02	19.600
0.662E+00	0.933E-02	0.457E-02	0.139E-01	0.204E+01	0.110E-01	0.294E-02	21.169
0.945E+00	0.805E-02	0.421E-02	0.123E-01	0.191E+01	0.946E-02	0.280E-02	22.861

-----REAKTIONSZEIT= 206.0 TAGE-----							
(N2H4)0 M/L	(TC)0 M/L	(TC)W M/L	(TC)0+(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	TC+4%
0.189E-01	0.682E-02	0.123E-03	0.694E-02	0.554E+02	0.682E-02	0.123E-03	1.773
0.378E-01	0.130E-01	0.834E-03	0.138E-01	0.156E+02	0.130E-01	0.834E-03	6.042
0.472E-01	0.139E-01	0.870E-03	0.148E-01	0.160E+02	0.139E-01	0.870E-03	5.890
0.945E-01	0.126E-01	0.112E-02	0.137E-01	0.113E+02	0.126E-01	0.112E-02	8.161
0.189E+00	0.123E-01	0.213E-02	0.145E-01	0.578E+01	0.123E-01	0.213E-02	14.750
0.284E+00	0.119E-01	0.257E-02	0.144E-01	0.461E+01	0.119E-01	0.257E-02	17.823
0.378E+00	0.119E-01	0.262E-02	0.145E-01	0.452E+01	0.119E-01	0.262E-02	18.120
0.472E+00	0.115E-01	0.258E-02	0.141E-01	0.446E+01	0.115E-01	0.258E-02	18.327
0.662E+00	0.118E-01	0.281E-02	0.146E-01	0.420E+01	0.118E-01	0.281E-02	19.219
0.945E+00	0.111E-01	0.273E-02	0.138E-01	0.405E+01	0.111E-01	0.273E-02	19.786

zu 3.3.4.

Die Tc^{+7} - und Tc^{+4} -Konzentrationen wurden wie folgt gemessen: Aus der zu untersuchenden Lösung wurde ein kleines Volumen (50 oder 100 μ l) abgezogen und mit 950 bzw. 900 μ l 0,5 n HNO_3 gemischt. Das TcO_4^- wurde mit Ph_4AsCl (0,1 ml) in $CHCl_3$ extrahiert. Von jeder Phase wurden 100 oder eventuell 200 μ l entnommen und die Tc-Menge durch β -Flüssigszintillation bestimmt. Die Berechnungen wurden wie in Anhang 3.1.2. beschrieben, durchgeführt. Für D_{Tc+7} wurde der Wert 197 benutzt (s. 4.2.1.).

Für die Hydrazinkonzentrationsmessungen wurde die in der analytischen Abteilung des IHCh (Prozeßanalytik) benutzte Methode übernommen (Reaktion des N_2H_4 mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd). Diese Methode stellt eine Modifikation der in Lit.121 beschriebenen Methode von Dr. D. Ertel und G. Knittel dar. Das Reagenz für die Hydrazinbestimmung hatte die folgende Zusammensetzung:

3,3 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd; 0,120 g Ascorbinsäure in 50 ml Ethanol und 100 ml konz. HCL gelöst.

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt:

Nach den erforderlichen Verdünnungen wurde ein Aliquot (meistens 50 μ l) der hydrazinhaltigen Lösung mit 250 μ l Reagenzgemisch versetzt und mit Wasser auf 2,5 ml verdünnt. Nach 10 min Reaktionszeit wurde die Extinktion der Lösung bei 457 nm gemessen. Der Extinktionskoeffizient beträgt $5,77 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

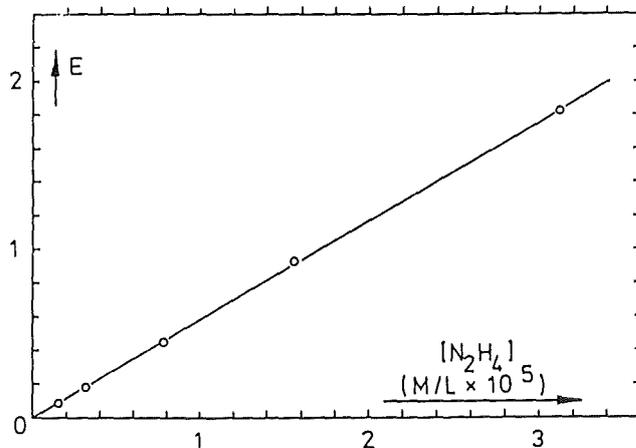


Abb.54 : Eichgerade für die Hydrazin-Konzentrationsbestimmung

Tabelle 38a,b,c: Die TcO_4^- -Reduktion und die nachfolgende Tc(IV) -Reoxidation bei $[\text{HNO}_3]_0 = 3,0 \text{ M/L}$, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0,21 \text{ M/L}$, $[\text{TcO}_4^-]_0 = 8,71 \cdot 10^{-3} \text{ M/L}$ (a), $8,79 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}$ (b), $8,04 \cdot 10^{-5}$ (c)

(a)

PROBE NR.	ZEIT MIN.	(N2H5+) M/L	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	(TC+7)+(TC+4) M/L
1	5	0.186E+00	0.912E-02	0.145E-04	0.913E-02
2	10	0.221E+00	0.895E-02	0.447E-04	0.899E-02
3	15	0.154E+00	0.853E-02	0.950E-04	0.862E-02
4	20	0.201E+00	0.867E-02	0.173E-03	0.884E-02
5	25	0.218E+00	0.833E-02	0.339E-03	0.867E-02
6	30	0.210E+00	0.803E-02	0.580E-03	0.861E-02
7	35	0.216E+00	0.772E-02	0.845E-03	0.856E-02
8	45	0.200E+00	0.707E-02	0.191E-02	0.898E-02
9	50	0.200E+00	0.643E-02	0.240E-02	0.883E-02
10	60	0.189E+00	0.509E-02	0.366E-02	0.875E-02
11	70	0.174E+00	0.336E-02	0.509E-02	0.845E-02
12	84	0.136E+00	0.134E-02	0.688E-02	0.822E-02
13	90	0.114E+00	0.845E-03	0.535E-02	0.619E-02
14	95	0.119E+00	0.108E-02	0.691E-02	0.799E-02
15	105	0.980E-01	0.925E-03	0.730E-02	0.822E-02
16	115	0.104E+00	0.958E-03	0.777E-02	0.873E-02
17	125	0.858E-01	0.102E-02	0.788E-02	0.890E-02
18	140	0.809E-01	0.105E-02	0.696E-02	0.801E-02
19	160	0.479E-01	0.906E-03	0.741E-02	0.831E-02
20	175	0.574E-01	0.878E-03	0.633E-02	0.721E-02
21	190	0.510E-01	0.856E-03	0.753E-02	0.839E-02
22	196	0.479E-01	0.906E-03	0.772E-02	0.863E-02
23	275	0.177E-01	0.132E-02	0.780E-02	0.912E-02
24	285	0.141E-01	0.137E-02	0.75...E-02	0.894E-02
25	305	0.887E-02	0.108E-02	0.538E-02	0.646E-02
26	325	0.503E-02	0.188E-02	0.726E-02	0.914E-02
27	347	0.177E-02	0.247E-02	0.662E-02	0.909E-02
28	365	0.664E-03	0.266E-02	0.617E-02	0.883E-02
29	385	0.145E-03	0.289E-02	0.628E-02	0.917E-02
30	403	0.560E-04	0.325E-02	0.589E-02	0.914E-02
31	4260	0.125E-04	0.506E-02	0.452E-02	0.958E-02
32	4720	0.176E-04	0.478E-02	0.463E-02	0.941E-02
33	5830	*	0.481E-02	0.444E-02	0.925E-02
34	14400	*	0.618E-02	0.286E-02	0.904E-02
35	16160	*	0.515E-02	0.397E-02	0.912E-02
36	18847	*	0.612E-02	0.385E-02	0.997E-02
37	24850	0.121E-04	0.637E-02	0.382E-02	0.102E-01
38	28900	*	0.638E-02	0.360E-02	0.998E-02
39	36040	*	0.663E-02	0.349E-02	0.101E-01
40	47490	*	0.688E-02	0.326E-02	0.101E-01
41	54660	*	0.702E-02	0.313E-02	0.101E-01
42	68010	*	0.735E-02	0.282E-02	0.102E-01
43	78080	*	0.679E-02	0.261E-02	0.940E-02
44	109610	*	0.752E-02	0.214E-02	0.966E-02

(b)

PROBE NR.	ZEIT MIN.	(N2H5+) M/L	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	(TC+7)+(TC+4) M/L
1	4	0.234E+00	0.805E-03	0.533E-07	0.805E-03
2	15	0.234E+00	0.772E-03	0.253E-05	0.775E-03
3	42	0.232E+00	0.822E-03	0.859E-05	0.831E-03
4	72	0.235E+00	0.850E-03	0.233E-04	0.873E-03
5	110	0.212E+00	0.806E-03	0.554E-04	0.861E-03
6	129	0.214E+00	0.911E-03	0.758E-04	0.987E-03
7	164	0.225E+00	0.688E-03	0.133E-03	0.821E-03
8	212	0.221E+00	0.655E-03	0.219E-03	0.874E-03
9	234	0.212E+00	0.583E-03	0.297E-03	0.880E-03
10	252	0.201E+00	0.529E-03	0.345E-03	0.874E-03
11	283	0.204E+00	0.412E-03	0.441E-03	0.853E-03
12	312	0.200E+00	0.330E-03	0.485E-03	0.815E-03
13	347	0.195E+00	0.228E-03	0.688E-03	0.916E-03
14	371	0.195E+00	0.158E-03	0.738E-03	0.896E-03
15	401	0.186E+00	0.984E-04	0.789E-03	0.887E-03
16	1462	0.980E-01	0.919E-04	0.789E-03	0.881E-03
17	1612	0.835E-01	0.119E-03	0.833E-03	0.952E-03
18	1760	0.690E-01	0.136E-03	0.788E-03	0.924E-03
19	1822	0.678E-01	*	*	*
20	2902	0.436E-01	0.256E-03	0.666E-03	0.922E-03
21	3202	0.456E-01	0.271E-03	0.644E-03	0.915E-03
22	4450	0.305E-01	0.397E-03	0.555E-03	0.952E-03
23	4630	*	0.341E-03	0.560E-03	0.901E-03
24	11520	0.234E-01	0.361E-03	0.500E-03	0.861E-03
25	18700	0.142E-01	0.374E-03	0.465E-03	0.839E-03
26	32060	0.647E-02	0.386E-03	0.436E-03	0.822E-03
27	42100	0.160E-02	0.437E-03	0.448E-03	0.885E-03
28	73680	*	0.398E-03	0.378E-03	0.776E-03

(c)

PROBE NR.	ZEIT MIN.	(N2H5+) M/L	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	(TC+7)+(TC+4) M/L
1	5	0.199E+00	0.804E-04	0.277E-06	0.807E-04
2	10	0.189E+00	0.769E-04	0.161E-06	0.771E-04
3	15	0.221E+00	0.742E-04	0.215E-05	0.763E-04
4	20	0.210E+00	0.730E-04	0.327E-06	0.733E-04
5	25	0.221E+00	0.739E-04	0.406E-06	0.743E-04
6	30	0.205E+00	0.774E-04	0.329E-06	0.777E-04
7	40	0.210E+00	0.752E-04	0.491E-06	0.757E-04
8	50	0.210E+00	0.741E-04	0.619E-06	0.747E-04
9	60	0.211E+00	0.785E-04	0.745E-06	0.792E-04
10	70	0.214E+00	0.769E-04	0.796E-06	0.777E-04
11	75	0.208E+00	0.813E-04	0.825E-06	0.821E-04
12	85	0.209E+00	0.774E-04	0.105E-05	0.784E-04
13	90	0.209E+00	0.744E-04	0.125E-05	0.756E-04
14	95	0.210E+00	0.747E-04	0.131E-05	0.760E-04
15	100	0.208E+00	0.873E-04	0.121E-05	0.885E-04
16	110	0.208E+00	0.802E-04	0.139E-05	0.816E-04
17	125	0.211E+00	0.889E-04	0.166E-05	0.906E-04
18	140	0.209E+00	0.813E-04	0.207E-05	0.834E-04
19	160	0.193E+00	0.793E-04	0.214E-05	0.814E-04
20	180	0.203E+00	0.824E-04	0.246E-05	0.849E-04
21	225	0.208E+00	0.706E-04	0.318E-05	0.738E-04
22	240	0.208E+00	0.742E-04	0.381E-05	0.780E-04
23	255	0.212E+00	0.692E-04	0.440E-05	0.736E-04
24	270	0.208E+00	0.733E-04	0.454E-05	0.778E-04
25	288	0.209E+00	0.791E-04	0.500E-05	0.841E-04
26	300	0.205E+00	0.766E-04	0.526E-05	0.819E-04
27	315	0.209E+00	0.747E-04	0.554E-05	0.802E-04
28	330	0.205E+00	0.714E-04	0.580E-05	0.772E-04
29	345	0.209E+00	0.700E-04	0.666E-05	0.767E-04
30	355	0.208E+00	0.769E-04	0.685E-05	0.837E-04
31	1400	0.208E+00	0.235E-04	0.628E-04	0.863E-04
32	1640	0.203E+00	0.229E-04	0.636E-04	0.865E-04
33	2840	0.201E+00	0.285E-04	0.603E-04	0.888E-04
34	3156	*	0.211E-04	0.710E-04	0.921E-04
35	3210	*	0.200E-04	0.699E-04	0.899E-04
36	7160	0.171E+00	0.302E-04	0.408E-04	0.710E-04
37	8920	0.149E+00	0.323E-04	0.554E-04	0.877E-04
38	11607	0.111E+00	0.356E-04	0.554E-04	0.910E-04
39	17610	0.800E-01	0.394E-04	0.535E-04	0.929E-04
40	18750	0.828E-01	*	*	*
41	19000	0.819E-01	*	*	*
42	20450	0.771E-01	*	*	*
43	21660	*	0.501E-04	0.334E-04	0.835E-04
44	28800	0.657E-01	0.583E-04	0.279E-04	0.862E-04
45	40250	0.636E-01	0.572E-04	0.268E-04	0.840E-04
46	47420	0.329E-01	0.560E-04	0.264E-04	0.824E-04
47	60770	0.301E-01	0.547E-04	0.234E-04	0.781E-04
48	70830	0.313E-01	0.602E-04	0.241E-04	0.843E-04
49	102360	*	0.643E-04	0.184E-04	0.827E-04

zu 3.3.5.

Tabelle 39,40: Die TcO_4^- -Reduktion und die nachfolgende Tc(IV) Reoxidation bei $[\text{TcO}_4^-]_0 = 8,58 \cdot 10^{-4}$ (39); $8,80 \cdot 10^{-4}$ (40) M/L $[\text{HNO}_3]_0 = 0,4$ M/L. Die $[\text{N}_2\text{H}_4]_0$ betrug 0,21 M/L.

(39)

PROBE NR.	ZEIT MIN.	(N2H5+) M/L	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	(TC+7)+(TC+4) M/L
1	5	0.217E+00	0.821E-03	0.495E-06	0.821E-03
2	10	0.218E+00	0.843E-03	0.159E-06	0.843E-03
3	20	0.209E+00	0.787E-03	0.102E-05	0.788E-03
4	40	*	0.770E-03	0.205E-05	0.772E-03
5	67	0.211E+00	0.826E-03	0.439E-05	0.830E-03
6	87	*	0.859E-03	0.673E-05	0.866E-03
7	108	0.212E+00	0.804E-03	0.942E-05	0.813E-03
8	126	*	0.765E-03	0.124E-04	0.777E-03
9	174	0.204E+00	0.793E-03	0.228E-04	0.816E-03
10	202	*	0.821E-03	0.331E-04	0.854E-03
11	237	0.214E+00	0.793E-03	0.474E-04	0.840E-03
12	282	*	0.759E-03	0.732E-04	0.832E-03
13	315	0.212E+00	0.720E-03	0.875E-04	0.807E-03
14	317	0.190E+00	0.715E-03	0.108E-03	0.823E-03
15	352	0.212E+00	0.693E-03	0.115E-03	0.808E-03
16	397	0.206E+00	0.593E-03	0.170E-03	0.763E-03
17	447	0.211E+00	0.604E-03	0.232E-03	0.836E-03
18	495	0.202E+00	0.515E-03	0.285E-03	0.800E-03
19	549	0.209E+00	0.505E-03	0.358E-03	0.863E-03
20	595	0.172E+00	0.407E-03	0.432E-03	0.839E-03
21	637	0.201E+00	0.381E-03	0.500E-03	0.881E-03
22	687	0.178E+00	0.316E-03	0.550E-03	0.866E-03
23	730	0.185E+00	0.221E-03	0.600E-03	0.821E-03
24	1337	0.171E+00	0.244E-04	0.910E-03	0.934E-03
25	1497	0.163E+00	0.454E-04	0.878E-03	0.923E-03
26	1677	0.142E+00	0.258E-04	0.905E-03	0.931E-03
27	2792	0.525E-01	0.516E-04	0.927E-03	0.979E-03
28	3132	0.327E-01	0.917E-04	0.855E-03	0.947E-03
29	4290	0.730E-02	0.506E-03	0.414E-03	0.920E-03
30	4565	0.602E-02	0.621E-03	0.311E-03	0.932E-03
31	5760	0.475E-02	0.536E-03	0.240E-03	0.776E-03
32	6050	*	0.565E-03	0.240E-03	0.805E-03
33	9960	0.413E-02	0.676E-03	0.227E-03	0.903E-03
34	11762	0.424E-02	0.720E-03	0.222E-03	0.942E-03
35	13202	0.371E-02	0.754E-03	0.212E-03	0.966E-03
36	20380	0.332E-02	0.704E-03	0.182E-03	0.886E-03
37	23310	0.304E-02	0.748E-03	0.177E-03	0.925E-03
38	33370	0.278E-02	0.693E-03	0.154E-03	0.847E-03
39	64900	*	0.743E-03	0.112E-03	0.855E-03

(40)

PROBE NR.	ZEIT MIN.	(N2H5+) M/L	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	(TC+7)+(TC+4) M/L
1	6	0.217E+00	0.848E-03	0.239E-06	0.848E-03
2	11	0.215E+00	0.843E-03	0.419E-06	0.843E-03
3	21	0.212E+00	0.798E-03	0.394E-06	0.798E-03
4	40	*	0.781E-03	0.717E-06	0.782E-03
5	68	0.214E+00	0.865E-03	0.931E-06	0.866E-03
6	87	*	0.815E-03	0.140E-05	0.816E-03
7	109	0.211E+00	0.848E-03	0.214E-05	0.850E-03
8	126	*	0.809E-03	0.310E-05	0.812E-03
9	175	0.214E+00	0.865E-03	0.630E-05	0.871E-03
10	202	*	0.859E-03	0.909E-05	0.868E-03
11	238	0.215E+00	0.843E-03	0.135E-04	0.856E-03
12	282	*	0.787E-03	0.237E-04	0.811E-03
13	318	0.206E+00	0.787E-03	0.364E-04	0.823E-03
14	1035	0.217E+00	0.345E-03	0.543E-03	0.888E-03
15	1072	0.217E+00	0.254E-03	0.617E-03	0.871E-03
16	1117	0.206E+00	0.142E-03	0.733E-03	0.875E-03
17	1167	0.209E+00	0.775E-04	0.839E-03	0.916E-03
18	1215	0.209E+00	0.618E-04	0.844E-03	0.906E-03
19	1269	0.203E+00	0.819E-04	0.822E-03	0.904E-03
20	1315	0.177E+00	0.427E-04	0.878E-03	0.921E-03
21	1337	0.198E+00	0.226E-04	0.922E-03	0.945E-03
22	1357	0.195E+00	0.607E-04	0.866E-03	0.927E-03
23	1407	0.176E+00	0.250E-04	0.861E-03	0.886E-03
24	1450	*	0.141E-04	0.883E-03	0.897E-03
25	1497	0.192E+00	0.628E-04	0.894E-03	0.957E-03
26	1677	0.183E+00	0.218E-04	0.900E-03	0.922E-03
27	2792	0.140E+00	0.645E-04	0.905E-03	0.969E-03
28	3132	0.113E+00	0.221E-04	0.961E-03	0.983E-03
29	4290	0.632E-01	0.269E-04	0.966E-03	0.993E-03
30	4565	0.472E-01	0.381E-04	0.927E-03	0.965E-03
31	5760	0.149E-01	0.303E-03	0.578E-03	0.881E-03
32	6050	*	0.410E-03	0.450E-03	0.860E-03
33	9960	0.112E-01	0.593E-03	0.335E-03	0.928E-03
34	11762	0.112E-01	0.593E-03	0.322E-03	0.915E-03
35	13202	0.108E-01	0.609E-03	0.333E-03	0.942E-03
36	20380	0.994E-02	0.615E-03	0.299E-03	0.914E-03
37	23310	0.916E-02	0.598E-03	0.289E-03	0.887E-03
38	33370	0.927E-02	0.637E-03	0.265E-03	0.902E-03
39	64900	*	0.593E-03	0.205E-03	0.798E-03

zu 3.3.6.

Tabelle 41,42,43: Die TcO_4^- -Reduktion und die nachfolgende Tc(IV)-Reoxidation bei:

$$\begin{aligned}
 [TcO_4^-]_0 &= 8,67 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}, & [N_2H_4]_0 &= 0,43 \text{ M/L} \\
 " &= 8,51 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}, & " &= 0,105 \text{ M/L} \\
 " &= 8,13 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}, & " &= 0,001 \text{ M/L}.
 \end{aligned}$$

(41)

PROBE NR.	ZEIT MIN.	(N2H5+) M/L	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	(TC+7)+(TC+4) M/L
1	7	0.442E+00	0.821E-03	0.616E-06	0.822E-03
2	12	0.419E+00	0.821E-03	0.595E-06	0.822E-03
3	22	0.423E+00	0.826E-03	0.876E-06	0.827E-03
4	40	*	0.776E-03	0.250E-05	0.778E-03
5	69	0.426E+00	0.793E-03	0.528E-05	0.798E-03
6	87	*	0.804E-03	0.836E-05	0.812E-03
7	111	0.419E+00	0.787E-03	0.123E-04	0.799E-03
8	126	*	0.765E-03	0.209E-04	0.786E-03
9	176	0.428E+00	0.837E-03	0.344E-04	0.871E-03
10	202	*	0.787E-03	0.483E-04	0.835E-03
11	239	0.434E+00	0.743E-03	0.706E-04	0.814E-03
12	283	*	0.709E-03	0.113E-03	0.822E-03
13	315	*	0.637E-03	0.163E-03	0.800E-03
14	319	0.411E+00	0.643E-03	0.165E-03	0.808E-03
15	352	0.436E+00	0.565E-03	0.217E-03	0.782E-03
16	397	0.422E+00	0.497E-03	0.307E-03	0.804E-03
17	447	0.417E+00	0.419E-03	0.394E-03	0.813E-03
18	495	0.431E+00	0.388E-03	0.488E-03	0.876E-03
19	549	0.421E+00	0.310E-03	0.605E-03	0.915E-03
20	595	0.405E+00	0.204E-03	0.617E-03	0.821E-03
21	637	0.404E+00	0.181E-03	0.722E-03	0.903E-03
22	687	0.340E+00	0.106E-03	0.767E-03	0.873E-03
23	730	0.400E+00	0.743E-04	0.794E-03	0.868E-03
24	1337	0.382E+00	0.147E-04	0.916E-03	0.931E-03
25	1497	0.375E+00	0.421E-04	0.894E-03	0.936E-03
26	1677	0.365E+00	0.148E-04	0.928E-03	0.943E-03
27	2792	0.290E+00	0.428E-04	0.911E-03	0.954E-03
28	3132	0.261E+00	0.149E-04	0.922E-03	0.937E-03
29	4290	0.175E+00	0.148E-04	0.944E-03	0.959E-03
30	4595	0.156E+00	0.221E-04	0.922E-03	0.944E-03
31	5760	0.678E-01	0.500E-04	0.889E-03	0.939E-03
32	6050	*	0.661E-04	0.844E-03	0.910E-03
33	9960	0.114E-01	0.509E-03	0.386E-03	0.895E-03
34	11762	0.132E-01	0.526E-03	0.379E-03	0.905E-03
35	13202	0.128E-01	0.565E-03	0.370E-03	0.935E-03
36	20380	0.104E-01	0.554E-03	0.331E-03	0.885E-03
37	23310	0.978E-02	0.450E-03	0.250E-03	0.700E-03
38	33370	0.852E-01	0.593E-03	0.281E-03	0.874E-03
39	64900	*	0.676E-03	0.181E-03	0.857E-03

(42)

PROBE NR.	ZEIT MIN.	(N2H5+) M/L	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	(TC+7)+(TC+4) M/L
1	8	0.105E+00	0.843E-03	0.274E-06	0.843E-03
2	13	0.105E+00	0.798E-03	0.153E-06	0.798E-03
3	23	0.105E+00	0.821E-03	0.564E-06	0.822E-03
4	40	*	0.837E-03	0.107E-05	0.838E-03
5	70	0.106E+00	0.809E-03	0.303E-05	0.812E-03
6	87	*	0.770E-03	0.411E-04	0.811E-03
7	112	0.105E+00	0.787E-03	0.110E-04	0.798E-03
8	126	*	0.787E-03	0.743E-05	0.794E-03
9	177	0.100E+00	0.854E-03	0.145E-04	0.868E-03
10	202	*	0.832E-03	0.195E-04	0.851E-03
11	240	*	0.798E-03	0.300E-04	0.828E-03
12	245	0.107E+00	0.793E-03	0.360E-04	0.829E-03
13	282	0.110E+00	0.715E-03	0.467E-04	0.762E-03
14	283	*	0.770E-03	0.465E-04	0.816E-03
15	320	0.830E-01	0.798E-03	0.687E-04	0.867E-03
16	327	0.103E+00	0.754E-03	0.700E-04	0.824E-03
17	377	0.103E+00	0.693E-03	0.108E-03	0.801E-03
18	425	0.103E+00	0.715E-03	0.142E-03	0.857E-03
19	479	0.100E+00	0.632E-03	0.198E-03	0.830E-03
20	525	0.895E-01	0.582E-03	0.252E-03	0.834E-03
21	567	0.980E-01	0.554E-03	0.308E-03	0.862E-03
22	617	0.932E-01	0.477E-03	0.369E-03	0.846E-03
23	660	0.956E-01	0.416E-03	0.431E-03	0.847E-03
24	1377	0.714E-01	0.347E-04	0.889E-03	0.924E-03
25	1497	0.617E-01	0.444E-04	0.872E-03	0.916E-03
26	1677	0.467E-01	0.446E-04	0.872E-03	0.917E-03
27	2792	0.390E-02	0.393E-03	0.526E-03	0.919E-03
28	3132	0.337E-02	0.536E-03	0.330E-03	0.866E-03
29	4290	0.195E-02	0.732E-03	0.172E-03	0.904E-03
30	4595	0.194E-02	0.782E-03	0.163E-03	0.945E-03
31	5760	0.183E-02	0.610E-03	0.156E-03	0.766E-03
32	6050	*	0.676E-03	0.151E-03	0.827E-03
33	9960	0.151E-02	0.743E-03	0.146E-03	0.889E-03
34	11762	0.140E-02	0.754E-03	0.141E-03	0.895E-03
35	13202	0.143E-02	0.778E-03	0.137E-03	0.913E-03
36	20380	0.125E-02	0.743E-03	0.131E-03	0.874E-03
37	23310	0.109E-02	0.754E-03	0.118E-03	0.872E-03
38	33370	0.895E-03	0.815E-03	0.107E-03	0.922E-03
39	64900	*	0.671E-03	0.720E-04	0.743E-03

(43)

PROBE NR.	ZEIT MIN.	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	(TC+7)+(TC+4) M/L
1	5	0.865E-03	0.202E-06	0.865E-03
2	10	0.848E-03	0.445E-06	0.848E-03
3	20	0.859E-03	0.516E-06	0.860E-03
4	30	0.854E-03	0.357E-06	0.854E-03
5	40	0.837E-03	0.353E-06	0.837E-03
6	50	0.793E-03	0.641E-06	0.794E-03
7	65	0.837E-03	0.589E-06	0.838E-03
8	80	0.837E-03	0.589E-06	0.838E-03
9	100	0.932E-03	0.118E-05	0.933E-03
10	130	0.787E-03	0.198E-05	0.789E-03
11	160	0.659E-03	0.128E-05	0.660E-03
12	200	0.926E-03	0.437E-05	0.930E-03
13	270	0.793E-03	0.889E-05	0.802E-03
14	320	0.621E-03	0.192E-04	0.640E-03
15	380	0.671E-03	0.285E-04	0.699E-03
16	1791	0.737E-03	0.256E-04	0.763E-03

zu 3.3.7.

Tabelle 44: Die TcO_4^- -Reduktion in der Lösung:

$$[\text{TcO}_4^-]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M/L}, [\text{HNO}_3]_0 = 3,0 \text{ M/L}, [\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 2,2 \text{ M/L}.$$

ZEIT (MIN)	(N ₂ H ₅ ⁺) M/L	(TC)O M/L	(TC)W M/L	DTC	(TC+7) M/L	(TC+4) M/L	(TC)O+(TC)W M/L
5.	1.69	0.101E-01	0.801E-04	0.126E+03	0.102E-01	0.126E-04	0.102E-01
12.	*	0.966E-02	0.107E-03	0.906E+02	0.972E-02	0.422E-04	0.977E-02
15.	*	0.926E-02	0.128E-03	0.721E+02	0.932E-02	0.667E-04	0.939E-02
23.	2.21	0.899E-02	0.181E-03	0.496E+02	0.905E-02	0.121E-03	0.918E-02
27.	*	0.944E-02	0.224E-03	0.421E+02	0.950E-02	0.161E-03	0.966E-02
40.	2.13	0.856E-02	0.640E-03	0.134E+02	0.862E-02	0.583E-03	0.920E-02
45.	*	0.707E-02	0.764E-03	0.925E+01	0.712E-02	0.717E-03	0.783E-02
55.	*	0.613E-02	0.126E-02	0.485E+01	0.617E-02	0.122E-02	0.739E-02
65.	2.13	0.670E-02	0.258E-02	0.260E+01	0.674E-02	0.253E-02	0.927E-02
75.	*	0.585E-02	0.385E-02	0.152E+01	0.589E-02	0.382E-02	0.971E-02
83.	2.17	0.441E-02	0.472E-02	0.933E+00	0.443E-02	0.469E-02	0.913E-02
93.	*	0.363E-02	0.576E-02	0.631E+00	0.366E-02	0.573E-02	0.939E-02
105.	1.96	0.219E-02	0.677E-02	0.324E+00	0.221E-02	0.675E-02	0.896E-02
120.	2.01	0.135E-02	0.729E-02	0.185E+00	0.136E-02	0.728E-02	0.864E-02
135.	1.77	0.770E-03	0.825E-02	0.934E-01	0.775E-03	0.824E-02	0.902E-02
200.	1.77	0.761E-04	0.874E-02	0.870E-02	0.766E-04	0.874E-02	0.882E-02
213.	*	0.491E-04	0.888E-02	0.553E-02	0.494E-04	0.888E-02	0.893E-02
245.	1.93	0.619E-04	0.931E-02	0.665E-02	0.623E-04	0.931E-02	0.938E-02
300.	1.61	0.236E-04	0.997E-02	0.237E-02	0.238E-04	0.997E-02	0.999E-02
1355.	1.61	0.164E-04	0.969E-02	0.169E-02	0.165E-04	0.969E-02	0.970E-02
1485.	1.73	0.114E-04	0.955E-02	0.120E-02	0.115E-04	0.955E-02	0.956E-02
2880.	1.73	*	*	*	*	*	*
10080.	0.884	*	*	*	*	*	*
28800.	0.129	0.505E-05	0.109E-01	0.464E-03	0.506E-05	0.109E-01	0.109E-01

zu 3.3.8.

Tabelle 45: Das System $TcO_4^-/TcO^{2+}/HNO_3$ (3,0 M/L)

Probe 1: $[Tc(VII)]_0 : [Tc(IV)]_0 = 1:9$

" 2: " = 1:3

" 3: " = 1:1

ZEIT MIN	(TC+7) M/L	PROBE NR. 1		(TC+7)+(TC+4) M/L
		(TC+4) M/L	TC+4 %	
4	0.109E-03	0.846E-03	88.59	0.954E-03
14	0.914E-04	0.848E-03	90.28	0.940E-03
33	0.993E-04	0.854E-03	89.58	0.953E-03
47	0.953E-04	0.841E-03	89.81	0.936E-03
60	0.961E-04	0.820E-03	89.50	0.916E-03
96	0.850E-04	0.863E-03	91.03	0.948E-03
116	0.898E-04	0.546E-03	85.87	0.636E-03
207	0.906E-04	0.848E-03	90.35	0.939E-03
245	0.890E-04	0.869E-03	90.71	0.958E-03
342	0.930E-04	0.841E-03	90.05	0.934E-03
5790	0.142E-03	0.813E-03	85.17	0.955E-03
20130	0.250E-03	0.741E-03	74.80	0.991E-03
50400	0.314E-03	0.616E-03	66.30	0.930E-03
226000	0.442E-03	0.376E-03	45.93	0.818E-03

ZEIT MIN	(TC+7) M/L	PROBE NR. 2		(TC+7)+(TC+4) M/L
		(TC+4) M/L	TC+4 %	
4	0.248E-03	0.693E-03	73.65	0.941E-03
14	0.235E-03	0.688E-03	74.53	0.924E-03
33	0.236E-03	0.559E-03	70.30	0.795E-03
47	0.235E-03	0.597E-03	71.72	0.832E-03
60	0.257E-03	0.582E-03	69.39	0.839E-03
96	0.209E-03	0.706E-03	77.18	0.915E-03
116	0.211E-03	0.706E-03	76.97	0.917E-03
207	0.226E-03	0.697E-03	75.47	0.923E-03
245	0.227E-03	0.697E-03	75.40	0.924E-03
342	0.211E-03	0.692E-03	76.62	0.903E-03
5790	0.261E-03	0.685E-03	72.40	0.945E-03
20130	0.424E-03	0.599E-03	58.55	0.102E-02
50400	0.426E-03	0.502E-03	54.16	0.928E-03
226000	0.585E-03	0.371E-03	38.81	0.956E-03

ZEIT MIN	(TC+7) M/L	PROBE NR. 3		(TC+7)+(TC+4) M/L
		(TC+4) M/L	TC+4 %	
4	0.505E-03	0.445E-03	46.84	0.950E-03
14	0.466E-03	0.459E-03	49.57	0.925E-03
33	0.493E-03	0.450E-03	47.70	0.943E-03
47	0.521E-03	0.419E-03	44.57	0.941E-03
60	0.512E-03	0.463E-03	47.48	0.974E-03
96	0.462E-03	0.463E-03	50.06	0.924E-03
116	0.466E-03	0.453E-03	49.32	0.919E-03
207	0.451E-03	0.455E-03	50.23	0.906E-03
245	0.460E-03	0.469E-03	50.49	0.929E-03
342	0.443E-03	0.449E-03	50.33	0.892E-03
5790	0.484E-03	0.437E-03	47.41	0.921E-03
20130	0.657E-03	0.386E-03	37.01	0.104E-02
50400	0.668E-03	0.298E-03	30.86	0.966E-03
226000	0.775E-03	0.256E-03	24.81	0.103E-02

zu 3.4.1.

Die H^+ -, $N_2H_5^+$ - und $N_2H_6^{2+}$ -Gleichgewichtskonzentrationen einer HNO_3 -sauren Hydrazin-Lösung wurden wie folgt berechnet:

$$(1) \quad K_1 = \frac{[N_2H_5^+]}{[N_2H_4] \cdot [H^+]} = 8,5 \cdot 10^7$$

$$(2) \quad K_2 = \frac{[N_2H_6^{2+}]}{[N_2H_5^+] \cdot [H^+]} = 8,9 \cdot 10^{-2}$$

Unter der Annahme, daß HNO_3 vollkommen dissoziiert ist, gilt:

$$(3) \quad [NO_3^-] = [H^+] + [N_2H_5^+] + 2 \cdot [N_2H_6^{2+}] = c_0$$

wobei c_0 die HNO_3 -Gesamtkonzentration ist.

$$(4) \quad c_{Hyd} = [N_2H_4] + [N_2H_5^+] + [N_2H_6^{2+}]$$

wobei c_{Hyd} die Hydrazin-Gesamtkonzentration darstellt.

Aus Gleichung (1) ist ersichtlich, daß für stark saure Lösungen gilt: $[N_2H_4] \ll [N_2H_5^+]$. Damit ergibt sich für Gl.(4):

$$c_{Hyd} = [N_2H_5^+] + [N_2H_6^{2+}] \Leftrightarrow [N_2H_5^+] = c_{Hyd} - [N_2H_6^{2+}] \quad (5)$$

$$(3) \quad c_0 = [H^+] + c_{Hyd} + [N_2H_6^{2+}]$$

$$[N_2H_6^{2+}] = c_0 - c_{Hyd} - [H^+] \quad (6)$$

$$(5) \quad [N_2H_5^+] = 2 \cdot c_{Hyd} - c_0 + [H^+] \quad (7)$$

$$(2) \quad K_2 = \frac{c_0 - c_{Hyd} - [H^+]}{[H^+] \cdot (2 \cdot c_{Hyd} - c_0 + [H^+])} \quad \text{daraus ergibt sich:}$$

$$K_2 \cdot [H^+]^2 + (2 \cdot c_{Hyd} \cdot K_2 - K_2 \cdot c_0 + 1) \cdot [H^+] + c_{Hyd} - c_0 = 0 \quad (8)$$

Die Lösung der Gl.(8) ergibt die H^+ -, die Gl.(7) die $N_2H_5^+$ - und die Gl.(6) die $N_2H_6^{2+}$ -Konzentration.

Durch dieses Rechenverfahren wurden die H^+ - und $N_2H_5^+$ -Konzentrationen der Tabelle 7 in Kap.3.4.1. berechnet.

Die Formel (1) in Kap.3.4.1. wurde wie folgt erstellt:

$$\frac{dc}{dt} = k_1' \cdot (c_T - c) + k_2 \cdot c \cdot (c_T - c) \quad (\text{dabei ist } c = [Tc^{+4}])$$

$$\frac{dc}{dt} = (c_T - c) \cdot (k_1' + k_2 \cdot c) = -k_2 \cdot (c - c_T) \cdot (c + k_1'/k_2)$$

mit $b = k_1'/k_2$ ergibt sich:

$$\frac{dc}{dt} = -k_2 \cdot (c - c_T) \cdot (c + b) \quad \text{und damit:}$$

$$\frac{dt}{dc} = \frac{1}{-k_2 \cdot (c - c_T) \cdot (c + b)} = \frac{1}{-k_2 \cdot (c_T + b) \cdot (c - c_T)} - \frac{1}{-k_2 \cdot (c_T + b) \cdot (c + b)}$$

mit $L = -k_2 \cdot (c_T + k_1'/k_2)$ ergibt sich:

$$dt = \frac{dc}{L \cdot (c - c_T)} - \frac{dc}{L \cdot (c + b)} \quad \text{und durch unbestimmte Integration:}$$

$$t = \frac{1}{L} \cdot \ln \frac{|c - c_T|}{|c + b|} - \text{konst.} \Leftrightarrow L \cdot (t + \text{konst.}) = \ln \frac{c_T - c}{c + b} \Leftrightarrow$$

$$\exp[L \cdot (t + \text{konst.})] = \frac{c_T - c}{c + b} \quad \text{mit } E = \exp[L \cdot (t + \text{konst.})]:$$

$$E = \frac{c_T - c}{c + b} \Leftrightarrow \frac{E}{E + 1} = \frac{c_T - c}{c_T + b} \Leftrightarrow c = c_T - (c_T + b) \cdot \frac{E}{E + 1} \Leftrightarrow$$

$$c = \frac{c_T - b \cdot E}{1 + E} \quad (2)$$

Für $t=0$ muß auch $c = [Tc^{+4}] = 0$ sein also:

$$\frac{c_T - b \cdot E}{1 + E} = 0 \Leftrightarrow E = \frac{c_T}{b} \quad (\text{für } t=0)$$

$$\exp[L \cdot (0 + \text{konst.})] = \frac{c_T}{b} \Leftrightarrow L \cdot \text{konst.} = \ln \frac{c_T}{b}$$

Daraus ergibt sich für die Integrationskonstante:

$$\text{konst.} = \frac{1}{-k_2 \cdot (c_T + k_1'/k_2)} \cdot \ln \frac{c_T}{k_1'/k_2}$$

$$\text{konst.} = \frac{1}{L} \cdot \ln \frac{c_T}{b} \quad \text{und für } E \text{ ergibt sich:}$$

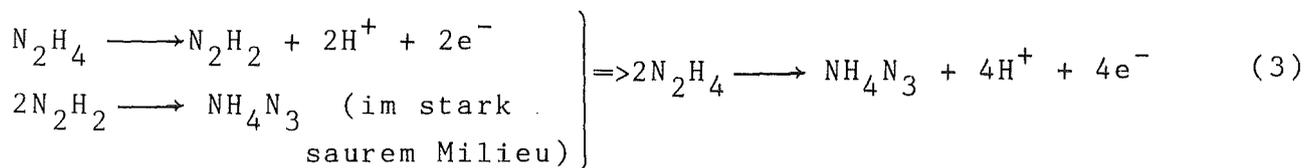
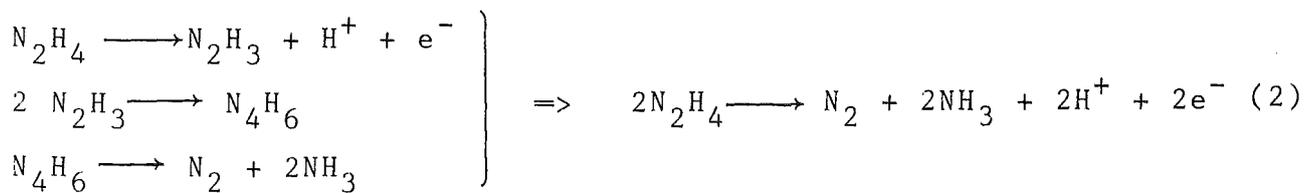
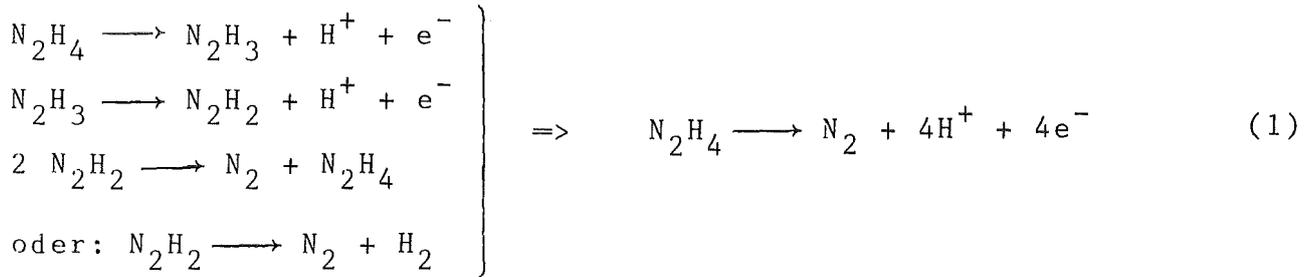
$$E = \exp[L \cdot (t + \text{konst.})] = \exp(L \cdot t + \ln \frac{c_T}{b}) = \frac{c_T}{b} \cdot \exp(L \cdot t)$$

demnach gilt für c :

$$c = \frac{c_T - b \cdot E}{1 + E} = \frac{c_T - c_T \cdot \exp(L \cdot t)}{1 + (c_T/b) \cdot \exp(L \cdot t)} = b \cdot c_T \cdot \frac{1 - \exp(L \cdot t)}{b + c_T \cdot \exp(L \cdot t)}$$

Durch Substitution von b und L in der obigen Gleichung erhält man die Formel (1) aus Kap. 3.4.1.

Das Oxidationsschema des Hydrazins /122/:



E_o (V)

	saure Lösung	alkalische Lösung
(1)	-0,23	-1,16
(2)	-1,74	-2,42
(3)	-0,11	-0,92

zu 4.3.

Stromstärke in den verschiedenen Kammern der B-Batterie (mA)

Kammernummer	nach 8,5 h	nach 30 h
1	25	25
2	25	25
3	25	25
4	25	25
5	75	60
6	65	75
7	55	50
8	65	65
9	50	50
10	50	50
11	50	50
12	50	50
13	0	0
14	40	25
15	10	25
16	10	50
<hr/> Summe:	<hr/> 620	<hr/> 650

Prozeß 1:

Tabelle 46a,b,c: Die Ergebnisse der Analysen der Ausläufe
(organisch und wässrig) der Batterien A(a),
B(b), C(c)

(a)					(c)		
PROZ. DAUER (H)	(HNO ₃)O M/L	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO ₃)A ₂ M/L	(TC)A ₂ G/L M/L DPM	PROZ. DAUER (H)	(HNO ₃)A ₂ M/L	(TC)A ₂ G/L M/L DPM
1	0.17	0.02615 0.264E-03 102357.	0.55	0.13014 0.131E-02 509357.	1	*	*
2	*	0.04990 0.504E-03 195302.	0.55	0.16249 0.164E-02 635999.	2	*	*
3	0.22	0.06046 0.611E-03 236636.	*	0.17644 0.178E-02 690575.	3	*	*
4	0.16	0.06586 0.665E-03 257762.	0.57	0.17860 0.180E-02 699062.	4	*	0.00631 0.637E-04 24680.
5	*	0.06705 0.677E-03 262456.	*	0.17738 0.179E-02 694293.	5	*	0.01646 0.166E-03 64439.
6	0.16	0.06978 0.705E-03 273137.	0.50	0.17726 0.179E-02 693822.	6	0.036	0.02049 0.207E-03 80180.
7	0.16	0.06992 0.706E-03 273666.	0.51	0.18261 0.184E-02 714739.	7	*	0.01912 0.193E-03 74840.
8	*	0.06758 0.683E-03 264512.	*	0.18417 0.186E-02 720869.	8	*	0.01948 0.197E-03 76241.
9	0.15	0.06707 0.677E-03 262518.	0.51	0.18819 0.190E-02 736576.	9	*	0.02125 0.215E-03 83166.
10	*	0.07001 0.707E-03 274011.	*	0.17907 0.181E-02 700891.	10	*	0.01938 0.196E-03 75838.
					11	0.038	0.02190 0.221E-03 85700.

(b)

PROZ. (HNO3)O DAUER (H)	(TC)O M/L G/L M/L DPM	(HNO3)A2 M/L	(N2H5+) M/L	(TC)A2 G/L M/L DPM	(HNO3)A-13 M/L	(N2H5+)-13 M/L	(TC)A2-13 G/L M/L DPM
1	0.072 0.00201 0.203E-04 7849.	0.48	0.619E-01	*	0.46	*	0.00158 0.160E-04 6188.
2	* 0.00177 0.178E-04 6913.	0.49	0.714E-01	0.00910 0.919E-04 35604.	0.41	0.102E+00	0.00860 0.869E-04 33665.
3	* 0.01299 0.131E-03 50835.	*	*	0.03436 0.347E-03 134492.	*	*	*
4	0.032 0.02380 0.240E-03 93149.	0.56	0.714E-01	0.04226 0.427E-03 165392.	*	*	0.05858 0.592E-03 229298.
5	* 0.03107 0.314E-03 121607.	*	*	0.08835 0.892E-03 345801.	*	*	*
6	0.040 0.03094 0.313E-03 121111.	0.61	0.622E-01	0.08774 0.886E-03 343425.	0.50	0.913E-01	0.08346 0.843E-03 326685.
7	0.040 0.03161 0.319E-03 123720.	0.63	0.596E-01	0.12221 0.123E-02 478319.	0.54	0.941E-01	0.07839 0.792E-03 306826.
8	* 0.02578 0.260E-03 100916.	*	*	0.13915 0.141E-02 544659.	*	*	0.08272 0.836E-03 323785.
9	0.046 0.02940 0.297E-03 115063.	0.64	0.592E-01	0.13993 0.140E-02 543768.	0.53	0.992E-01	0.07638 0.771E-03 298943.
10	* 0.03235 0.327E-03 126623.	*	*	0.14022 0.142E-02 548810.	*	*	0.06902 0.697E-03 270168.

Tabelle 47a,b:

Die Ergebnisse der Analysen der Lösungen in den einzelnen Absetzkammern (Profil-Messungen) nach 11h Betriebszeit der Batterien A(a) und B(b).

(a)

KAMMER NUMMER	(HNO3)O M/L	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO3)A2 M/L	(TC)A2 G/L M/L DPM
1	*	*	0.42	0.23111 0.233E-02 904531.
3	*	0.02745 0.277E-03 107443.	0.60	0.28070 0.284E-02 1098689.
5	*	0.06004 0.606E-03 234988.	0.68	0.31336 0.317E-02 1226514.
7	*	0.06752 0.682E-03 264264.	0.71	0.35215 0.356E-02 1378324.
9	*	0.09540 0.964E-03 373397.	0.73	0.39620 0.400E-02 1550739.
11	*	0.09985 0.101E-02 390838.	0.73	0.16391 0.166E-02 641535.
13	*	0.09640 0.974E-03 377320.	0.15	0.09996 0.101E-02 391236.
16	0.15	0.09905 0.100E-02 387689.	*	*

(b)

KAMMER NUMMER	(HNO ₃)O M/L	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO ₃)A ₂ M/L	(TC)A ₂ G/L M/L DPM	(N ₂ H ₅) M/L
1	0.118	0.00403 0.407E-04 15790.	0.65	0.13783 0.139E-02 539456.	0.212E-01
2	*	0.00825 0.834E-04 32305.	0.69	0.14050 0.142E-02 549940.	0.323E-01
3	*	0.01493 0.151E-03 58452.	0.69	0.14329 0.145E-02 560829.	0.362E-01
4	*	0.04300 0.434E-03 168299.	0.70	0.15652 0.158E-02 612619.	0.269E-01
5	*	0.08731 0.882E-03 341736.	0.69	0.17810 0.180E-02 697103.	0.356E-01
6	*	0.08714 0.880E-03 341055.	0.72	0.16329 0.165E-02 639118.	0.506E-01
7	*	0.06703 0.677E-03 262357.	0.69	0.14745 0.149E-02 577137.	0.583E-01
8	*	0.06312 0.638E-03 247058.	0.68	0.14232 0.144E-02 557038.	0.585E-01
9	*	0.06059 0.612E-03 237134.	0.68	0.13386 0.135E-02 523925.	0.607E-01
10	*	0.05492 0.555E-03 214952.	0.64	0.10356 0.105E-02 405349.	0.670E-01
11	*	0.05191 0.524E-03 203184.	0.62	0.10726 0.108E-02 419826.	0.731E-01
12	*	0.04854 0.490E-03 189994.	0.57	0.08525 0.861E-03 333661.	0.691E-01
13	0.110	0.04891 0.494E-03 191420.	0.53	0.07905 0.798E-03 309407.	0.271E-01
14	*	0.04317 0.436E-03 168989.	0.45	0.06829 0.690E-03 267289.	0.865E-01
15	*	0.04534 0.458E-03 177470.	0.39	0.05926 0.599E-03 231952.	0.904E-01
16	0.064	0.04276 0.432E-03 167372.	0.37	0.05668 0.573E-03 221848.	0.100E+00

Prozeß 2:

Tabelle 48a,b,c: Die Ergebnisse der Analysen der Auslaufströme (organisch und wässrig) der Batterien A(a), B(b), C(c)

(a)

PROZ. DAUER (H)	(HNO3)O M/L	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO3)A2 M/L	(TC)A2 G/L M/L DPM	(U)O G/L M/L	(U)A2 G/L M/L
1	*	0.03072 0.310E-03 188946.	*	0.33406 0.337E-02 2054515.	*	*
2.66	0.05	0.02667 0.269E-03 164047.	3.06	0.35246 0.356E-02 2167653.	88.40 0.371E+00	26.10 0.110E+00
3	*	0.02251 0.227E-03 138424.	*	0.21478 0.217E-02 1320901.	85.50 0.359E+00	*
4	*	0.02300 0.232E-03 141456.	1.67	0.18802 0.190E-02 1156339.	87.00 0.366E+00	2.01 0.845E-02
5	0.05	0.02697 0.272E-03 165896.	*	0.20465 0.207E-02 1258599.	*	*
6	*	0.02650 0.268E-03 162980.	1.97	0.20868 0.211E-02 1283438.	91.90 0.386E+00	2.70 0.113E-01
7	*	0.03016 0.305E-03 185477.	*	0.18063 0.182E-02 1110872.	44.90 0.189E+00	*
8	*	0.03285 0.332E-03 202011.	1.66	0.13456 0.136E-02 827579.	61.20 0.257E+00	1.16 0.487E-02

(b)

PROZ. DAUER (H)	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO3)A2 M/L	(N2H5+) M/L	(TC)A2 G/L M/L DPM	(HNO3)A-13 M/L	(TC)A2-13 G/L M/L DPM	(N2H5+)-13 M/L	(U)O G/L M/L	(U)A2 G/L M/L
1	0.01420 0.143E-03 87318.	*	*	0.06603 0.667E-03 406096.	*	0.02475 0.250E-03 152195.	*	*	*
2.66	0.01266 0.128E-03 77857.	*	0.623E-01	0.04851 0.490E-03 298345.	*	*	*	*	*
3	*	*	*	0.13620 0.138E-02 837633.	*	*	*	*	*
4	*	0.62	0.313E-01	0.14742 0.149E-02 906630.	0.11	0.00069 0.701E-05 4267.	0.935E-01	67.60 0.284E+00	1.83 0.769E-02
5	*	*	*	0.12846 0.130E-02 790031.	*	*	*	*	*
6	*	0.46	0.367E-01	0.12140 0.123E-02 746629.	0.13	0.00190 0.192E-04 11708.	0.940E-01	68.50 0.288E+00	4.32 0.182E-01
7	*	*	*	0.11322 0.114E-02 696303.	*	*	*	*	*
8	*	0.65	0.313E-01	0.10811 0.109E-02 664876.	*	0.00271 0.274E-04 16695.	0.887E-01	76.50 0.321E+00	12.50 0.525E-01

PROZ. DAUER (H)	(HNO ₃)A ₂ M/L	(TC)A ₂ G/L M/L DPM	(U)A ₂ G/L M/L
1	*	0.00948 0.958E-04 58323.	*
2	*	0.00737 0.745E-04 45334.	*
3	*	0.00373 0.377E-04 22934.	26.50 0.111E+00
4	*	0.00132 0.133E-04 8088.	*
5	0.017	*	39.10 0.164E+00
7	*	*	57.60 0.242E+00

(c)

Wegen technischer Probleme (zu großer AF-Durchfluß) mußte der Prozeß nach ca. 2,6 h unterbrochen und wieder gestartet werden.

Tabelle 49a,b: Die Ergebnisse der Analysen der Lösungen in den einzelnen Absetzkammern (Profil-Messungen) nach 7 h Betriebszeit der Batterien A(a) und B(b)

(a)

KAMMER NUMMER	(HNO ₃)O M/L	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO ₃)A ₂ M/L	(TC)A ₂ G/L M/L DPM	(U)O G/L M/L	(U)A ₂ G/L M/L
1	*	*	1.83	0.17688 0.179E-02 1087836.	*	0.64 0.269E-02
3	0.656	0.05634 0.569E-03 346510.	2.07	0.19520 0.197E-02 1200503.	4.39 0.184E-01	1.64 0.689E-02
5	0.528	0.07590 0.767E-03 466778.	3.05	0.27362 0.276E-02 1682806.	34.40 0.145E+00	1.62 0.681E-02
7	0.193	0.05242 0.530E-03 322401.	3.05	0.38520 0.389E-02 2367262.	106.00 0.445E+00	50.50 0.212E+00
9	0.130	0.04912 0.496E-03 302124.	2.96	0.44121 0.446E-02 2713474.	116.00 0.487E+00	171.00 0.718E+00
11	*	*	1.02	0.11236 0.113E-02 691052.	*	66.60 0.280E+00
13	*	*	0.81	0.07495 0.757E-03 460963.	*	71.40 0.300E+00
16	0.046	0.02840 0.287E-03 174682.	*	*	85.30 0.358E+00	*

(b)

KAMMER NUMMER	(HNO3)O M/L	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO3)A2 M/L	(TC)A2 G/L M/L DPM	(N2H5+) M/L	(U)O G/L M/L	(U)A2 G/L M/L
1	0.064	0.00108 0.109E-04 6639.	0.38	0.11571 0.117E-02 711624.	0.906E-03	14.60 0.613E-01	11.80 0.496E-01
2	0.051	0.00172 0.174E-04 10600.	0.40	0.12805 0.129E-02 787539.	0.113E-02	31.50 0.132E+00	23.20 0.973E-01
3	0.044	0.00151 0.152E-04 9261.	0.41	0.13171 0.133E-02 810060.	0.544E-03	53.40 0.224E+00	26.20 0.110E+00
4	0.045	0.01473 0.149E-03 90607.	0.41	0.13744 0.139E-02 845259.	0.207E-03	60.00 0.252E+00	39.80 0.125E+00
5	0.034	0.01195 0.121E-03 73487.	0.42	0.14204 0.143E-02 873542.	0.610E-04	85.50 0.359E+00	33.40 0.140E+00
6	0.029	0.01220 0.123E-03 75059.	*	*	*	90.70 0.381E+00	*
7	0.027	0.01109 0.112E-03 68232.	*	*	*	90.00 0.378E+00	*
8	0.025	0.01050 0.106E-03 64586.	*	*	*	91.90 0.386E+00	*
9	0.024	0.01062 0.107E-03 65290.	0.27	0.09159 0.925E-03 563300.	0.221E-01	92.20 0.397E+00	78.20 0.328E-00
10	0.023	0.01129 0.114E-03 69461.	0.24	0.05925 0.598E-03 364376.	0.174E-01	91.80 0.386E+00	81.10 0.341E+00
11	0.024	0.01207 0.122E-03 74235.	0.24	0.09750 0.985E-03 599609.	0.345E-01	92.20 0.387E+00	74.50 0.313E+00
12	0.024	0.01227 0.124E-03 75466.	*	*	*	91.90 0.386E+00	*
13	0.021	0.01312 0.133E-03 80701.	0.27	0.15787 0.159E-02 970944.	0.227E-02	91.40 0.384E+00	77.40 0.325E+00
14	0.024	0.01265 0.128E-03 77792.	*	*	*	92.20 0.387E+00	*
15	0.210	0.01487 0.150E-03 91464.	0.21	0.05754 0.581E-03 353889.	0.443E-01	92.20 0.387E+00	75.50 0.317E+00
16	0.024	0.01506 0.152E-03 92594.	0.15	0.02564 0.259E-03 157709.	0.701E-01	93.30 0.392E+00	75.50 0.317E+00

Prozeß 3:

Tabelle 50a,b,c: Die Ergebnisse der Analysen der Auslaufströme (organisch und wässrig) der Batterien A(a), B(b), C(c)

(a)

PROZ. DAUER (H)	(HNO ₃)O M/L	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO ₃)A ₂ M/L	(TC)A ₂ G/L M/L DPM	(U)O G/L M/L	(U)A ₂ G/L M/L	(PU)O G/L M/L	(PU)A ₂ MG/L M/L
1	0.045	0.02089 0.211E-03 140219.	1.43	0.15799 0.160E-02 1060302.	86.20 0.362E+00	0.27 0.113E-02	*	9.19 0.385E-04
2	*	0.02551 0.258E-03 171189.	*	0.18274 0.185E-02 1226416.	88.40 0.371E+00	*	0.58 0.243E-02	*
3	0.060	0.02982 0.301E-03 200119.	2.03	0.27283 0.276E-02 1830986.	85.50 0.359E+00	0.24 0.101E-02	0.48 0.201E-02	8.88 0.372E-04
4	*	0.03567 0.360E-03 239387.	2.16	0.19961 0.202E-02 1339619.	83.40 0.350E+00	0.48 0.202E-02	0.83 0.347E-02	7.64 0.320E-04
5	*	0.03676 0.371E-03 246711.	*	0.39111 0.395E-02 2624810.	*	*	*	*
6	0.036	0.03702 0.374E-03 248421.	2.28	0.35423 0.358E-02 2377284.	88.00 0.370E+00	0.48 0.202E-02	0.72 0.301E-02	9.92 0.415E-04
7	*	0.03606 0.364E-03 242013.	*	0.32590 0.329E-02 2187176.	81.90 0.344E+00	*	1.20 0.502E-02	*
8	*	*	2.08	0.28715 0.290E-02 1927123.	*	*	*	*
9	*	0.04119 0.416E-03 276409.	2.22	0.31449 0.318E-02 2110616.	82.60 0.347E+00	0.24 0.101E-02	0.90 0.377E-02	*
10	*	*	*	0.30468 0.308E-02 2044760.	*	0.12 0.504E-03	*	*
11	*	0.03024 0.305E-03 202966.	*	*	80.70 0.339E+00	*	0.86 0.360E-02	*

Bis auf zwei Stauungen in der B-Batterie gegen Prozeßmitte, ist dieser Prozeß ohne Zwischenfälle verlaufen.

PROZ. DAUER (H)	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO3)A2 M/L	(N2H5+) M/L	(TC)A2 G/L M/L DPM	(HNO3)A-13 M/L	(TC)A2-13 G/L M/L DPM	(N2H5+)-13 M/L	(U)O G/L M/L	(U)A2 G/L M/L	(PU)O MG/L M/L	(PU)A2 G/L M/L
2	0.00086 0.872E-05 5792.	*	*	0.13297 0.134E-02 892371.	*	*	*	*	*	*	*
3	*	0.24	0.158E-03	0.15296 0.155E-02 1026551.	0.11	0.00122 0.123E-04 8201.	0.964E-01	68.00 0.286E+00	3.18 0.134E-01	0.22 0.921E-06	1.64 0.686E-05
4	*	0.40	0.206E-01	0.15606 0.158E-02 1047329.	0.09	0.00234 0.237E-04 15734.	0.956E-01	*	6.35 0.267E-01	*	2.17 0.908E-05
5	0.00187 0.189E-04 12544.	*	*	0.10612 0.107E-02 712198.	*	0.00286 0.289E-04 19207.	*	*	*	*	*
6	0.00289 0.292E-04 19406.	0.40	0.322E-01	0.10446 0.106E-02 701044.	0.11	0.00417 0.421E-04 27975.	0.956E-01	57.00 0.239E+00	7.82 0.329E-01	0.16 0.669E-06	2.77 0.116E-04
7	0.00668 0.675E-04 44846.	0.45	0.207E-01	0.06858 0.693E-03 460226.	0.16	0.06006 0.607E-03 403070.	0.781E-01	*	*	*	*
8	0.00510 0.515E-04 34247.	0.46	*	0.12119 0.122E-02 813313.	0.12	0.00744 0.751E-04 49898.	0.938E-01	67.00 0.282E+00	11.60 0.487E-01	*	2.89 0.121E-04
9	*	0.44	0.111E-01	0.14477 0.146E-02 971563.	0.11	0.01278 0.129E-03 85781.	0.878E-01	69.90 0.294E+00	9.96 0.418E-01	0.37 0.155E-05	3.58 0.150E-04
10	*	0.41	0.162E-01	0.20346 0.206E-02 1365440.	0.10	0.00136 0.137E-04 9099.	0.927E-01	67.20 0.282E+00	6.93 0.291E-01	0.20 0.837E-06	4.92 0.206E-04

(b)

(c)

PROZ. DAUER (H)	(HNO3)A2 M/L	(TC)A2 G/L M/L DPM	(U)A2 G/L M/L	(PU)A2 MG/L M/L
2	*	0.00127 0.128E-04 8527.	49.70 0.209E+00	*
3	0.009	0.00105 0.106E-04 7025.	50.90 0.214E+00	*
4	*	0.01436 0.145E-03 96389.	17.30 0.727E-01	*
5	*	0.00204 0.206E-04 13711.	*	*
6	*	0.00231 0.233E-04 15493.	50.40 0.212E+00	4.24 0.177E-04
7	*	0.00448 0.453E-04 30096.	*	*
8	*	0.00508 0.514E-04 34125.	54.20 0.228E+00	4.57 0.191E-04
9	*	0.00477 0.482E-04 31997.	53.00 0.223E+00	6.03 0.252E-04
10	*	*	50.50 0.212E+00	5.62 0.235E-04

Tabelle 51a,b: Die Ergebnisse der Analysen der Lösungen in den einzelnen Absetzkammern (Profil-Messungen) nach 12 h Betriebszeit der Batterien A(a) und B(b)
(a)

KAMMER NUMMER	(HNO3)O M/L	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO3)A2 M/L	(TC)A2 G/L M/L DPM	(U)O G/L M/L	(U)A2 G/L M/L	(PU)O G/L M/L	(PU)A2 G/L M/L
1	*	*	2.33	0.32324 0.327E-02 2169344.	*	0.07 0.294E-03	*	0.0056 0.234E-04
3	*	0.09282 0.938E-03 622945.	3.27	0.40217 0.406E-02 2699007.	2.86 0.120E-01	0.14 0.588E-03	0.05 0.223E-03	0.0147 0.615E-04
5	*	0.11557 0.117E-02 775635.	3.70	0.46184 0.467E-02 3099455.	9.58 0.403E-01	0.50 0.210E-02	0.16 0.662E-03	0.0213 0.891E-04
7	*	0.11108 0.112E-02 745483.	3.43	0.49697 0.502E-02 3335212.	35.20 0.148E+00	18.60 0.782E-01	0.49 0.205E-02	0.320 0.134E-02
9	*	*	2.50	0.34199 0.345E-02 2295170.	*	30.20 0.127E+00	0.65 0.272E-02	0.620 0.259E-02
11	*	0.05937 0.600E-03 398421.	2.56	0.18411 0.186E-02 1235565.	88.20 0.371E+00	33.70 0.142E+00	1.16 0.485E-02	1.070 0.448E-02
13	*	0.04951 0.500E-03 332272.	*	*	93.20 0.392E+00	48.20 0.203E+00	1.17 0.490E-02	1.870 0.782E-02
16	0.044	0.02948 0.298E-03 197875.	*	*	80.80 0.339E+00	*	0.79 0.331E-02	*

(b)

KAMMER NUMMER	(HNO3)O M/L	(TC)O G/L M/L DPM	(HNO3)A2 M/L	(TC)A2 G/L M/L DPM	(N2H5+) M/L	(U)O G/L M/L	(U)A2 G/L M/L	(PU)O MG/L M/L	(PU)A2 G/L M/L
1	*	*	0.38	0.16887 0.171E-02 1133300.	0.213E-01	10.60 0.445E-01	4.14 0.174E-01	35.50 0.149E-03	8.01 0.335E-01
2	*	*	0.38	0.16550 0.167E-02 1110704.	0.246E-01	29.80 0.125E+00	4.05 0.170E-01	28.50 0.119E-03	11.00 0.460E-01
3	*	*	0.36	0.16245 0.164E-02 1090223.	0.255E-01	47.00 0.197E+00	3.76 0.158E-01	23.50 0.983E-04	22.00 0.921E-01
4	*	0.00256 0.259E-04 17201.	0.35	0.16095 0.163E-02 1080180.	0.250E-01	60.60 0.255E+00	3.78 0.159E-01	64.40 0.269E-03	32.60 0.136E+00
5	0.039	0.02439 0.246E-03 163665.	0.35	0.14210 0.144E-02 953686.	0.274E-01	78.80 0.331E+00	3.65 0.153E-01	441.40 0.185E-02	37.90 0.159E+00
6	*	0.00505 0.510E-04 33890.	*	0.06464 0.653E-03 433838.	*	77.00 0.324E+00	*	58.90 0.246E-03	*
7	0.018	0.00397 0.401E-04 26645.	0.17	0.03541 0.358E-03 237621.	0.588E-01	77.30 0.325E+00	64.60 0.271E+00	52.40 0.219E-03	0.5100 0.213E-02
8	*	0.00154 0.156E-04 10356.	0.17	0.01812 0.183E-03 121573.	0.705E-01	78.10 0.328E+00	66.00 0.277E+00	11.00 0.460E-04	0.2140 0.895E-03
9	*	0.00121 0.123E-04 8140.	0.10	0.00493 0.498E-04 33086.	0.815E-01	78.70 0.331E+00	68.90 0.289E+00	7.46 0.312E-04	0.0528 0.221E-03
10	*	0.00073 0.737E-05 4894.	0.11	0.00373 0.376E-04 25004.	0.797E-01	79.70 0.335E+00	69.60 0.292E+00	6.55 0.274E-04	0.0379 0.159E-03
11	*	0.00071 0.714E-05 4746.	0.09	0.00141 0.142E-04 9461.	0.834E-01	79.90 0.336E+00	68.80 0.289E+00	8.74 0.366E-04	0.0134 0.561E-04
12	*	0.00066 0.665E-05 4415.	0.10	0.00079 0.767E-05 5095.	0.827E-01	78.90 0.332E+00	68.20 0.287E+00	3.44 0.144E-04	0.0058 0.243E-04
13	*	*	0.10	*	0.907E-01	79.80 0.335E+00	68.70 0.289E+00	1.11 0.464E-05	0.0049 0.205E-04
14	*	0.00073 0.737E-05 4897.	0.10	*	0.885E-01	77.60 0.326E+00	65.80 0.276E+00	1.79 0.749E-05	0.0130 0.544E-04
15	*	*	0.09	*	0.864E-01	74.10 0.311E+00	61.80 0.260E+00	1.99 0.833E-05	0.0034 0.142E-04
16	0.009	0.00063 0.633E-05 4207.	0.11	*	0.815E-01	65.50 0.275E+00	47.10 0.198E+00	1.87 0.782E-05	0.0061 0.255E-04

zu 4.3.1.

Im folgenden bedeutet:

F_x : Durchfluß Strom x (ml/h)

A_x : Tc-96 spezifische Aktivität im Strom x (dpm/ml)

$[Me]_x$: Konzentration des Metalls (Me) im Strom x
(mg/ml = g/L)

Alle Aktivitätsmessungen sind auf den Zeitpunkt des Beginns des Experiments bezogen.

Prozeß 1:

Element	Fluß- strom:	A			B		C
		AF	AW	AP	BP	BU	CP
	F (ml/h)	251,5	401,2	645,0	155,4	764,4	1080
Tc	A (dpm/ml)	1864198	713379	269570	544000	136352	81570
	$F \cdot A$ (dpm/h)	$2,862 \cdot 10^8$	$2,862 \cdot 10^8$	$1,739 \cdot 10^8$	$8,454 \cdot 10^7$	$1,042 \cdot 10^8$	$8,810 \cdot 10^7$
	Tc %		61,0		18,0		18,8
	Summe						

Prozeß 2:

Element	Fluß- strom:	A			B		C
		AF	AW	AP	BP	BU	CP
		F (ml/h)	250,0	398,0	646,2	151,3	766,6
Tc	Λ (dpm/ml)	2687950	1120192	181290	704550	92600	- *3
	$F \cdot A$ (dpm/h)	*1 $6,72 \cdot 10^8$ ($5,63 \cdot 10^8$)	$4,459 \cdot 10^8$	$1,172 \cdot 10^8$	$1,066 \cdot 10^8$	$7,099 \cdot 10^7$	-
	Tc %		79,2		8,3	12,5	(12,5)
	Summe						
U	[U] (mg/ml)	0,223	0,64	85,3	11,8	93,3	- *3
	$F \cdot [U]$ (g/h)	55,75	0,255	55,12	1,78	71,5	-
	U %		0,46		2,4 *4	96,5 *4	(96,5)
	Summe						

*1: Dieser Wert liegt zu hoch (15%) und führt zu einer negativen Bilanz in der Batterie A, was unmöglich ist. Deswegen wurde die in den Prozeß eingeflossene Aktivität über die Summe von $F_{AW} \cdot A_{AW} + F_{AP} \cdot A_{AP}$ ($5,630 \cdot 10^8$) berechnet.

*2: Die Summe $F_{BP} \cdot A_{BP} + F_{BU} \cdot A_{BU}$ ($= 1,776 \cdot 10^8$ dpm/h) stimmt mit dem Wert $F_{AP} \cdot A_{AP}$ nicht überein. Der Grund dafür mag die größere Feed-Menge, die anfänglich dem Prozeß zugeleitet wurde, sein. In diesem Fall wurde die Tc-Verteilung zwischen BP und BU berechnet. 40% des Technetiums, welches in die B-Batterie gelangt, geht in BU und 60% in BP über. Daraus läßt sich berechnen, daß 8,3% des in den Prozeß eingeflossenen Technetiums in BU und nachfolgend in CP gelangen, 12,5% gelangen in's BP.

*3: Es liegen keine Messungen gegen Prozeßende vor.

*4: Die Auswertung erfolgte wie beim Technetium.

Prozeß 3:

Element	A			B		C	
	Fluß- strom:	AF	AW	AP	BP	BU	CP
	F (ml/h)	227,0	376,8	642,4	145,9	764,2	1066,4
Tc	A (dpm/ml)	3826000	2108000	225800	$1,157 \cdot 10^6$	4566	32000^{*3}
	F·A (dpm/h)	$8,687 \cdot 10^8$ ($9,394 \cdot 10^8$)	$7,944 \cdot 10^8$	$1,450 \cdot 10^8$	$1,687 \cdot 10^8$ ^{*2}	$3,490 \cdot 10^6$ ^{*2}	$3,41 \cdot 10^7$
	Tc %	^{*1}	84,6		15,1	0,31	(0,31)
	Summe						
U	[U] (mg/ml)	245	0,07	81,4	7,01	67,5	50,5
	F·[U] (g/h)	55,6	$2,64 \cdot 10^{-2}$	52,99	1,023	51,58	53,9
	U %		$4,74 \cdot 10^{-2}$		1,84		96,94
	Summe	98,83					
Pu	[Pu] (mg/ml)	2,74	$7,76 \cdot 10^{-3}$	0,85	5,50	$2 \cdot 10^{-3}$	$5,41 \cdot 10^{-3}$
	F·[Pu] (g/h)	0,622 ^{*4}	$2,92 \cdot 10^{-3}$	0,546 ^{*4}	0,805 ^{*4}	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$5,76 \cdot 10^{-3}$ ^{*4}
	Pu %		0,5	99,3			
	Summe						

*1: Der Wert $F_{AF} \cdot A_{AF}$ ($=8,687 \cdot 10^8$ dpm/h) liegt zu niedrig. Die Auswertung erfolgte wie beim Prozeß II.

*2: Die Summe $F_{BP} \cdot A_{BP} + F_{BU} \cdot A_{BU}$ ($1,725 \cdot 10^8$) liegt ca. 18% höher als der $F_{AP} \cdot A_{AP}$ -Wert. Deswegen wurde wie bei Prozeß II ausgewertet.

*3: Diese Messung erfolgte ca. 3 h vor Prozeßende. Deswegen war die Tc-Konzentration noch zu hoch.

*4: Hier tritt dieselbe Unregelmäßigkeit auf wie beim Technetium, deswegen wurde die Auswertung wie die vom Technetium vorgenommen.

Gesamtbilanz

Die gesamte Bilanz (alle drei Prozesse zusammen) wurde am Ende des Experiments durchgeführt. Sie wurde aufgrund der Analysen der Lösungen in den Auffangtanks durchgeführt. Als eingesetzte Menge wurde die gesamte verwendete Menge jedes Elements benutzt (d.h. Analyse der Feed-Lösungen nach ihrer Bildung, bevor der Feed dem AF-Tank zugesetzt wurde).

Es muß betont werden, daß die HNO_3 -Konzentration im ersten Prozeß 0,7 M/L statt 3,0 M/L betrug. Das führt zu kleineren Technetium-Konzentrationen in AW. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 52: Gesamtbilanz aller drei Prozesse

	Tc		U		Pu		
	abs.Menge (dpm)	% *1	abs.Menge (g)	% *1	abs.Menge (g)	% *1	
I	$6,812 \cdot 10^9$	-	0	-	0	-	eingesetzte Mengen
II	$9,763 \cdot 10^9$		753		0		
III	$1,534 \cdot 10^9$		756		8,79		
Summe	$3,191 \cdot 10^9$		1491		8,79		
AW	$1,933 \cdot 10^{10}$	77,5	9,926	0,77	0,290	4,19	gefundene Men- gen bei Prozeß- ende
BP	$4,574 \cdot 10^9$	18,3	18,849	1,48	5,798	83,8	
CP	$1,046 \cdot 10^9$	4,19	1248	97,7	0,843	12,01	
Summe	$2,495 \cdot 10^{10}$		1277		6,922		
Bilanz	-28%		-17%		-27%		

*1: Die Bilanz ist negativ, weil am Ende der Prozesse noch eine kleine Menge Feed-Lösung im AF-Tank übriggeblieben ist. Deswegen wurden die Prozentualanteile auf die Summe der Konzentrationen in den Auffangbehältern berechnet.