

KfK 4642
Dezember 1989

Zum chemischen Verhalten des Technetiums bei der Behandlung des hochradioaktiven Abfalls

J. Vida
Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Heiße Chemie

KfK 4642

**Zum chemischen Verhalten des Technetiums bei der
Behandlung des hochradioaktiven Abfalls***

Jochen Vida

*von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich

- mit dem Verhalten des Technetiums bei der Verglasung des hochradioaktiven Abfalls,
- mit dem Auflösungsverhalten des im Hinblick auf die Endlagerung relevanten Technetiumdioxids,
- mit der Auslaugung von technetiumhaltigen Gläsern.

Das Einbau- bzw. Freisetzungsverhalten von Technetium beim Erschmelzen von technetiumhaltigen Glasfritten wurde im Labormaßstab untersucht. In der Anfangsphase der Wärmebehandlung, während der die Fritte erweicht und zur Schmelze zusammenfließt, kommt es sowohl unter oxidierenden wie unter reduzierenden Bedingungen zu einer intensiven Verflüchtigung des Technetiums. Der in der Schmelze verbleibende Bruchteil des in der Fritte vorgelegten Technetiums hängt von der chemischen Form des der Fritte zugemischten Technetiums ab, von der Viskosität des Glases, von der Schmelztemperatur sowie vom Technetium-Gehalt der Fritte. Nach der Ausbildung einer homogenen Glasschmelze wird der weitere Technetium-Austrag durch die bei der Wärmebehandlung herrschenden Redoxbedingungen kontrolliert. Der chemische Zustand des in der Glasstruktur inkorporierten Technetiums wurde mit Hilfe der Röntgen-Mikrosonde und mittels Elektronenspinresonanz untersucht.

Die Untersuchung des Auflösungsverhaltens von Technetiumdioxid in verschiedenen wäßrigen Medien zeigte, daß sich unter aeroben Bedingungen kein Löslichkeitsgleichgewicht einstellt. In den Lösungen konnte lediglich siebenwertiges Technetium als Pertechnetat nachgewiesen werden. Geschwindigkeitsbestimmend für die Auflösung des TcO_2 ist die Oxidation von vierwertigem zu siebenwertigem Technetium an der Oberfläche des Oxids. Die Auflösungsgeschwindigkeit hängt von der Oberflächenbeschaffenheit und diese wiederum von der thermischen Vorbehandlung des Oxids ab.

An technetiumhaltigen Gläsern wurden statische Auslaugexperimente durchgeführt. Im Falle eines oxidierend erschmolzenen Borosilikatglases, das siebenwertiges Technetium enthielt, konnte eine diffusionskontrollierte Freisetzung des Technetiums ermittelt werden, während die Auslaugung einer reduzierend erschmolzenen Glaskeramik, die metallisches und niederwertiges Technetium enthielt, eine mit anwachsender Gelschicht parallel verlaufende Retention des Technetiums zeigte.

ON THE CHEMICAL BEHAVIOUR OF TECHNETIUM DURING TREATMENT OF HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTE

ABSTRACT

This work deals with

- the behaviour of technetium during the vitrification of high-level radioactive waste,
- the dissolution behaviour of technetiumdioxide which is an important compound with regard to the geological disposal of high-level radioactive waste
- the leaching behaviour of glasses containing technetium.

Incorporation and volatilization of technetium in the course of melting glass frits containing technetium was studied on a laboratory scale. Before forming a glass melt, the frit grains soften and conglomerate at the beginning of the thermal treatment. A strong volatilization of technetium occurs in this stage of the process under reducing as well as under oxidizing conditions. The technetium fraction remaining in the melt depends on the initial technetium compound which has been added to the frit, on the amount of the technetium compound, on the viscosity of the glass, and on the melting temperature. After a homogeneous glass melt has formed, further technetium volatilization is governed by the redox conditions of the thermal treatment. The chemical state of the incorporated technetium was studied by means of X-ray microanalysis and EPR spectroscopy.

The investigation of the dissolution behaviour of technetiumdioxide in different aqueous systems has shown that under aerobic conditions TcO_2 dissolves without a solubility equilibrium being established. Only heptavalent technetium in the form of pertechnetate was detected in the solutions. Under aerobic conditions, the dissolution rate of TcO_2 is controlled by the oxidation potential of tetravalent to heptavalent technetium at the surface of the oxide. The dissolution rate depends on the surface properties and thus on the thermal pretreatment of the utilized oxide.

Static leach experiments were performed on glasses containing technetium. In case of a borosilicate glass which contained heptavalent technetium, technetium was released by a diffusion controlled mechanism. Leaching a glass ceramic containing metallic technetium and technetium in oxidation states lower than $7+$, a retention of technetium was observed after some time which was probably caused by a gel layer growing on the surface of the specimen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. EINLEITUNG	1
2. ALLGEMEINES ZUM ELEMENT TECHNETIUM	4
3. CHEMIE DES TECHNETIUMS	7
3.1 Verbindungen des Technetiums mit Sauerstoff und ihre chemischen Eigenschaften	7
3.2 Verhalten des Technetiums in wäßrigen Lösungen	9
4. VERGLASUNG VON HAW	12
4.1 Glasmatrixes zur Verfestigung von HAW	12
4.2 Kurze Beschreibung der wichtigen großtechnischen Verfahren	13
5. KENNTNISSTAND ZUM VERHALTEN DES TECHNETIUMS BEIM EINBAU IN EINE GLASMATRIX	16
6. EINSCHLUSS VON TECHNETIUM IN GLAS	19
6.1 Experimentelles	19
6.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken	19
6.1.2 Verwendete Technetium-Isotope und ihre Bestimmung	19
6.1.2.1 Tc-99	21
6.1.2.2 Anwendung von Tc-96 als Tracer	21
6.1.3 Verwendete Gläser	22
6.1.4 Darstellung der Alkali-Perotechnetate	24
6.1.5 Darstellung von TcO ₂	25
6.1.6 Dotierung der Fritten mit Technetium	25
6.1.7 Erschmelzen der Fritten	26
6.1.8 Die Verwendung von Graphit-Tiegeln	27
6.1.9 Bestimmung des Technetium-Gehaltes im Glas	29
6.1.9.1 Bestimmung mittels LSC-Messung von Tc-99	29
6.1.9.2 Bestimmung durch Markierung mit Tc-96	30
6.2 Ergebnisse und Diskussion	31
6.2.1 Thermische Untersuchung der Alkali-Perotechnetate	31
6.2.2 Modell einer Technetium-Verflüchtigung unter den gewählten experimentellen Bedingungen	34
6.2.3 Erschmelzen von technetiumhaltigem Glas unter reduzierenden Bedingungen	36
6.2.3.1 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-anteils von der chemischen Form des der Fritte zugesetzten Technetiums	36
6.2.3.2 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils von der Schmelzzeit	41
6.2.3.3 Technetium-Einbau in Glas bei Gegenwart von pulverförmigem metallischen Silizium	44

	Seite
6.2.4 Erschmelzen von technetiumhaltigem Glas in oxidierender Atmosphäre	46
6.2.4.1 Das Technetium-Gleichgewicht zwischen Schmelze und Gasphase	46
6.2.4.2 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils von der chemischen Form des der Fritte zugesetzten Technetiums	52
6.2.4.3 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils vom Frittenmaterial	53
6.2.4.4 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils von der Temperatur	56
6.2.4.5 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils vom Technetiumgehalt der vorgelegten Fritte	58
6.2.5 Spezifizierung des Technetiums im Glas	59
6.2.5.1 Untersuchungen mit der Röntgen-Mikrosonde	60
6.2.5.2 Untersuchungen mit ESR	64
6.2.5.3 Vergleichende Betrachtung der Untersuchungen mit der Röntgen-Mikrosonde und der ESR	70
6.3 Zusammenfassung	70
7. AUFLÖSUNG VON KRISTALLINEM TcO₂ SOWIE AUSLAUGUNG VON TECHNITIUMHALTIGEM GLAS IN WÄSSRIGEN MEDIEN UNTER AEROBEN BEDINGUNGEN	74
7.1 Experimentelles	74
7.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken	74
7.1.2 Spezifizierung des Technetiums	75
7.2 Ergebnisse und Diskussion	76
7.2.1 Abhängigkeit der TcO ₂ -Löslichkeit in H ₂ O von der Ausheiztemperatur und der TcO ₂ -Einwaage	76
7.2.2 Wechselwirkung von kristallinem TcO ₂ mit verschiedenen wäßrigen Medien	79
7.2.2.1 Wechselwirkung mit H ₂ O	79
7.2.2.2 Wechselwirkung mit HNO ₃	80
7.2.2.3 Wechselwirkung mit HCl	81
7.2.2.4 Wechselwirkung mit NaOH und Na ₂ CO ₃	83
7.2.3 Auslaugung von technetiumhaltigem Glas (MCC-1 Test)	83
7.3 Zusammenfassung	88
8. LITERATURVERZEICHNIS	90
9. ANHANG	95

1. EINLEITUNG

Die Gewinnung von Kernenergie ist unvermeidbar mit der Produktion großer Mengen an Radioaktivität verbunden. Über 99% dieser in den abgebrannten Brennelementen enthaltenen Radioaktivität ist in der bei der Wiederaufarbeitung anfallenden Spaltproduktlösung konzentriert, die in der ersten extraktiven Reinigungsstufe von den wiederzugewinnenden Spaltstoffen Uran und Plutonium abgetrennt wird. Wegen der Langlebigkeit und Gefährlichkeit der vielen darin enthaltenen Radionuklide muß dieser flüssige HAW-Abfall (High Active Waste) in eine stabile Verwehrform gebracht und sicher endgelagert werden.

Die von den meisten Ländern bevorzugte Lösung sieht vor, die nach Einengung und Denitrierung der salpetersauren HAW-Lösung erhaltenen HAW-Oxide in speziell entwickelte Gläser derart einzubauen, daß die radioaktiven Nuklide chemische Bestandteile des Glases werden. Diese wärmeentwickelnden Glasprodukte sollen dann im tiefen geologischen Untergrund endgelagert werden, der tektonisch stabil und möglichst frei von wasserführenden Schichten zu sein hat, da migrierendes Grundwasser das wirksamste Transportmedium für Radionuklide ist. In der Bundesrepublik ist dafür ein Salzstock bei Gorleben/Niedersachsen vorgesehen.

Eines der Spaltprodukte ist das in der Natur nicht vorkommende Technetium. Bei der Konditionierung des hochradioaktiven Abfalls ist ihm in zweifacher Hinsicht Aufmerksamkeit zu schenken:

Zum einen stellt Technetium für die Technologen ein Problem dar, da es sich bei den hohen Temperaturen der Verglasungsverfahren leicht verflüchtigt und daher zusammen mit dem ebenfalls stark flüchtigen Ruthen durch Kondensation und Verstopfung in den kühlen Teilen des Abgassystems der Glasschmelzer zu Prozeßstörungen führen kann.

Zum anderen nimmt es unter den vielen im verglasten hochradioaktiven Abfall vorkommenden Radionukliden aufgrund seiner langen Halbwertszeit von $2,1 \times 10^5$ Jahren und den relativ großen Mengen, die bei der Kernspaltung gebildet werden, eine Sonderstellung ein. Technetium hat, wie Abb. 1.1 zeigt, nach 1000 Jahren Abklingzeit den Hauptanteil an der radioaktiven Toxizität der verglasten Spaltprodukte.

In der Bundesrepublik wird seit einigen Jahren im Rahmen eines unterstellten Störfallszenarios die Möglichkeit betrachtet, daß Radionuklide infolge eines

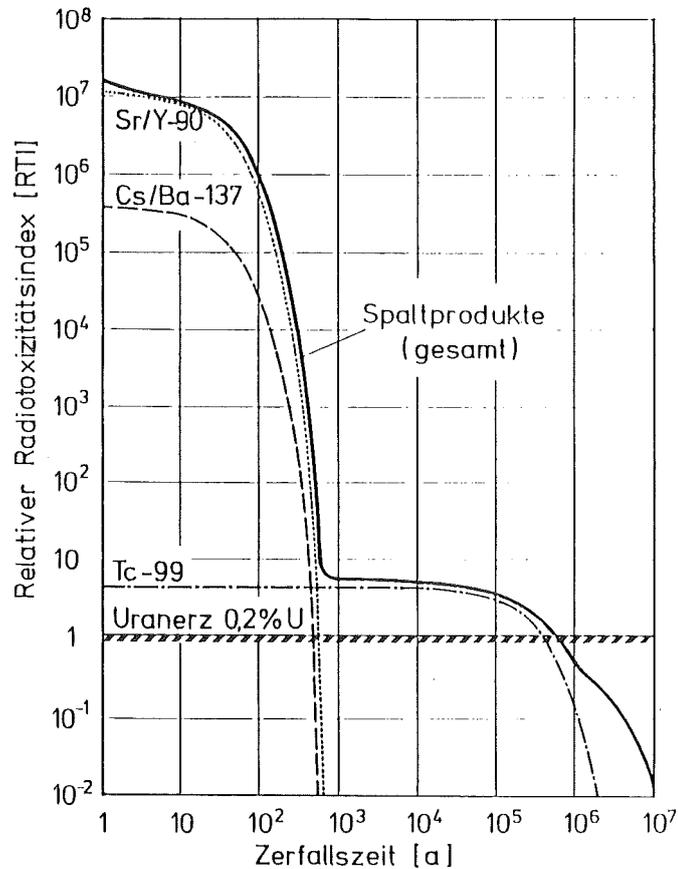


Abb. 1.1 Vergleich der Radiotoxizität von einigen Spaltprodukten in verglastem hochradioaktivem Abfall aus Leichtwasserreaktoren mit Natururan auf der Basis des relativen Radiotoxizitätsindex (RTI) /1/

Wassereintrich in dem noch unverschlossenen Endlager durch die sich bildende Salzsole aus dem Abfallgebände nach Korrosion der Behälter ausgelaugt werden und durch geochemische Prozesse über den Grundwasserpfad in die Biosphäre gelangen können. Da an silikatischem Gestein nur Kationen stark sorbiert werden, Technetium aber in seiner stabilsten Wertigkeitsstufe in wässriger Lösung als Pertechetat-Anion vorliegt, müßte bei diesem Prozeß mit einer sehr geringen Sorption von Technetium gerechnet werden. Technetium würde folglich unverzögert mit der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers durch die

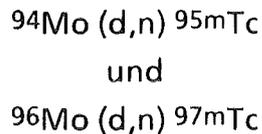
geologischen Formationen wandern und könnte bei Eintritt in die Biosphäre zu einer Gefahr für den Menschen werden.

Bei vielen Experimenten, bei denen die im HAW vorkommenden Radionuklide durch ihre nichtradioaktiven Isotope simuliert werden, hat man Technetium, von dem es keine inaktiven Isotope gibt, durch Mangan, Molybdän oder bestenfalls Rhenium ersetzt. Dies ist jedoch aufgrund der speziellen Chemie des Technetiums nicht immer gerechtfertigt.

In der vorliegenden Arbeit sollen deshalb das chemische Verhalten des Technetiums beim Verglasungsprozeß und die Auflösungskinetik von schwerlöslichen, für die Endlagerung relevanten Technetiumverbindungen untersucht werden.

2. ALLGEMEINES ZUM ELEMENT TECHNETIUM

Technetium wurde 1937 als erstes künstliches Element von Perrier und Segrè hergestellt und aufgrund der Kernreaktionen



identifiziert /2-5/.

Mehrfach wurde versucht, primordiales Technetium in der Erdkruste nachzuweisen. Weil seine Nachbarelemente im Periodensystem, Molybdän und Ruthen, stabile Isotope mit den Massenzahlen $A = 94$ bis $A = 102$ aufweisen, ist nach der Mattauschen Isobarenregel /6/ die Existenz eines stabilen Technetiumisotops in diesem Massenbereich ausgeschlossen. Da die Halbwertszeit des langlebigsten Technetium-Isotops, Tc-98, $4,2 \times 10^6$ Jahre beträgt, ist bei einem Alter der Erde von $4,5 \times 10^9$ Jahren sein primordiales Vorkommen ausgeschlossen. Trotzdem enthalten Uranminerale geringe Mengen Tc-99. Es entsteht bei der Spontanspaltung von U-238 und durch neutroneninduzierte Spaltung von U-235.

Der Nachweis des Technetiums in den Spektren verschiedener Sterne war für die Kosmologie von außerordentlicher Bedeutung. Da das Technetium über keine stabilen Isotope verfügt, gleichzeitig aber genügend langlebige Kerne für den Aufbau nachweisbarer stationärer Konzentrationen besitzt, war damit erstmalig die kontinuierliche Synthese schwerer Elemente in der Sternmaterie erwiesen /7/.

Von den langlebigen Nukliden des Technetiums ist lediglich Tc-99 in wägbaren Mengen erhältlich, das in Kernreaktoren mit hohen Spaltausbeuten gebildet wird (Tabelle 2.1).

Leichtwasserreaktoren mit einer Leistung von $1200 \text{ MW}_{\text{el}}$ produzieren täglich etwa 95 g Tc-99. Bei der Wiederaufarbeitung läßt es sich durch Ionenaustausch- und Lösungsmittel-extraktionsverfahren aus alten Spaltproduktlösungen isolieren /9,10/.

Tabelle 2.1 Bildung von Tc-99 bei der Kernspaltung /8/

Spaltbares Isotop	Neutronenenergie	Spaltausbeute für Tc-99 in %
Th-232	>0,1 MeV (schnelle Neutronen)	2,7
Th-232	8 MeV	3,1
U-233	0,025 eV (thermische Neutronen)	4,8
U-235	0,025 eV (thermische Neutronen)	6,06
U-235	14 MeV	5,17
U-238	>0,1 MeV (schnelle Neutronen)	6,3
Pu-239	0,025 eV (thermische Neutronen)	5,9
Pu-239	>0,1 MeV (schnelle Neutronen)	5,9

In der Technik gibt es für Tc-99 potentielle Anwendungsmöglichkeiten als Korrosionsinhibitor, als Material für Supraleiter (Sprungtemperatur 7,46 K) und für Hydrierungskatalysatoren /11/. Die USA-Navy verwendet Technetium als Legierungszusatz in den seeseitigen Kühlwasserkanälen ihrer nukleargeführten U-Boote, wodurch die an dieser Stelle problematische Algenbildung unterbunden wird /12/.

Eine dominierende Rolle spielt in der nuklearmedizinischen Diagnostik das Nuklid Tc-99m. Es entsteht durch den β -Zerfall von Mo-99 und geht mit 6,0 h Halbwertszeit in den Grundzustand Tc-99 über, wobei γ -Quanten von 140 keV emittiert werden. Die relativ niedrige γ -Energie ermöglicht ausgezeichnete szintigraphische Abbildungen bei geringer Strahlenbelastung der Patienten /13/.

Tc-99 geht mit einer Halbwertszeit von $2,1 \times 10^5$ a unter β -Emission in den stabilen Ru-99-Kern über. Die maximale β -Energie beträgt 290 keV. Der β -Zerfall erfolgt ohne γ -Emission. Die spezifische Aktivität beträgt $6,30 \times 10^8$ Bq/g (= 17,08 mCi/g). Tc-99 gehört, wie auch die anderen Tc-Isotope, zu den Nukliden mittlerer Radioaktivität /14/.

Experimentelle Arbeiten mit Tc-99-Lösungen kleiner Konzentration können ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen in einem gut belüfteten Abzug durchgeführt werden. Die weiche β -Strahlung wird durch die Wandungen

üblicher Laborgefäße vollständig absorbiert. Experimente mit Tc-Verbindungen, die einen hohen Dampfdruck haben (Tc_2O_7 , $HTcO_4$), sowie Versuche mit größeren Mengen Tc-99 oder mit Präparaten in fester Form müssen wegen der Gefahr einer Kontamination mit radioaktivem Material in einer Handschuhbox durchgeführt werden.

3. CHEMIE DES TECHNETIUMS

Im folgenden werden einige der für das Thema der Arbeit wichtigen Eigenschaften von Technetium erörtert.

Technetium hat gemäß seiner Stellung in der siebten Nebengruppe des Periodensystems die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}] 4d^5 5s^2$, was Wertigkeitsstufen von -1 bis +7 ermöglicht. Aufgrund der Lanthanidenkontraktion zeigt es in seinem chemischen Verhalten mehr Analogie zum Rhenium als zu seinem leichteren Homologen Mangan.

Die stabilste Wertigkeitsstufe ist $\text{Tc}(+7)$ gefolgt von $\text{Tc}(+4)$. Verbindungen der Oxidationsstufe $< +4$ werden rasch zum vier- und weiter zum siebenwertigen Zustand oxidiert, während $\text{Tc}(+5)$ und $\text{Tc}(+6)$ häufig zu $\text{Tc}(+4)$ und $\text{Tc}(+7)$ disproportionieren. Ein ausführlicher Überblick über die Chemie des Technetiums findet sich in /15/.

3.1 Verbindungen des Technetiums mit Sauerstoff und ihre thermischen Eigenschaften

Von den Oxiden des Technetiums konnten bisher nur die der sieben- und der vierwertigen Oxidationsstufe eindeutig nachgewiesen werden.

Das hellgelb kristallisierende Tc_2O_7 entsteht durch Verbrennen von pulverförmigem Technetium-Metall. Im Gegensatz zu Re_2O_7 bildet es ein Molekülgitter /16/. Es schmilzt bei $118,4^\circ\text{C}$, siedet bei $310,6^\circ\text{C}$ /23/, ist stark hygroskopisch und bildet bei Kontakt mit Wasser die starke Pertechnetiumsäure HTcO_4 . Sowohl Tc_2O_7 als auch HTcO_4 sind leicht flüchtig. Abb. 3.1 zeigt die Dampfdruckkurven der beiden Verbindungen.

Von den thermischen Eigenschaften der Pertechnetate ist wenig bekannt; i.a. gelten sie als stabil. Einige Literaturangaben sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

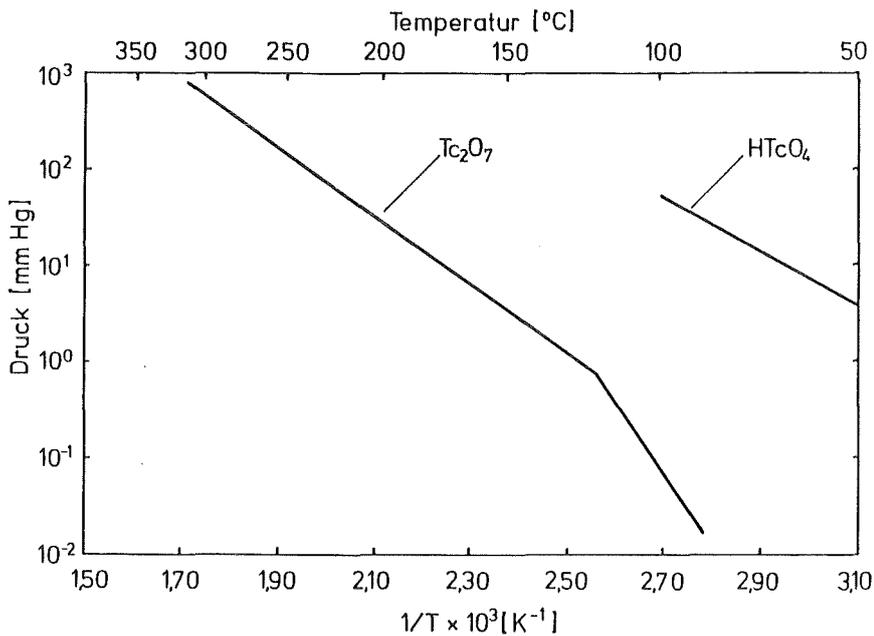


Abbildung 3.1 Dampfdruck von Tc_2O_7 sowie von $HTcO_4$ (gesättigte wässrige Lösung) nach /17/

Tabelle 3.1 Thermische Eigenschaften von Pertechnetaten

$LiTcO_4$:	schmilzt zwischen 365-385°C ohne Zersetzung	/18/
	schmilzt zwischen 400-430°C	/19/
$KTcO_4$:	$M_p = 540^\circ C$; siedet kongruent bei 1000°C	/20/
NH_4TcO_4 :	in oxidierender Atmosphäre Zersetzung oberhalb von 100°C	/21/
$Ca(TcO_4)_2$:	stabil bis 650°C; bei höheren Temperaturen Schmelzen und Zersetzung	/22/
$Sr(TcO_4)_2$:	stabil bis 680°C	/22/
$Ba(TcO_4)_2$:	stabil bis 700°C	/22/

Technetiumdioxid, TcO_2 , entsteht als braunschwarzes, amorphes Hydrat bei der Hydrolyse von $Tc(+4)$ -Verbindungen und bei der Reduktion von TcO_4^- -Lösungen durch chemische oder elektrolytische Methoden. Durch HNO_3 oder H_2O_2 wird es zu TcO_4^- oxidiert. TcO_2 -Hydrat hat amphoteren Charakter und löst sich sowohl in Säuren, als auch in konz. Alkalilauge.

Wasserfreies TcO_2 entsteht bei 700 bis 800°C in inerter Atmosphäre durch die thermische Zersetzung von NH_4TcO_4 /23/. Es kristallisiert in der verzerrten Rutilstruktur des MoO_2 /23,24/. TcO_2 beginnt bei 900°C zu sublimieren und zersetzt sich oberhalb von 1100°C /25/. Nach Schwochau /15/ erfolgt ab 1100°C Disproportionierung zu Tc und Tc_2O_7 .

3.2 Verhalten in wäßriger Lösung

Das chemische Verhalten von Technetium in wäßriger Lösung hängt im wesentlichen von seiner Oxidationsstufe ab. Am anschaulichsten lassen sich Redoxverhalten und Stabilität der einzelnen Spezies an einem Eh-pH-Diagramm zeigen.

Das Eh-pH-Diagramm in Abb. 3.2 setzt die Abwesenheit von Komplexbildnern voraus. Es wurde erstellt /26/ auf der Grundlage von experimentell bestimmten Standardpotentialen /27/ und Hydrolysekonstanten /28/.

Wie Abb. 3.2 zeigt und wie durch zahlreiche Experimente bestätigt, ist das Pertechnetat-Ion in oxidierendem wäßrigem Medium über die ganze pH-Skala die stabile chemische Form des Elementes. Seine Konzentration wird in diesem Fall durch die Löslichkeit des jeweiligen Pertechnetats vorgegeben. Die Löslichkeiten einiger Pertechnetate sind in Tabelle 3.2 wiedergegeben.

Tabelle 3.2 Löslichkeit einiger Pertechnetate

Salz	Löslichkeit	Ref.
$NaTcO_4$	11,299 mol/l	/29/
$KTcO_4$	0,1057 mol/l	/30/
$RbTcO_4$	0,0470 mol/l	/31/
$CsTcO_4$	0,0163 mol/l	/31/

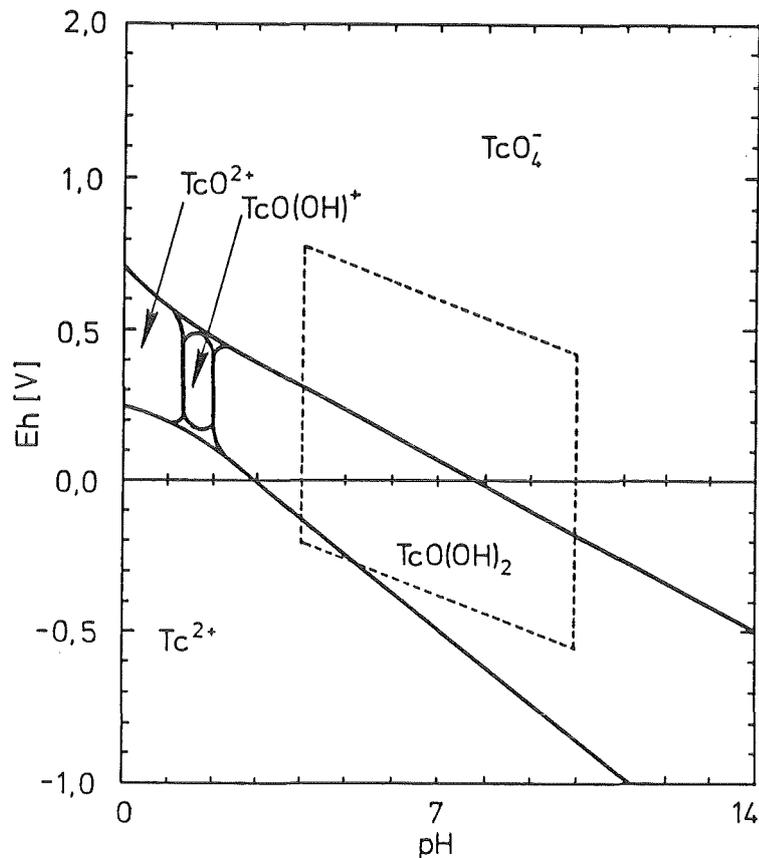


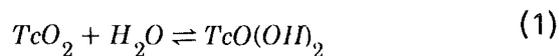
Abbildung 3.2 Eh-pH-Diagramm für Technetium nach /26/. Die ausgezogenen Linien markieren ein Konzentrationsverhältnis von 50:50 der jeweils beteiligten Spezies. Die von der gestrichelten Linie umschlossene Fläche entspricht den Eh-pH-Bedingungen von natürlichen Wässern.

$Tc(+4)$ ist bei reduzierenden Eh-Werten beständig. Als die am wenigsten hydrolysierte Form von $Tc(+4)$ ist das Technetyl-Ion TcO_2^+ bekannt. Es hydrolysiert zweistufig zu dem amorphen TcO_2 -Hydrat $TcO(OH)_2(s)$, das bei $pH \geq 2$ ausfällt (siehe Tabelle 3.3). Die Löslichkeit von $TcO(OH)_2(s)$ wird durch sein Löslichkeitsprodukt vorgegeben, von dem allerdings nur geschätzte Werte bekannt sind (Tabelle 3.3).

Nilsson et al. /39/ formulieren die Hydrolyse des amorphen Technetiumdioxids durch die Reaktionsgleichung

Tabelle 3.3 Tc(+4)-Gleichgewichte in nichtkomplexierender, wäßriger Lösung

>Reaktion	Gleichgewichtskonstante	Methode	Ref.
(1) $TcO_2^+ + H_2O \rightleftharpoons TcO(OH)^+ + H^+$	$K_{h1} = (4,3 \pm 0,4) \times 10^{-2}$ mol/l	Elektrophorese	/28/
(2) $TcO(OH)^+ \rightleftharpoons TcO(OH)_2 + H^+$	$K_{h2} = (3,7 \pm 0,4) \times 10^{-3}$ mol/l $K_{h2} = 0,1$ mol/l $K_{h2} = (9,3 \pm 2) \times 10^{-3}$ mol/l	Elektrophorese Extraktion Spektrophotom.	/28/ /34/ /35/
(3) $2TcO(OH)_2 \rightleftharpoons (TcO(OH)_2)_2$	$K_D = (3,14 \pm 0,28) \times 10^{-6}$ mol/l	Spektrophotom.	/35/
(4) $TcO(OH)_2(s) \rightleftharpoons TcO(OH)_2(1)$	$\Delta G = 34,12$ kJ/mol	gerechnet	/33/
(5) $TcO(OH)_2(s) \rightleftharpoons TcO_2^+ + 2OH^-$	$\log K_s = -33,45 \pm 1$ $\log K_s \approx -31$ $\log K_s = -28,9$	geschätzt geschätzt ?	/36/ /37/ /33/



und errechnen über die Hydratationsenergie dieser Reaktion sowie über den K_D -Wert für Reaktion (3) der Tabelle 3.3 die Löslichkeit der Hydrolyseprodukte $[Tc(+4)]_{hydrol.}$ im neutralen pH-Bereich als Summe der Konzentrationen des Monomeren $TcO(OH)_2$ und des Dimeren $(TcO(OH)_2)_2$ zu:

$$[Tc(+4)]_{hydrol.} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol/l} + 4,9 \times 10^{-6} \text{ mol/l} = 6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Nicht berücksichtigt ist bei diesen Überlegungen die Bildung von Kolloiden, die - je nach Konzentration - schon ab $pH = 0,5$ einsetzen kann /38/. Die Dimerisierungsreaktion (3) in Tabelle 3.3 wurde bei Tc-Konzentrationen $< 7 \times 10^{-6}$ mol/l und bei $pH = 1,3$ bis $pH = 1,6$ beobachtet.

4. VERGLASUNG VON HAW

4.1 Glasmatrices zur Verfestigung von HAW

Die Oxide vieler Elemente lassen sich in weiten Konzentrationsbereichen in eine Glasstruktur einbauen oder werden vom Glas umhüllt, so auch die Oxide der Spaltprodukte, der Aktiniden und anderer Abfallkomponenten, aus denen der HAW besteht (Tabelle 4.1). 10 bis 25 Gew. % HAW-Oxide lassen sich dabei homogen im Glas lösen.

Tabelle 4.1 Zusammensetzung von HAW aus Leichtwasserreaktor-Brennstoff /39/ (Ausgangsdaten: Anfangsanreicherung 3,5% U-235, Abbrand 36 000 MWd/t, Kühlzeit 7 Jahre

Element	g Metall/ t Brenn- stoff	Massen- anteil in % im HAW	Element	g Metall/ t Brenn- stoff	Massen- anteil in % im HAW

Spaltpro- dukte					
Nd	4488	13,04	Sn	56,5	0,16
Zr	4057	11,79	Pm-147	18,7	0,05
Mo	3776	10,97	Sb	12,6	0,04
Ce	2701	7,85	Tb,Dy, Ho,Er	3,4	0,01
Cs	2561	7,44	Rest	0,5	0,01
Ru	2360	6,86	Summe Spaltpro- dukte	31410	91,29
Ba	1887	5,48	Aktinoide U ⁺)	1906	5,54
Pd	1580	4,59	Np-237	524	1,43
La-139	1380	4,01	Am	511	1,48
Pr-141	1300	3,78	Pu ⁺)	37,0	0,11
Sm	969	2,82	Cm	23,1	0,07
Tc-99	911	2,65	Rest	0,005	
Sr	878	2,55	Summe Ak- tinoide	3001	8,72
Te	624	1,81	Summe Aktinoide und Spaltpro- dukte	34411	100,0
Y	504	1,47			
Rh	409	1,19			
Rb	371	1,08			
Eu	191	0,56			
Gd	155	0,45			
Cd	97,8	0,28			
Ag	64,3	0,19			
Se	56,4	0,16			

⁺) bei der Wiederaufarbeitung im HAW zurückbleibende Bestandteile von 0,2% Uran und 0,4% Plutonium

Die Zusammensetzung der Glasfritten ist bei vorgegebener Abfallzusammensetzung ein Kompromiß aus der Forderung nach hoher Produktstabilität und günstigen Herstellungsbedingungen. Kriterien für die Produktstabilität sind z.B. Aufnahmefähigkeit für HAW-Bestandteile, mechanische Festigkeit und vor allem Auslaugresistenz; Kriterien für die Herstellungsbedingungen sind Schmelztemperatur, Viskosität und elektrische Leitfähigkeit der Schmelze. Ausführlich diskutiert werden diese Parameter und deren Einfluß auf die Zusammensetzung der Glasfritten von Ross /40/.

Den vielfältigen Anforderungen am besten gerecht werden Borosilikatgläser, die daher in allen bisher in Betrieb gegangenen großindustriellen Verglasungsanlagen für radioaktive Abfälle Anwendung finden.

Ausgehend von der Überlegung, daß Gläser thermodynamisch instabil sind und bei höheren Temperaturen durch spontane Kristallisation entglasen können, wurde die Eignung von Glaskeramiken als Verfestigungsmatrix für HAW untersucht /41/. Glaskeramik ist ein Verbundmaterial aus Glas und eingebetteten Kristallphasen, welches aus speziellem Glasfrittenmaterial erschmolzen und anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen wird. Die Kristallphasen sind auslaugresistente Wirtsgitter wie Perowskit, Celsian, Diopsid oder Eukryptit, in die die Spaltprodukte eingebaut werden. Die gemessenen Auslaugraten der Glaskeramiken sind ähnlich wie die der Borosilikatgläser /42/. Der technische Aufwand bei ihrer Herstellung ist allerdings beträchtlich höher.

4.2 Kurze Beschreibung der wichtigen großtechnischen Verglasungsanlagen

Grundsätzlich findet man bei allen Verfahren zur Verglasung der hochradioaktiven, salpetersauren Abfall-Lösung die folgenden Prozeßschritte:

- Zerstörung der freien Salpetersäure in der Abfall-Lösung (Denitrierung)
- Überführung der Nitrate in Oxide bei Temperaturen zwischen 300 und 700°C (Kalzinierung)
- Glasbildung durch Schmelzen des Kalzinats mit zugegebenen Glasbildnern (Fritte) bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200°C

Man unterscheidet Pot-Verfahren, bei denen alle genannten Schritte in einem Behälter, dem späteren Endlagerbehälter, ablaufen und Verfahren, bei denen

das Glas in einer getrennten Schmelzstufe hergestellt und periodisch in den Endlagerbehälter abgelassen wird, wo es erstarrt.

Die industrielle Verglasung von HAW wird in Westeuropa zur Zeit nach zwei verschiedenen Verfahren durchgeführt:

Beim französischen AWM-Verfahren^{+) , seit 1978 in Marcoule im heißen Betrieb, wird die hochaktive, salpetersaure Abfall-Lösung in einem Drehrohrofen denitriert und kalziniert. Das Kalzinat wird dann kontinuierlich zusammen mit Glasfritte in einen induktiv beheizten Ofen eingespeist, erschmolzen und abgestochen (Abb. 4.1) /43/}

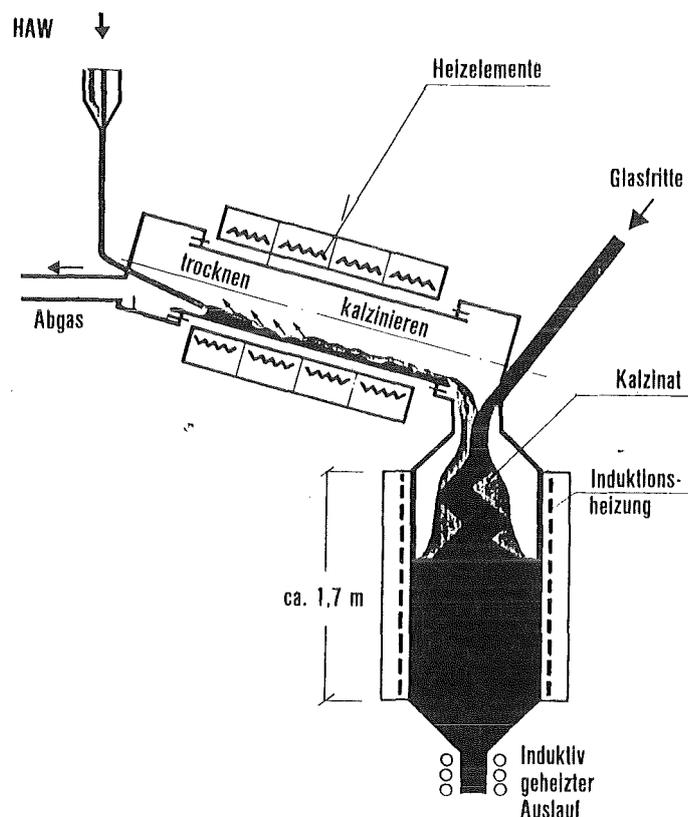


Abb. 4.1: Französische Verglasungsanlage (AVM)

Nach dem weitgehend im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelten PAMELA-Verfahren⁺⁺⁾ wird in einer in Mol/Belgien errichteten Anlage verglast (Abb. 4.2) /44/. Kennzeichen dieses Verfahrens ist der direkte, kontinuierliche Eintrag der salpetersauren HAW-Lösung zusammen mit Glasfritte in einen keramischen Schmelzofen. Die Schmelze wird durch Joule'sche Wärme über Elektroden beheizt, die in das Glasbad eingetaucht sind. Das erschmolzene Glas wird diskontinuierlich in Edelstahlbehälter abgefüllt.

⁺⁾ Atelier Vitrification Marcoule

⁺⁺⁾ Pilotanlage Mol zur Erzeugung lagerfähiger Abfälle

Einen Überblick über die weltweit in Betrieb bzw. Erprobung befindlichen Verfahren gibt Sombret /45/.

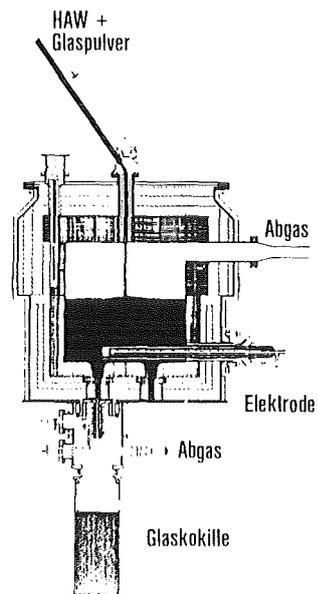


Abb. 4.2: Verglasungsanlage nach dem PAMELA-Verfahren

5. KENNTNISSTAND ZUM VERHALTEN DES TECHNETIUMS BEIM EINBAU IN EINE GLASMATRIX

Sowohl die bei der Glasbildung herrschenden hohen Temperaturen wie auch der hohe Dampfdruck des in oxidierender Atmosphäre stabilen Tc_2O_7 weisen auf eine mögliche Verflüchtigung von Technetium bei der Verglasung des HAW hin.

Die Verflüchtigung von Spaltprodukten bei diesem Prozeß ist schon frühzeitig als Problem erkannt und untersucht worden. Als flüchtig gelten außer Technetium die Elemente Ruthen und Cäsium, in geringerem Maße Selen und Antimon /46/. Ruthen nimmt dabei eine Sonderstellung ein: Unter den herrschenden Bedingungen wird es leicht zu RuO_4 oxidiert, so daß es bereits während der Kalzinierung des HAW zu einer starken Verflüchtigung kommt, wobei Austragsraten von 50-100% der eingesetzten Menge gemessen wurden /47/. Durch eine vorgeschaltete chemische Denitrierung mit z.B. Ameisensäure oder Formaldehyd konnte die Ruthen-Verflüchtigung in Labor-Experimenten auf 0,15% gedrückt werden /48/.

Wie die bisherigen Untersuchungen zeigen, ist die Technetium-Verflüchtigung beim Kalzinieren im Vergleich mit Ruthen bedeutend schwächer. Rimshaw /49/ sieht die Ursache hierfür in der thermischen Stabilität von Technetaten und Pertechnetaten, deren Schmelzpunkte die Zersetzungstemperaturen von Spaltproduktnitrat z.T. beträchtlich übersteigen. Mehrere Autoren beobachteten beim Kalzinieren von HAW-Simulat erst ab 600-700°C eine deutliche Technetium-Verflüchtigung (> 1 % der Einsatzmenge) /50,51,52,53/.

Bedeutend höhere Werte als beim Kalzinieren wurden für den Technetium-Austrag bei der sich anschließenden Verglasung des HAW gemessen. Literaturausgaben hierzu sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Die in der Literatur veröffentlichten Angaben bezüglich des chemischen Zustandes von Technetium im Glas zeigen ein uneinheitliches Bild.

Bradley /58/, der die Auslaugung von Technetium aus HAW-Simulat-haltigem Borosilikatglas untersucht hat, macht auf die Schwierigkeiten aufmerksam, Technetium homogen in eine Glasmatrix einzubauen. Autoradiographische Aufnahmen der Anschliffe von Glasperlen, die aus mit Technetium dotiertem Glaspulver erschmolzen wurden, zeigten eine Lokalisierung des Technetiums in von der Glasschmelze eingeschlossenen Gasbläschen. Dagegen waren

Tabelle 5.1 Literaturangaben über die Verflüchtigung von Technetium während der Verglasung von HAW-Simulat

Ref.	Bedingungen	Tc-Verflüchtigung (% der Einsatzmenge)	Bemerkungen
/54/	HAW-Kalzinat vermischt mit Glasfritte; 8 h bei 1050°C im Argonstrom	30-42	
/55/	Zugabe von HAW-Kalzinat auf einen festen Glasblock; lineare Aufheizung mit ca. 100°C/h bis 1150°C; Luftstrom = 4l/min bei 1150°C Überschichtung einer Glasschmelze mit Glasfritte und HAW-Kalzinat; Luftstrom = 4l/min	~ 53 ~ 66	Austragsbeginn bei 700°C Austragsmaximum bei 1000°C; Cs- und Rb-Austrag parallel zu Tc; in Aerosolpartikeln CsTcO ₄ nachgewiesen ca. 2-stündiger Austragsstoß; Cs-Austrag parallel; Nach dem Einsinken des HAW-Kalzinats in die Schmelze rasche Abnahme der Verflüchtigung
/52/	Lineare Aufheizung (10°C/min) von HAW-Kalzinat vermischt m. Glasfritte auf 1000°C Zugabe von HAW-Kalzinat bzw. HAW-Lösung in eine Glasschmelze bei 1150°C	60-75 43-61	Tc-Austrag mit steigendem Tc-Gehalt des Kalzinates bei gleichzeitig konstant hohem Cs-Überschuß rückläufig; keine Verflüchtigung als CsTcO ₄ Nach dem Homogenisieren der Glasschmelze nur noch 0,1-0,4% Verflüchtigung
/56/	Technetium in unterschiedlicher chemischer Form zusammen mit Borosilikatglasfritte 2 h bei 1200°C im Luftstrom erschmolzen	33 37 24 8 6	bei Zusatz v. NH ₄ TcO ₄ bei Zusatz v. Tc-Metall bei Zusatz v. TcO ₂ -Hydrat bei Zusatz v. NH ₄ TcO ₄ und 0,1 Gew.% Si bei Zusatz v. TcO ₂ -Hydrat u. 0,1 Gew.% Si
/57/	Denitrierung, Kalzinierung und Verglasung von HAW-Lösung in d. ATLAS-Anlage (Pilotanlage des franz. AVM-Verfahrens).	8	Technetium der HAW-Lösung als NaTcO ₄ zugesetzt; außerdem Zusatz von 30 g/l Zucker, um beim Kalzinieren reduzierende Bedingungen zu schaffen

Glasperlen, die mit den Aktiniden Uran, Neptunium, Plutonium und Curium dotiert und unter sonst gleichen Bedingungen erschmolzen wurden, blasenfrei. Auch lagen die Aktiniden im Gegensatz zu Technetium homogen im Glas verteilt vor.

Khalil und White /59/ erschmolzen mit TcO_2 dotierte Borosilikatglasfritte in geschlossenen Ampullen und zeigten mittels Autoradiographie, daß das Technetium homogen im Glas verteilt war.

EXAFS-Untersuchungen an Glasproben, die aus mit NH_4TcO_4 als siebenwertiger sowie mit TcO_2 -Hydrat als vierwertiger Technetium-Verbindung dotierter Borosilikatglasfritte unter unterschiedlichen Redoxbedingungen erschmolzen wurden, ergaben in allen Fällen eine Abwesenheit von siebenwertigem Technetium. Gefunden wurden sowohl Cluster von metallischem Technetium als auch in die Glasmatrix eingebautes vierwertiges Technetium /60/.

6. EINSCHLUSS VON TECHNETIUM IN GLAS

6.1 Experimentelles

6.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten mit Technetium-dotiertem Glasfrittenmaterial wurden in einem Handschuhkasten durchgeführt. Beim sauren Aufschluß der Glasproben sowie bei den Auslaug-Experimenten wurde in einem gut belüfteten Abzug gearbeitet.

6.1.2 Verwendete Tc-Isotope und ihre Bestimmung

6.1.2.1 Tc-99

Das langlebige Tc-99 ($t_{1/2} = 2,1 \times 10^5$ a) wurde nuklearrein vom "National Laboratory", Oak Ridge, USA, bezogen und stand als kristallines NH_4TcO_4 zur Verfügung. Vor der Verwendung wurde es unter Zusatz einiger Tropfen H_2O_2 in H_2O aufgekocht und umkristallisiert. γ - und β -spektroskopische Untersuchungen bestätigten das Fehlen von radioaktiven Verunreinigungen.

Tc-99 läßt sich in gelöster Form durch Messung seiner β -Aktivität mittels Flüssigszintillation quantitativ bestimmen.

Die LSC-Methode (Liquid Szintillation Counting) beruht auf der Übertragung von Strahlungsenergie zur Anregung fluoreszenzfähiger organischer Substanzen in der Szintillationsflüssigkeit und auf der Detektion der dadurch hervorgerufenen Lichtblitze durch Photokathoden /61/.

Bei einer spezifischen Aktivität von $(3,73 \pm 0,03) \times 10^{12}$ dpm/mol (dpm = disintegrations per minute) des Tc-99 /64/ kann die Tc-99-Konzentration einer Lösung anhand der Nettoimpulsrate I ($I = I_{\text{exp}} - I_0$; I in cpm = counts per minute) und des Wirkungsgrades η bei gegebenem Probenvolumen V berechnet werden:

$$c = \frac{I}{\eta \times 3,73 \times 10^{12}} \times \frac{1}{V} \quad [\text{mol/l}] \quad (6.1)$$

Der Wirkungsgrad η hängt von der Anwesenheit absorbierender Farbstoffe oder anderer Substanzen in der Probe ab, die die Übertragung der Strahlungsenergie auf die Szintillatormoleküle stören können. Eine Verminderung der Lichtausbeute verursacht eine Verschiebung des β -Spektrums zu niedrigeren Energien. Die damit verbundene Abnahme der Zählrate ("Quench-Effekt") erfordert eine Korrektur anhand eines als Maß für die Stärke dieses Effektes geeigneten Parameters. Bei dem für die Messungen zur Verfügung stehenden LCS-Gerät ("LS-6800", Fa. Beckman Instruments) wird diese Quenchkorrektur mit Hilfe eines externen Standards durchgeführt. Das LCS-Gerät mißt die Verschiebung des Compton-Elektronenspektrums, die durch das Heranführen einer punktförmigen γ -Quelle (Cs-137) an die Probe erzeugt wird /62,63,65/, und gibt die Verschiebung des Spektrums als sog. "H-Nummer" an. Die Erstellung einer Eichkurve durch Messung der Aktivität sowie der H-Nummer von Tc-99-Proben bekannter Konzentration, denen unterschiedliche Volumina Quencheffekte verursachender Substanzen zugesetzt wurde, gestattet dann bei beliebigen Proben die Ermittlung des Wirkungsgrades über die H-Nummer (Anhang, S. 94).

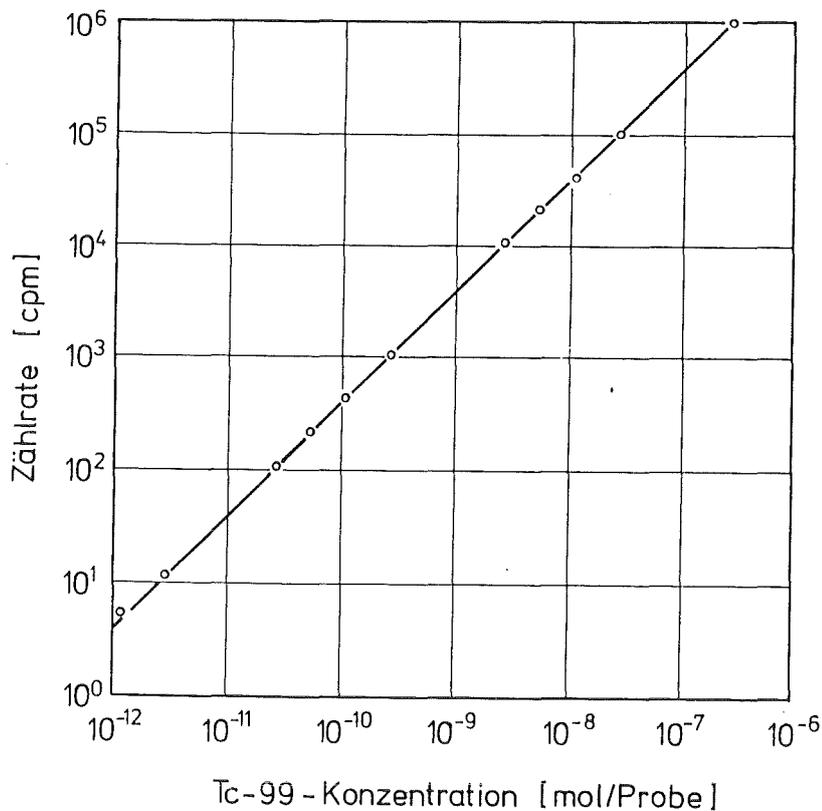


Abb. 6.1: Meßbereich des LCS-Gerätes (wäßrige RbTcO₄-Eichlösungen)

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

Die Bestimmung des Tc-96 in technetiumhaltigen Glasproben erfolgte γ -spektrometrisch in der analytischen Abteilung des IHCh mit einem Ge(Li)-Bohrlochdetektor, der an einen Multikanalanalysator angeschlossen war*. Der Wirkungsgrad der Meßanordnung für die beiden intensivsten γ -Linien bei 778,22 keV (100%) und 849,86 keV (97,8%) betrug 6%. Der relative Fehler lag bei 7%.

6.1.3 Verwendete Gläser

Für die Untersuchungen standen drei Gläser als vorgeschmolzenes Pulver (Fritte) zur Verfügung:

- a. eine Glaskeramik mit HAW-Oxid-Simulat, Typ-Bezeichnung C-31-3 EC-SPF-Na;
- b. ein Borosilikatglas mit HAW-Oxid-Simulat, Typ-Bezeichnung GP 98/12;
- c. das gleiche Borosilikatglas ohne HAW-Oxid-Simulat, Typ-Bezeichnung VG 98/12.

Die Glaskeramik wurde vom Hahn-Meitner-Institut, Berlin, entwickelt /72,73,74/, die Borosilikatgläser stammen vom Institut für Nukleare Entsorgungstechnik des KfK /75,76/.

Tab. 6.1 zeigt die Zusammensetzung der Gläser. Die im HAW vorkommenden Oxide der aktiven Nuklide von Tc, Pm, U, Np, Pu, Am und Cm sind im HAW-Oxid-Simulat des GP 98/12 nicht enthalten, bzw. im HAW-Oxid-Simulat von C-31-3 EC-SPF-Na durch Sm₂O₃ und La₂O₃ ersetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit ist vor allem die unterschiedliche Basizität der verwendeten Gläser von Bedeutung. Nach Lux /78/, der den in Zusammenhang mit wäßrigen Systemen geläufigen Begriff der Basizität auf oxidische Schmelzen übertragen hat, läßt sich die Basizität einer Glasschmelze durch ihre O²⁻-Ionenkonzentration bzw. -aktivität ausdrücken. Die O²⁻-Ionen treten dabei nicht isoliert in der Schmelze auf, sondern unterliegen dem hier stark vereinfacht wiedergegebenen Gleichgewicht $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2 \equiv\text{SiO}^-$. In silikatischen Schmelzen hängt die Basizität hauptsächlich vom Alkalioxidgehalt ab /79,80/. Basizitäten können durch elektrochemische oder elektronenspektroskopische

*Ich danke Herrn P. Dressler für die Durchführung der γ -spektrometrischen Messungen.

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der Glaskeramik /77/, sowie der Borosilikatgläser VG 98/12 und GP 98/12 /75,76/

Oxide	C-31-3 EC SPF-Na		VG 98/12		GP 98/12	
	Gew. %	Mol %	Gew. %	Mol %	Gew. %	Mol %
SiO ₂	34,8	47,2	56,7	58,5	48,2	54,9
TiO ₂	2,8	2,9	4,6	3,6	3,9	3,4
ZrO ₂	0,8	0,5	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	10,3	8,2	2,6	1,6	2,2	1,5
B ₂ O ₃	4,1	4,9	12,4	11,0	10,5	10,3
As ₂ O ₃	0,5	0,2	-	-	-	-
BaO	14,4	7,7	-	-	-	-
CaO	3,8	5,6	4,1	4,6	3,5	4,2
MgO	1,4	2,9	2,1	3,2	1,8	3,1
Na ₂ O	1,1	1,5	17,5	17,5	14,9	16,4
Li ₂ O	1,0	2,7	-	-	-	-
HAW-Oxide	20*	15,7	-	-	15,0**	6,2

*) darunter Tc-99: 0,411 Gew.% als TcO₂

**) darunter Tc-99: 0,449 Gew.% als Tc₂O₇

Methoden /81,82/, aber auch durch die Ermittlung von Gaslöslichkeiten gemessen werden /83,84,85/.

Von den drei in dieser Arbeit verwendeten Gläsern läßt sich qualitativ sagen, daß die Basizität der beiden Borosilikatgläser mit einem Alkalioxid-Gehalt von 17 bis 18 Mol% höher als die Basizität der Glaskeramik ist, die nur ca. 7,2% Mol Alkalioxide enthält. Daraus resultiert auch der unterschiedliche Viskositätsverlauf der Gläser, der in Abb. 6.3 als Funktion der Temperatur dargestellt ist. Da der größere Alkalioxid-Gehalt der Borosilikatgläser gleichbedeutend mit einer höheren Aufspaltung des Silikatnetzwerkes ist, sind die beiden Borosilikatgläser unterhalb von 1200°C beträchtlich niedrigviskoser als die Glaskeramik.

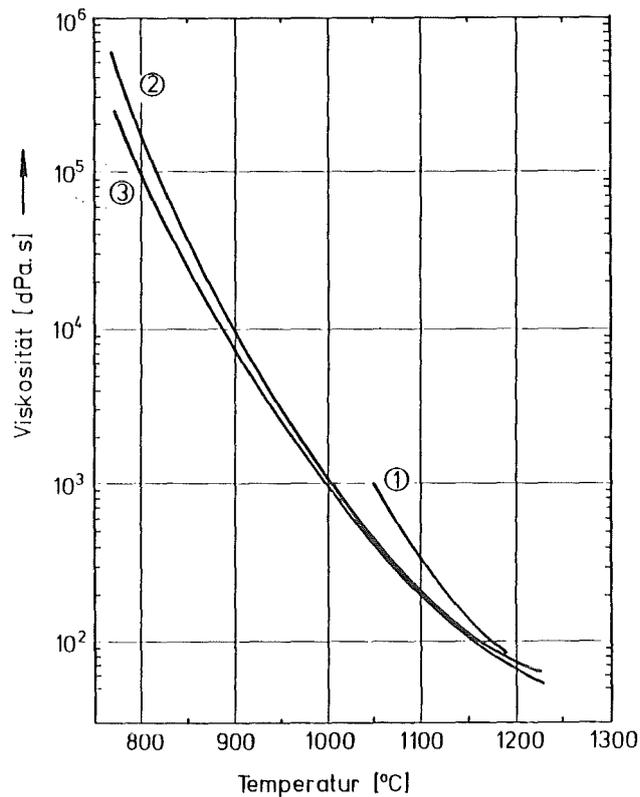


Abb. 6.3 Viskositätsverlauf der verwendeten Gläser
①: Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na /77/
②: Borosilikatglas GP 98/12 /76/
③: Borosilikatglas VG 98/12 /76/

6.1.4 Darstellung der Alkali-Perotechnete

Ausgangsverbindung für die Darstellung der Alkali-Perotechnete war eine ca. 0,2 molare HTcO_4 , die nach Durchlaufen einer gesättigten NH_4TcO_4 -Lösung durch eine H^+ -Ionen-beladene Austauschersäule des Typs "Dowex 50 WX2" erhalten wurde.

Die Säure wurde mit den entsprechenden Alkali-Carbonaten neutralisiert und das ausgefallene Perotechnet aus wässriger Lösung zwei- bis dreimal umkristalliert /86/. Die Prüfung der Reinheit erfolgte durch Bestimmung des Tc-Gehaltes mittels Flüssigszintillation.

6.1.5 Darstellung von TcO₂

Durch Reduktion einer Ammoniumpertechnetatlösung mit Hydrazin wurde Technetiumdioxid-Hydrat hergestellt. Dabei wurde Hydrazin in großem Überschuß verwendet. Der Niederschlag wurde von der überstehenden Lösung abgetrennt und mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen. Nach vorsichtigem Trocknen bei ca. 100°C unter Argon entstand ein pulvriges, schwarzes, fein verteiltes TcO₂ · xH₂O (x = 1,4), das amorph und aufgrund seiner großen Oberfläche sehr reaktionsfähig ist. Das Oxidhydrat ließ sich durch 48 Stunden langes Erhitzen bei 460°C im Hochvakuum in wasserfreies, kristallines TcO₂ überführen.

Debye-Scherrer-Aufnahmen des getrockneten TcO₂ zeigten zwar ein erkennbares Linienmuster, für eine Indizierung war es jedoch zu diffus. Offensichtlich hatte sich bei 460°C das TcO₂-Kristallgitter noch nicht genügend ausgebildet. Erst eine zehnstündige Behandlung bei 800°C im Hochvakuum erbrachte ein TcO₂ mit auswertbaren Reflexen.

TcO₂ kristallisiert im verzerrten Rutilgitter des MoO₂. Tab. 6.2 zeigt die Gitterkonstanten; die Netzebenenabstände und die 2θ-Werte finden sich im Anhang, S. 96.

Tabelle 6.2: Gitterkonstanten von TcO₂

	Magneli A., Anderson, G. /87/	Muller et al. /88/	eigene Messung
a	~55,3 nm	55,5 ± 10 nm	55,2 ± 0,01 nm
b	~47,9 nm	48,5 ± 10 nm	48,55 ± 0,07 nm
c	~55,3 nm	56,2 ± 10 nm	56,21 ± 0,09 nm
β	~120°	121,9 ± 1°	122,1 ± 0,1°

6.1.6 Dotierung der Fritten mit Technetium

Für die Untersuchungen wurde den verwendeten Glasfritten jeweils TcO₂ als vierwertige, sowie NH₄TcO₄, NaTcO₄, KTcO₄ und CsTcO₄ als siebenwertige Technetiumverbindung zugesetzt.

Der Technetium-Gehalt der Fritte orientierte sich dabei an dem in erster Linie durch die Spaltprodukthäufigkeit vorgegebenen Anteil des Elementes im HAW. Daraus ergibt sich für die Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na mit 20 Gew.% HAW-Oxiden ein Tc-Gehalt von 0,311 Gew.% (= 0,411 Gew.% TcO₂) und für das Borosilikatglas GP 98/12 mit 15 Gew.% HAW-Oxiden ein Tc-Gehalt von 0,287 Gew.% (= 0,449 Gew.% Tc₂O₇).

Für die Dotierung mit siebenwertigem Technetium wurden die Glasfritten in einem Porzellanmörser zu einem feinen Pulver zerrieben, eingewogen, und mit definierten Mengen der jeweiligen wäßrigen Pertechneatlösung aufgeschlämmt, deren Tc-Konzentration mittels Flüssigszintillation zuvor bestimmt worden war. Anschließend wurde das Lösungsmittel rasch abgedampft, wobei sich die Pertechneate in feinkristalliner Form auf der Fritte abschieden.

Bei der Dotierung mit vierwertigem Technetium wurde TcO₂ genau eingewogen und die notwendige berechnete Menge Glaspulver hinzugefügt.

Um eine homogene Verteilung des Technetiums in dem Frittenmaterial zu erreichen, war es notwendig, das technetiumhaltige Glaspulver 2 bis 3 Tage in einer Kugelmühle zu durchmischen.

Zur Bestimmung des tatsächlichen Tc-Gehaltes und zur Überprüfung der homogenen Verteilung wurden pro Charge 4 bis 6 Proben entnommen, zwischen 50 und 250 mg genau eingewogen und jeweils mit einigen ml Flußsäure, der einige Tropfen H₂O₂ zugesetzt waren, zur Lösung gebracht und geschüttelt. Nach einem Tag wurden die Lösungen mit H₂O auf genau 10,0 ml verdünnt und nochmals einen Tag lang geschüttelt. Danach wurde in mehreren Aliquoten die Tc-Konzentration mittels Flüssigszintillation gemessen.

6.1.7 Erschmelzen der Fritten

Das Erschmelzen der Fritten erfolgte sowohl in Graphit- wie auch in Platin-Tiegeln, die sich ihrerseits in verschlossenen Quarzampullen befanden, welche ein Volumen von $11 \pm 1 \text{ cm}^3$ besaßen.

Die unter Luftsauerstoff versiegelten Ampullen wurden in einem Muffelofen des Typs "Heraeus TIK/R 11/12" beheizt. Der Ofen wurde derart vorgeheizt, daß das ofeneigene Thermoelement nach dem für das Einführen der Ampullen

notwendigen Öffnen und Schließen der Ofentüre genau die gewünschte Temperatur anzeigte. Nach der vorgesehenen Schmelzzeit wurde der Ofen ausgeschaltet und bei geöffneter Ofentüre abkühlen gelassen.

6.1.8 Die Verwendung von Graphit-Tiegeln

Die Verwendung von Graphit-Tiegeln bietet gegenüber Platin-Tiegeln folgende Vorteile:

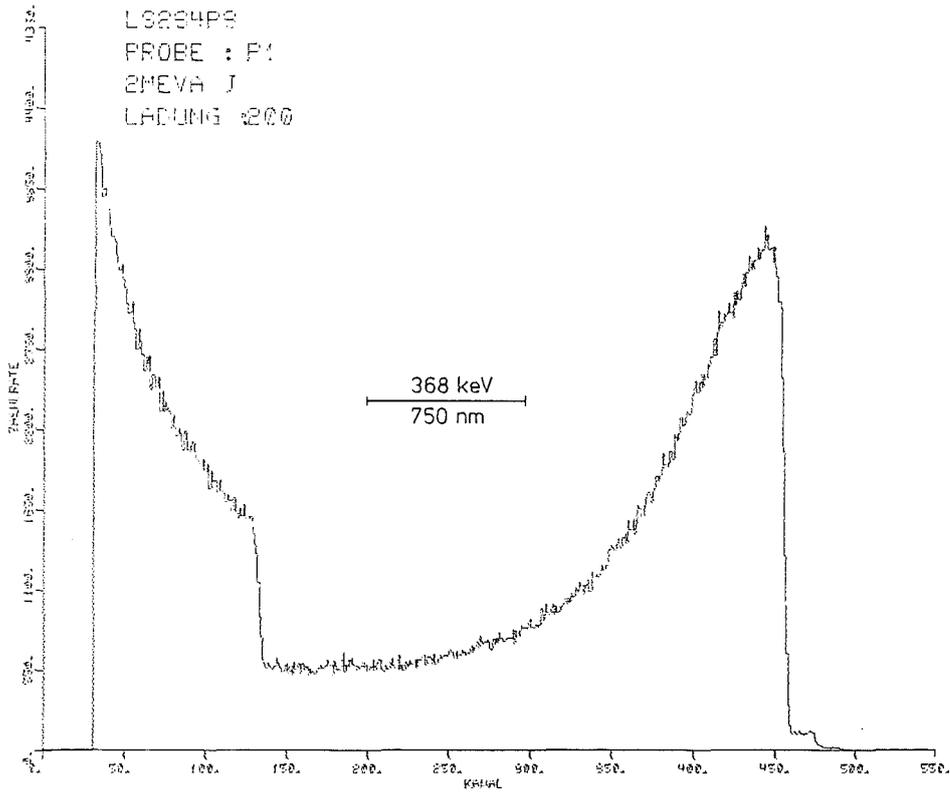
1. Die Graphit-Struktur kann große Mengen des beim Erschmelzen von Tc-haltiger Fritte freigesetzten Technetiums aufnehmen. Da das verflüchtigte Technetium in den Graphit eindiffundiert, stellt sich in dem geschlossenen System "Graphit-Tiegel mit Deckel, in Quarzampulle eingesiegelt" kein stationäres Gleichgewicht zwischen dem freigesetzten und dem in der Schmelze verbliebenen Technetium ein.

Dies konnte durch Rutherford-Rückstreuung von α -Teilchen an den Innenwänden von zwei Graphit-Tiegeldeckeln gezeigt werden (Anhang S. 97)*), von denen der eine nur zweimal, der andere dagegen ca. 15 mal beim Erschmelzen von technetiumhaltiger Fritte verwendet wurde. Die in Abb. 6.4 wiedergegebenen α -Rückstreuenspektren zeigen die Energieverteilung der rückgestreuten α -Teilchen. Da der Energieverlust der Projektile bekannt ist, kann die Energieskala in eine Tiefenskala umgerechnet werden. Beiden Spektren gemeinsam sind die als "Kanten" auftretenden Rückstreuenausbeuten von oberflächengebundenem Technetium bei Kanalzahl 455 = 1674 keV sowie von an der Oberfläche lokalisiertem Kohlenstoff bei Kanalzahl 133 = 489 keV. Die Tc-99-Konzentration des schwach kontaminierten Deckels (Abb. 6.4a) beträgt in der Oberflächenschicht 6 at.% und fällt in einer Eindringtiefe von 2,4 μm exponentiell auf ca. 1 at.%. Der stärker kontaminierte Deckel enthält in der Oberflächenschicht 13 at.% Tc-99 und in einer Tiefe von 1,5 μm noch 8 at.%. In beiden Fällen zeigen die Tc-Konzentrationsgradienten ein typisches Diffusionsprofil.

2. Die Verwendung von Graphit-Tiegeln gestattet ein Erschmelzen unter reduzierenden Bedingungen. Werden die Quarzampullen unter Luftsauerstoff verschlossen, so steht die Glasschmelze mit einer reduzierenden Atmosphäre aus CO in Kontakt, da ab 1000°C das Boudouard-Gleichgewicht $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$ nahezu quantitativ auf der rechten Seite liegt.

*) Die α -Rückstreuenspektren wurden freundlicherweise von Herrn Dr. G. Linker am Institut für Nukleare Festkörperphysik des KfK aufgenommen.

a)



b)

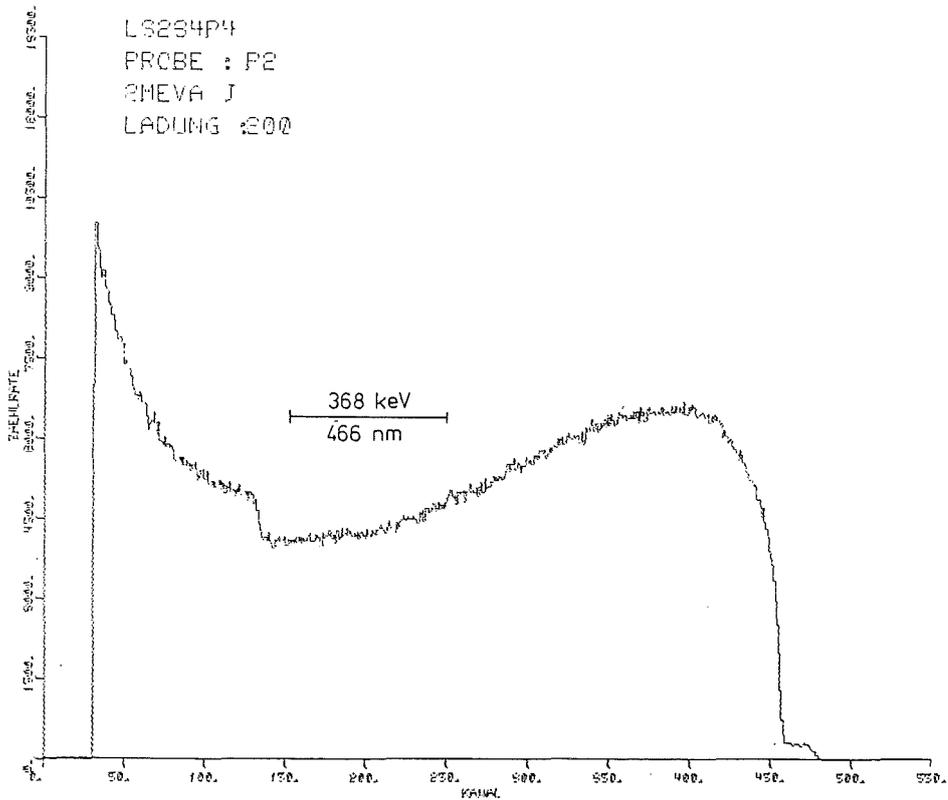


Abb. 6.4: α -Rückstreuungsspektren von mit Tc-99 kontaminierten Graphit-Tiegeldeckeln
a) schwach kontaminierter Deckel
b) stark kontaminierter Deckel

3. Graphit wird von einer Glasschmelze nicht benetzt, so daß die Schmelze in den Tiegeln die Form von ellipsoidischen Perlen annimmt, die sich nach dem Erstarren den Tiegeln problemlos entnehmen lassen.

6.1.9 Bestimmung des Tc-Gehaltes im Glas

Der vom Glas eingeschlossene bzw. aus der Schmelze verflüchtigte Anteil des im Frittenmaterial vorgelegten Technetiums wurde aus dem Technetium-Gehalt von Fritte bzw. Glas vor und nach dem Schmelzen ermittelt:

$$x_{Tc} = \frac{\bar{c}}{c_a} \cdot 100\% \quad (6.2)$$

$$y_{Tc} = 100\% - x_{Tc} \quad (6.3)$$

x_{Tc}	=	eingebauter Anteil
y_{Tc}	=	verflüchtigter Anteil
c_a	=	Tc-Konzentration in der Fritte vor dem Schmelzen in Gew. %
\bar{c}	=	mittlere Tc-Konzentration im erschmolzenen Produkt

6.1.9.1 Bestimmung mittels LSC-Messung von Tc-99

Die in den Graphittiegeln erschmolzenen Glasperlen ließen sich einzeln in ~5 ml Flußsäure, die 1 Vol% H₂O₂ enthielt, in der Kälte dispergieren. Dies dauerte ca. 1 Tag und geschah unter ständigem Rühren auf einer Schüttelmaschine. Nach dem Absitzen des unlöslichen silikatischen Niederschlages wurde die überstehende, klare Lösung vorsichtig abgezogen, durch frische Säure ersetzt und wie zuvor verfahren. Anschließend erfolgte eine zweimalige Behandlung des Niederschlages mit konz. HNO₃, dann wieder mit HF und letztlich mit HNO₃. Bei den HAW-Simulat enthaltenden Fritten war am Ende der nach der

erstmaligen Säure-Behandlung dunkelgraue Niederschlag fast weiß und feindispers. Sämtliche Säure-Fractionen wurden gesammelt und in kalibrierten Polyäthylen-Flaschen mit 30,0 ml Volumen bis zur Marke aufgefüllt. In mehreren Aliquoten dieser Lösung wurde über die Flüssigszintillation die Tc-Konzentration bestimmt.

Zur Erfassung der im unlöslichen Rückstand verbliebenen Tc-Aktivität wurde dieser nach Abdekantieren der überstehenden Lösung mit 10 ml Szintillator-Cocktail in einem LSC-Probenfläschchen dispergiert und unmittelbar nach kräftigem Schütteln in die Meßkammer des LSC-Gerätes eingeführt. Durch Vorwahl einer kurzen Meßzeit von 5 sec war sichergestellt, daß der in der rel. viskosen Szintillator-Flüssigkeit schwebende Niederschlag während der Messung nicht sedimentierte und somit die die Messung verfälschende Absorption der β -Strahlung durch festes Material minimal war.

Zur Bestimmung des Tc-Gehaltes der in Platin-Tiegeln erschmolzenen Gläser wurde wie oben verfahren. Um die erstarrte Schmelze aus den Tiegeln zu lösen, wurden die Tiegel mit einem Spiegelbrenner auf 400°C erhitzt und mit Wasser abgeschreckt.

Die Höhe des im unlöslichen Rückstand verbliebenen Anteils der Gesamt-Technetium-Menge war abhängig von der Glasmasse. Bei kleinen Ansätzen bis zu 100 mg Glas betrug er ca. 0,5%, bei den größten erschmolzenen Glasmassen, die bei ca. 700 mg lagen, stieg er jedoch bis auf ca. 10%.

6.1.9.2 Bestimmung durch Markierung mit Tc-96

Die Verwendung von Tc-96 bietet den Vorteil der zerstörungsfreien Analytik der γ -Spektroskopie und gestattet damit die Verfolgung des Tc-Gehaltes bei mehrmaligem Erschmelzen derselben Glasprobe. Außerdem kann der beim Schmelzen aus der Glasmasse freigesetzte, in die Wandung des Graphittiegels übergegangene Technetiumanteil ermittelt werden, ohne daß eine Eichung der Graphittiegel erforderlich ist, da die Schwächung der γ -Strahlung durch die Wandungen der Graphittiegel vernachlässigbar ist.

Die Markierung mit Tc-96 wurde an einer Portion der Glaskeramikfritte C-31-3 EC-SPF-Na vorgenommen, die mit 0,41 Gew% Tc-99 in Form von NaTcO_4 dotiert war: Das nach der Auflösung des Mo-96-Targetbleches aus der Al_2O_3 -

Austauschersäule erhaltene, salpetersaure Eluat wurde mit NaOH neutralisiert. Die Fritte wurde mit einigen ml dieser Lösung, deren Tc-96 Aktivität ca. $3,3 \times 10^6$ Bq/ml betrug, aufgeschlämmt und in der gleichen Weise behandelt wie bei der Tc-99-Dotierung in Abschn. 6.1.6 beschrieben.

Für die Berechnung der Technetium-Einbauanteile diente der Mittelwert der Tc-96-Aktivitäten von drei 50 mg-Chargen des mit Tc-96 markierten, nicht erschmolzenen Glasfrittenpulvers als Referenz.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Thermische Untersuchungen der Alkali-Perotechnete

Für die Freisetzung von Technetium beim Einbau in eine Glasmatrix sind neben anderen Parametern die thermischen und chemischen Eigenschaften der der Glasfritte zugesetzten Technetiumverbindung maßgeblich. Von den thermischen Eigenschaften interessieren in diesem Zusammenhang die Schmelzpunkte dieser Verbindungen.

Tab. 6.3: Schmelzpunkte, Schmelzenthalpien und Schmelzentropien von Alkalipertechneten

Verbindung	Mp [°C]	ΔH_M [kJ/mol]	ΔS_M [J/mol K]
LiTcO ₄	401	23 ± 1	34,1 ± 1,5
NaTcO ₄	378	21 ± 1	32,3 ± 1,5
KTcO ₄	532 540/20/	31 ± 1	38,5 ± 1,3
RbTcO ₄	581	31 ± 1	36,3 ± 1,2
CsTcO ₄	595	35 ± 1	40,3 ± 1,2

Von den Alkalipertechneten, die teilweise für die Dotierung der Glasfritten verwendet wurden, ist in der Literatur bislang nur über den Schmelzpunkt des KTcO₄ berichtet worden /20/. Daher wurden die Schmelzpunkte aller Alkalipertechnete mit einer DTA-Waage ("STA 400", Fa. Netzsch) bestimmt.*

*Die DTA-Messungen wurden von Frau R. Will am Institut für Heiße Chemie durchgeführt, der ich hiermit danke.

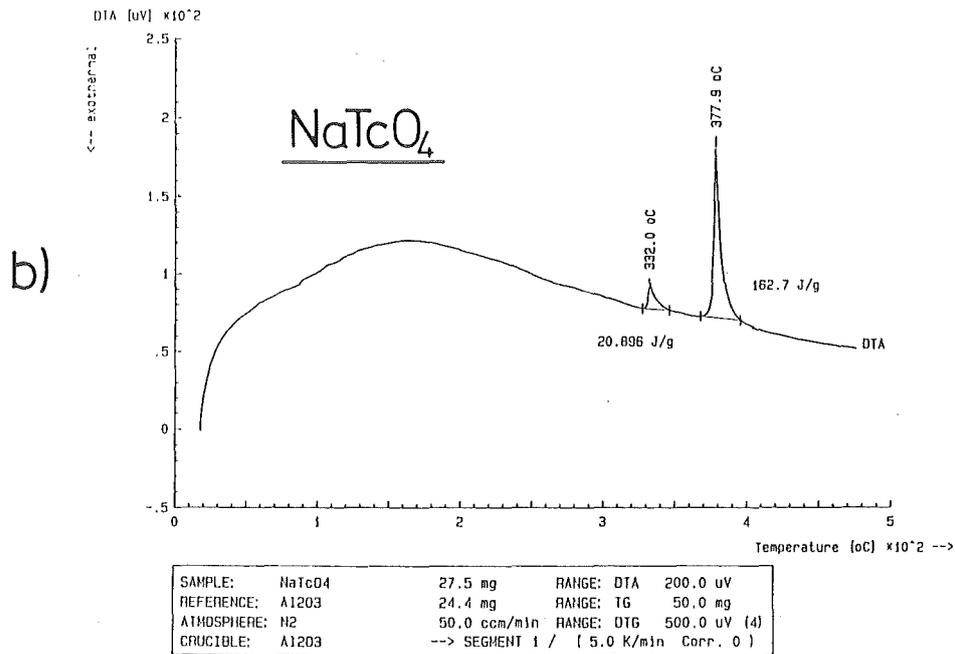
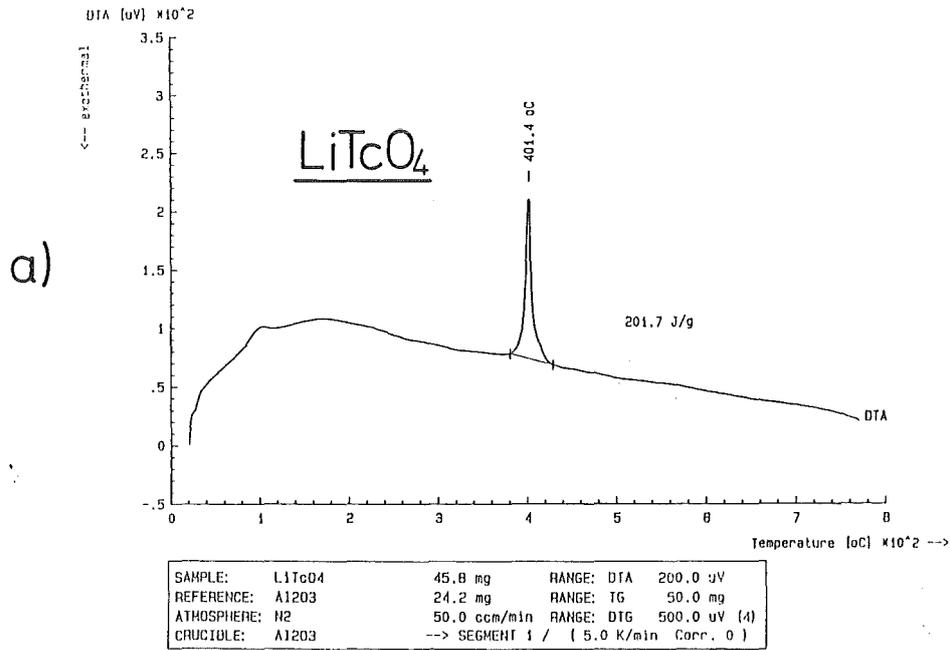


Abb. 6.5: DTA-Kurven der Alkali-Perotechnete

- a) LiTcO₄
- b) NaTcO₄

Abb. 6.5 zeigt die aufgenommenen DTA-Kurven. Schmelzpunkte, -enthalpien und -entropien sind in Tab. 6.3 zusammengefaßt.

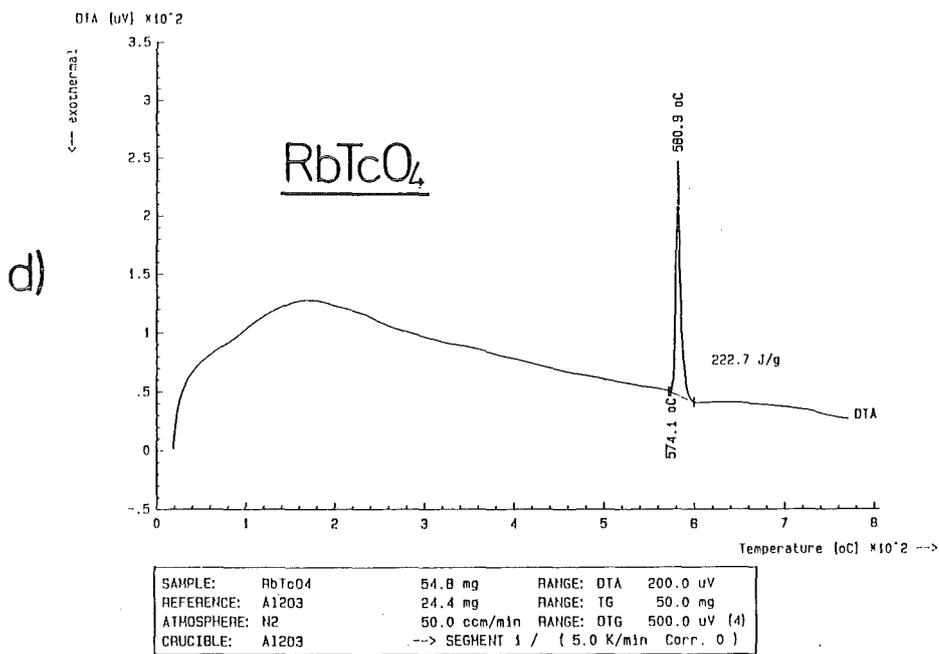
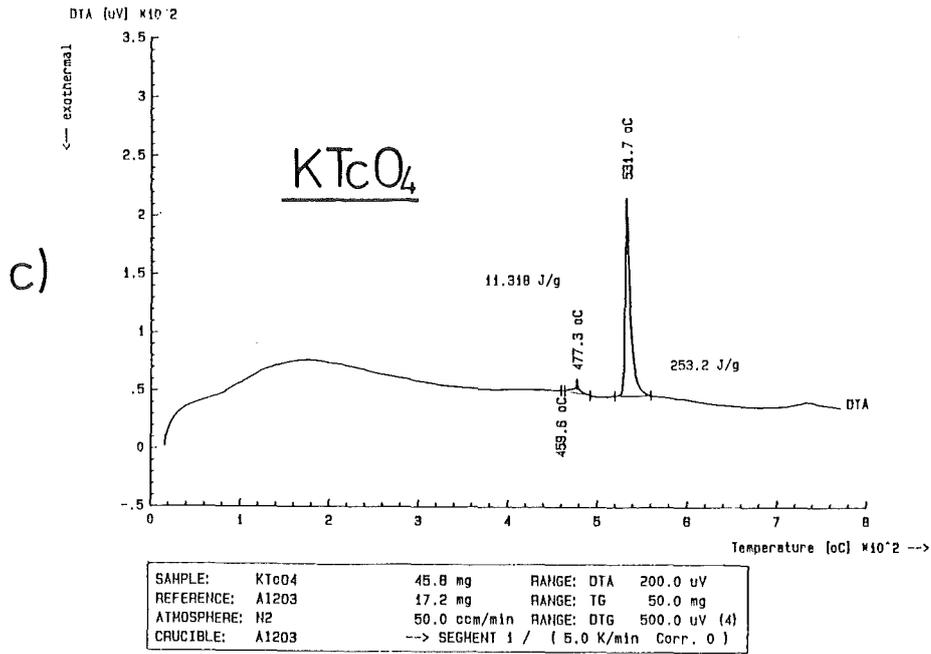


Abb. 6.5: DTA-Kurven der Alkali-Perthentate
 c) KTeO_4
 d) RbTeO_4

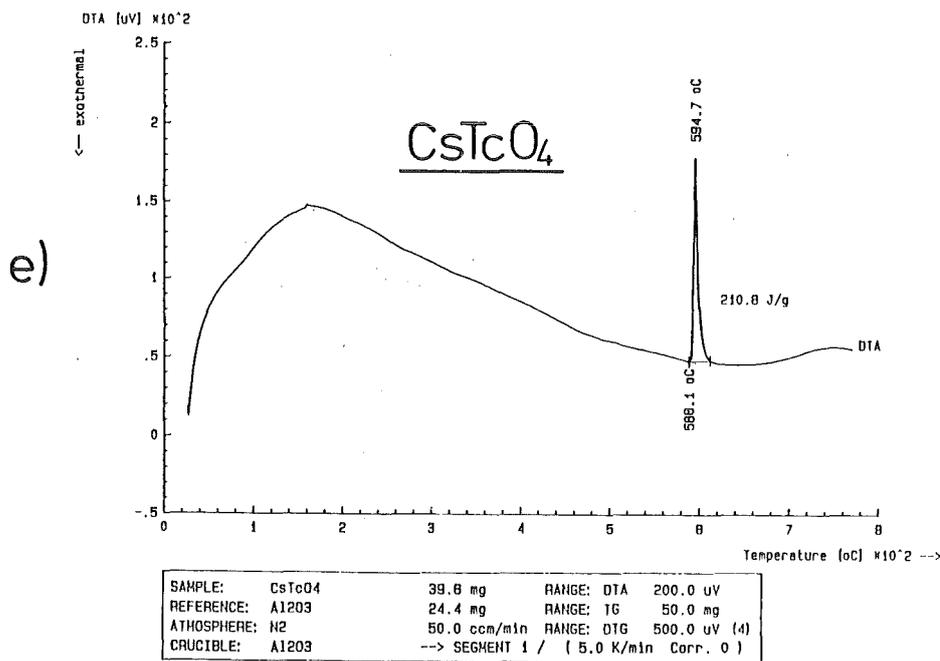


Abb. 6.5: DTA-Kurven der Alkali-Pertechnetate
e) CsTcO₄

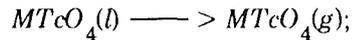
6.2.2 Modell einer Technetium-Verflüchtigung unter den gewählten experimentellen Bedingungen

Nach dem Einführen der mit Tiegel und Fritte gefüllten Ampullen in den auf 1200°C vorgeheizten Ofen benötigt der Ampulleninhalt eine gewisse Zeit, um die Ofentemperatur anzunehmen. In dieser Phase finden einige, einander teilweise überlagernde Vorgänge statt, die für die Technetium-Freisetzung wichtig sind und hier zunächst für den Fall der Fritten-Dotierung mit Alkali-Pertechnetat diskutiert werden.

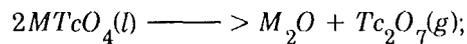
Während nach dem Beschicken des Ofens die Temperatur in der Ampulle rasch ansteigt, schmelzen zwischen 370°C und 600°C zunächst die Pertechnetat-Salze. Das geschmolzene Pertechnetat bildet einen Flüssigkeitsfilm, der die Körnchen der Fritte bedeckt. Die Körnchen erweichen bei weiterem Temperaturanstieg ab ca. 700 bis 950°C, klumpen zusammen, vereinigen sich und bilden schließlich bei ca. 1200°C eine Schmelze mit einer honigartigen Viskosität von 60 bis 80 dPa·s. Beim Durchlaufen des Temperaturbereiches, in dem die Frittenkörnchen mit Pertechnetat-Schmelze benetzt, aber noch nicht agglomeriert sind, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Technetium-Verflüchtigung insofern groß, als die der Gasphase zugewandte Oberfläche der auf die Frittenkörnchen aufgezogenen Pertechnetat-Schmelze maximal ist.

Folgende Grenzfälle für eine Technetium-Freisetzung sind in diesem Stadium denkbar:

1. Kongruentes Sieden der Perotechnetat-Schmelze:

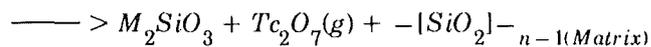
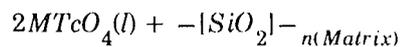


2. Zersetzung der Perotechnetat-Schmelze:



3. Wechselwirkung der Perotechnetat-Schmelze mit der Glasmatrix:

etwa



Nach dem vollständigen Zusammenfließen der Frittenkörnchen zur Schmelze wird die Verflüchtigung des Technetiums kontrolliert durch:

1. Transport des Technetiums von der Oberfläche der Schmelze in die Gasphase;
2. Verdampfung des Technetiums von der Oberfläche der Schmelze in die Gasphase;
3. Dampfdruck des Technetiums über der Schmelze.

Im Falle der mit Graphit-Tiegeln gefüllten Ampullen ist zu berücksichtigen, daß ab 1000°C das Gleichgewicht $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ auf der Seite des CO liegt, so daß die Schmelzperle von einer reduzierenden Atmosphäre umgeben ist.

CO kann sich chemisch oder physikalisch in der Schmelze lösen und dort allgemein auf Bestandteile in der Schmelze reduzierend einwirken, wobei auch siebenwertiges Technetium in niederwertiges und damit weniger flüchtiges überführt wird. Andererseits kann CO direkt an der Phasengrenzfläche siebenwertiges Technetium reduzieren und so dessen Übergang in die Gasphase erschweren.

Bei Dotierung der Fritte mit TcO_2 überzieht das äußerst feinpulvrige TcO_2 die Frittenkörnchen mit einer gleichmäßigen, schwarzgrauen Schicht. TcO_2 schmilzt bei den herrschenden Temperaturen nicht. Das TcO_2 kann in der Aufheizphase unmittelbar nach dem Beladen des Ofens ganz oder teilweise zu Tc_2O_7 oxidiert werden, es kann aber auch ab 900°C direkt sublimieren.

Bei Dotierung der Fritte mit NH_4TcO_4 ist frühzeitige Zersetzung in NH_3 und Tc_2O_7 möglich. Da sich aber sofort nach dem Einführen der Ampullen in den Ofen durch Oxidieren des Graphits CO_2 bzw. CO bildet, ist, ähnlich wie bei der präparativen Synthese von TcO_2 aus NH_4TcO_4 im Vakuum oder Inertgas, auch Reduktion bis TcO_2 denkbar.

6.2.3 Erschmelzen von technetiumhaltigem Glas unter reduzierenden Bedingungen

6.2.3.1 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils von der chemischen Form des der Fritte zugesetzten Technetiums

Die HAW-Simulat enthaltende Glaskeramikfritte C-31-3 EC-SPF-Na wurde mit TcO_2 , NH_4TcO_4 , NaTcO_4 , KTcO_4 und CsTcO_4 dotiert und in Portionen zwischen 50 mg und 450 mg in Graphittiegeln eingewogen. Die Tc-Konzentrationen in der Fritte lagen dabei mit 0,37 bis 0,43 Gew% etwas über der vom Hahn-Meitner-Institut, Berlin, berechneten Soll-Konzentration von 0,311 Gew% für das erschmolzene Glasprodukt (Tab. 6.4). Die Graphit-Tiegel wurden in Quarzampullen eingesiegelt, diese in den auf 1200°C vorgeheizten Muffelofen eingebracht und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Abb. 6.6 zeigt die Absolutmengen des beim Schmelzen in die Glasmatrix eingebauten sowie des verflüchtigten Technetiums als Funktion der entsprechend der Einwaage an Glasfritte vorgegebenen Technetium-Menge. Die Absolutmengen des beim Schmelzen verflüchtigten Technetiums wurden jeweils durch die Differenz aus der in der Fritte und der in der erschmolzenen Perle vorhandenen Technetium-Menge bestimmt.

Jeder Meßpunkt in Abb. 6.6 entspricht einer Glasprobe. Obwohl die Werte stark streuen, kann für den Einbau bzw. die Verflüchtigung in Abhängigkeit der

Tab. 6.4: Tc-Konzentrationen in der Glaskeramikfritte C-31-3 EC-SPF-Na vor dem Erschmelzen in Graphittiegeln

Tc zugesetzt als	Tc-Konzentration in der Fritte
TcO ₂	0,369 Gew. %
NH ₄ TcO ₄	0,405 Gew. %
NaTcO ₄	0,410 Gew. %
KTcO ₄	0,422 Gew. %
CsTcO ₄	0,428 Gew. %

vorgelegten Tc-Menge ein linearer Zusammenhang angenommen werden. In dem geschlossenen System "Graphittiegel mit Deckel, in Quarzampulle eingeschmolzen" stellt sich somit kein Gleichgewicht zwischen dem freigesetzten und dem in der Schmelze verbliebenen Technetium ein (Abschn. 6.1.8).

Während der beim Erschmelzen der Fritte verdampfende Anteil der Glasmasse je nach Einwaage lediglich zwischen 3,5 und 1% liegt (Abb. 6.7), ist die Verflüchtigung des Technetiums, wie Abb. 6.6 b zeigt, trotz der reduzierenden Bedingungen sehr stark. Das läßt vermuten, daß die Verflüchtigung möglicherweise in der Anfangsphase der Wärmebehandlung stattfindet, während der sich das Boudouard-Gleichgewicht noch nicht vollständig eingestellt hat (Abschn. 6.2.2).

Bereits Abb. 6.6 zeigt, daß der Technetium-Austrag von der chemischen Form abhängt, in der es der Fritte zugesetzt wird. Deutlicher noch geht dies aus Abb. 6.8 hervor, in der der vom Glas eingeschlossene Anteil des in der Fritte vorgelegten Technetiums gegen die Masse der perlenförmigen Glasproben aufgetragen ist. Diese Darstellung eliminiert die Abhängigkeit des Einbauverhaltens von den geringfügig voneinander abweichenden Tc-Gehalten der Fritte bei den einzelnen Dotierungen. Ab einer Glasmasse von 300 bis 400 mg nimmt der eingebaute Anteil - im Rahmen der Streuung - konstante Werte an, wobei mit TcO₂-Dotierung eine Obergrenze von ca. 80% erreicht wird, während die Untergrenze bei CsTcO₄-Dotierung ca. 50% beträgt.

CsTcO₄ nimmt unter den als Frittenzusatz verwendeten Pertechnetaten eine Sonderrolle ein. Bei Dotierung mit CsTcO₄ sind die ermittelten Tc-Einbauanteile signifikant niedriger als bei Dotierung mit NaTcO₄, KTcO₄ oder NH₄TcO₄. Auch

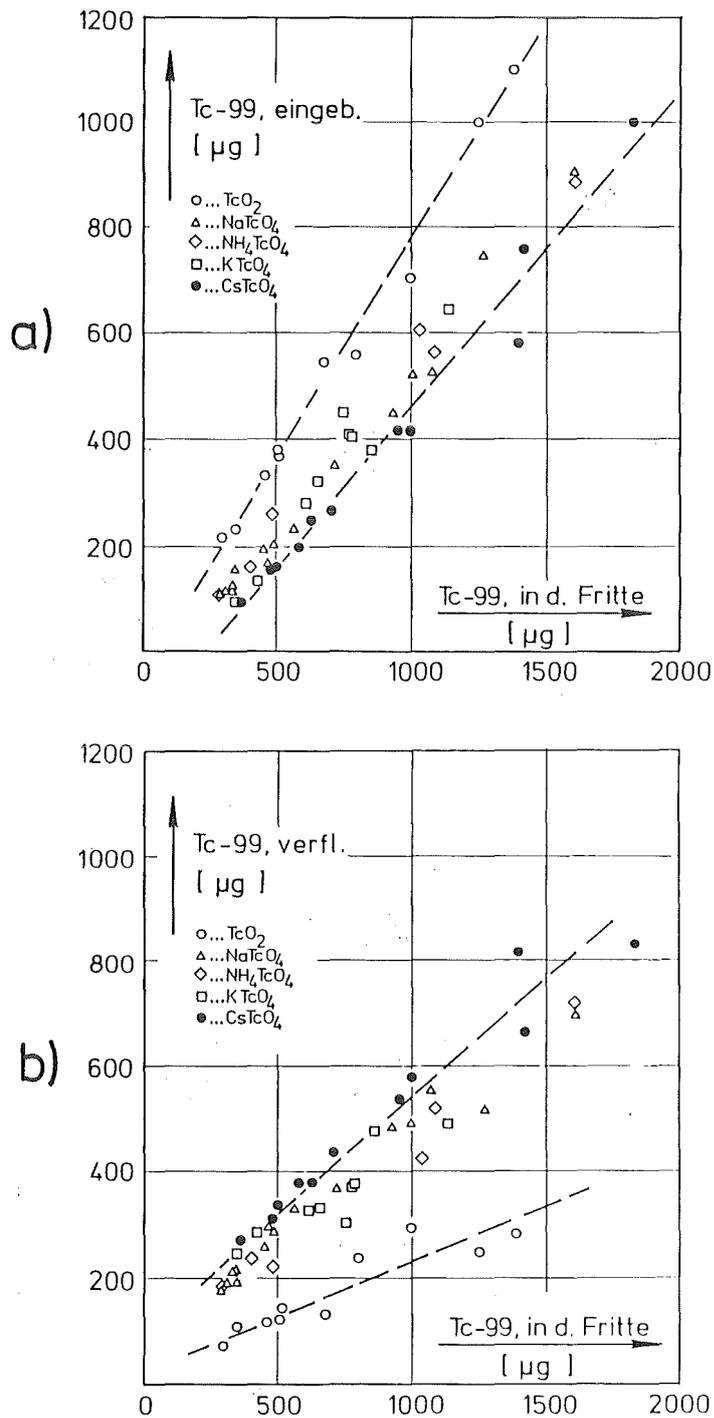


Abb. 6.6: Eingebaute Absolutmengen an Technetium a) und verflüchtigte Absolutmengen an Technetium b) als Funktion der entsprechend der Einwaage in der Fritte vorgelegten Technetium-Menge bei Dotierung mit verschiedenen Technetium-Verbindungen.

dies deutet darauf hin, daß sich die Hauptmenge des nicht eingebauten Technetiums während der Anfangsphase der Wärmebehandlung verflüchtigt,

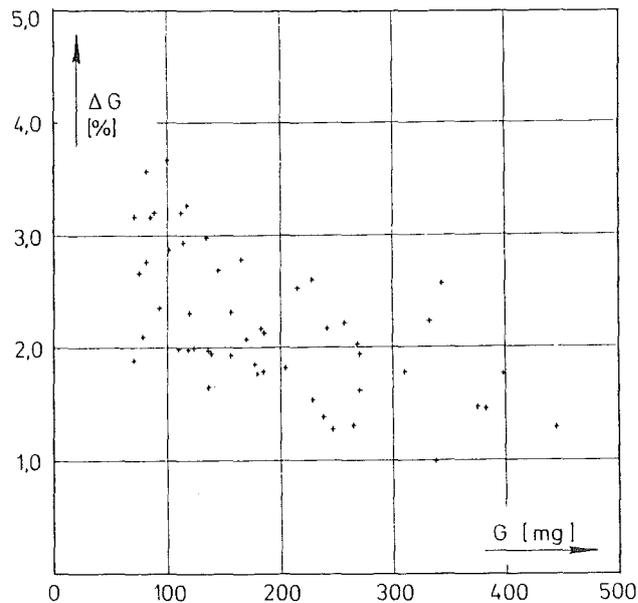


Abb. 6.7: Verflüchtigter Massenanteil der Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na beim Erschmelzen der Fritte in Graphit-Tiegeln als Funktion der Glasmasse G (2 h bei 1200°C)

wenn die langsam erweichenden Frittenkörnchen von Pertechnetat-Schmelze überzogen sind. Wie in Abschn. 6.2.2 diskutiert worden ist, wird in diesem Stadium die Technetium-Verflüchtigung durch Schmelz-, Siede- und Zersetzungstemperaturen der jeweiligen Pertechnetate oder durch Wechselwirkungen der Pertechnetat-Schmelze mit dem Matrix-Glas kontrolliert.

Da CsTcO_4 mit 594,7°C den höchsten Schmelzpunkt der Alkali-Pertechnetate besitzt, ist eine durch Wechselwirkung der Pertechnetat-Schmelze mit der silikatischen Matrix bedingte Technetium-Freisetzung insofern unwahrscheinlich, als diese Wechselwirkung bei den tieferschmelzenden NaTcO_4 und KTcO_4 unter den experimentellen Bedingungen früher eintreten und die Verflüchtigung daher bei Dotierung der Fritte mit NaTcO_4 oder KTcO_4 höher sein sollte.

Demnach sind Dampfdruck und thermische Stabilität der Pertechnetat-Schmelzen die entscheidenden Parameter, die die Verflüchtigung kontrollieren. Für die Alkali-Pertechnetate liegen diesbezüglich keine Daten vor, wohl aber für andere polyanionische Salze wie z.B. die Alkali-Nitrate, die ein analoges Verhalten erwarten lassen. Untersuchungen der thermischen Stabilität von Alkali-, Erdalkali- und Schwermetall-Nitraten haben ergeben, daß die

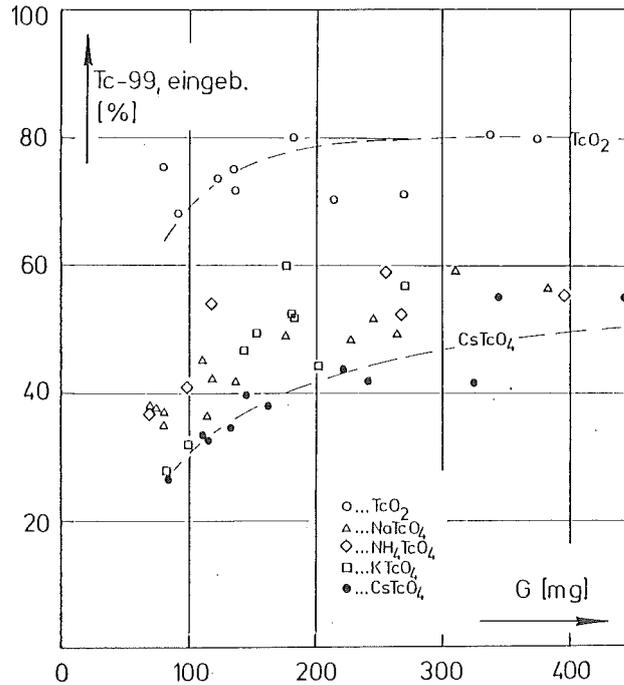


Abb. 6.8: Technetium-Einbauanteil von verschiedenen Technetium-Verbindungen beim Er-schmelzen der Glaskera-mikfritte C-31-3 EC- SPF-Na in Graphit-Tiegeln als Funktion der Glasmasse G (2 h bei 1200°C)

Verflüchtigung von CsNO₃ im Temperaturbereich bis 1000°C im Vergleich mit den anderen Nitraten am höchsten ist und in der hohen Flüchtigkeit der sich bei der Zersetzung bildenden Cäsiumoxide begründet liegt /89/. Arbeiten von Lamoreaux und Hildenbrand /90/ zeigen, daß die Verdampfungsraten der Monoxide, Peroxide und Superoxide des Cäsiums in dem hier interessierenden Temperaturbereich von 600°C bis 1000°C um mindestens drei Größenordnungen größer sind als die Verdampfungsraten der unter gleichen Bedingungen stabilen Oxide der übrigen Alkali-Metalle. Da der Dampfdruck von Tc₂O₇ bereits bei 310,6°C eine Atmosphäre beträgt /17/, sollten sich daher bei der thermischen Zersetzung einer CsTcO₄-Schmelze nach: (vereinfacht) $2\text{CsTcO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Tc}_2\text{O}_7(\text{g})$ Cäsium und Technetium zeitgleich verflüchtigen.

Tatsächlich beobachteten Krebs et al. /55/ beim Verglasen von HAW-Simulat eine parallele Austragskinetik von Cäsium und Technetium. In einer vorangehenden Arbeit aus dem gleichen Haus, die sich mit der Spaltprodukt-Emission aus trockenem HAW-Simulat im Temperaturbereich von 200°C bis 1100°C befaßt, berichten Baumgärtner et al. /53/ über das Auftreten von sowohl glasartigen wie auch kristallinen Aerosolpartikeln, die Cäsium und siebenwertiges Technetium

im stöchiometrischen Verhältnis enthalten. Sie schließen daraus auf eine gemeinsame Verflüchtigung in Form von CsTcO_4 . Lammertz et al. /52/ fanden dagegen bei ihren Untersuchungen des Technetium-Austrags bei der HAW-Verglasung keine Anhaltspunkt für eine Verflüchtigung als CsTcO_4 .

6.2.3.2 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils von der Schmelzzeit

Die Abhängigkeit des Technetium-Austrags von dem jeweiligen der Fritte zugesetzten Alkali-Perotechnetat weist bereits darauf hin, daß sich die Hauptmenge des Technetiums während der Anfangsphase der Wärmebehandlung verflüchtigt.

Für die nähere Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Technetium-Austrags beim Erschmelzen der Glaskeramikkfritte C-31-3 EC-SPF-Na in reduzierender Atmosphäre wurde das verwendete Tc-99 (Tc-99-Gehalt der Fritte = 0,41 Gew.% als NaTcO_4) mit dem kurzlebigen Tc-96 markiert (Abschn. 6.1.9.2).

Zunächst wurden drei der markierten Glasproben zwei Stunden bei 1200°C erschmolzen. Dabei lagen die Einwaagen der Fritte zwischen 110 und 140 mg, so daß aufgrund der in Abb. 6.7 dargestellten Abhängigkeit des Tc-99-Einbauanteils von der Glasmasse bei der mit Tc-96 markierten Fritte Tc-Einbauanteile zwischen 35 und 50% zu erwarten waren. Nach dem Abkühlen der Schmelzperlen wurde die Tc-96-Aktivität des Glases γ -spektrometrisch bestimmt und der Tc-96-Einbauanteil durch Vergleich mit der als Referenz dienenden, mit Tc-96 markierten, jedoch nicht erschmolzenen Fritte ermittelt. Anschließend wurden die Glasproben zwei weitere Male der gleichen Wärmebehandlung unterzogen.

Wie das Balkendiagramm in Abb. 6.9 zeigt, bleiben die nach dem ersten zweistündigen Schmelzen ermittelten Tc-96-Einbauanteile, die bei allen drei Proben zwischen 36 und 48% liegen, bei den weiteren Wärmebehandlungen im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant.

Um trotz des relativen Fehlers der γ -Spektroskopie von 7% Aussagen über eine eventuelle Technetium-Verflüchtigung bei längeren Schmelzzeiten machen zu können, wurden in einem zweiten Experiment zwei Glasproben zweimal je 30 Minuten bei 1200°C erschmolzen. Diesmal wurden bei der zweiten Schmelze

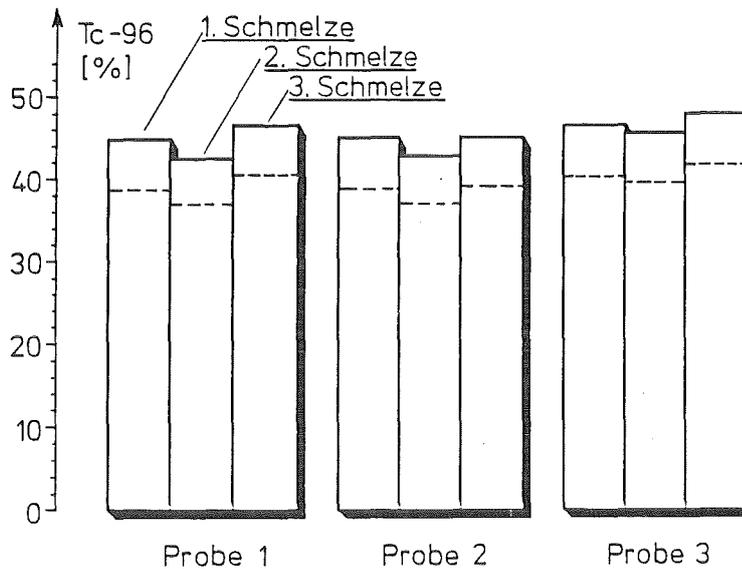


Abb. 6.9: In Glas eingebauter Technetium-96-Anteil bei mehrmaligem Erschmelzen von drei Glasproben (Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na, Tc-99-Gehalt = 0,41 Gew.% als NaTcO_4 ; jeweils 2 h bei 1200°C in Graphit-Tiegeln)

frische, d.h. nicht mit Technetium kontaminierte Tiegel verwendet, die anschließend im γ -Detektor ausgemessen wurden. Durch die Tc-96-Kontamination der Tiegel konnten auf diese Weise auch kleine Mengen von verflüchtigtem Technetium bestimmt werden.

Wie in Abb. 6.10 dargestellt, verflüchtigen sich bei der zweiten Wärmebehandlung der beiden Glasproben nur noch 0,36 bzw. 0,42% des ursprünglich in der Fritte vorhandenen Tc-96. Das bedeutet, daß im Laufe eines insgesamt einstündigen Erschmelzens unter den experimentellen Bedingungen mehr als 99% des verflüchtigten Technetiums in den ersten 30 Minuten freigesetzt werden. Das Experiment läßt allerdings offen, ob diese geringe Verflüchtigung auf die reduzierende Wirkung der CO-Atmosphäre zurückzuführen ist oder aber auf die niedrige Migrationsgeschwindigkeit des Technetiums beim Transport aus dem Inneren an die Oberfläche der schmelzflüssigen Perle.

Zusammen mit der gefundenen Abhängigkeit des Technetium-Austrags von dem jeweiligen, der Fritte zugesetzten Alkali-Perotechnetat läßt sich sagen, daß die Technetium-Verflüchtigung unter den experimentellen Bedingungen bei Perotechnetat-Dotierung in der Anfangsphase der Wärmebehandlung, also vor

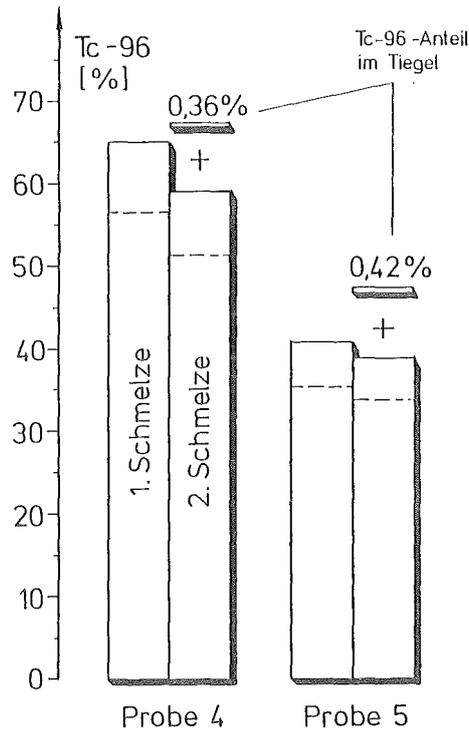


Abb. 6.10: Eingebauter bzw. verflüchtigter Technetium-96-Anteil bei zweimaligem Erschmelzen von zwei Glasproben (Glaskeramikfritte C-31-3 EC-SPF-Na, Tc-99-Gehalt = 0,41 Gew.% als NaTcO_4 ; jeweils 30 min bei 1200°C in Graphit-Tiegeln)

dem Zusammenschmelzen der Fritte, stattfindet und durch das thermische Verhalten der jeweiligen Pertechneat-Schmelze vorgegeben wird.

In Anhang, S. 103 sind die mit der Tc-96-Tracer-Technik gewonnenen Ergebnisse mit den Tc-99-Gehalten verglichen, die nach Abklingen der Tc-96-Aktivität, wie in Abschn. 6.1.9.1 beschrieben, ermittelt wurden.

6.2.3.3 Technetium-Einbau in Glas bei Gegenwart von pulverförmigem metallischen Silizium

Die Ausbildung einer im wesentlichen aus Na_2MoO_4 bestehenden, wasserslöslichen "gelben Phase" beim Erschmelzen von HAW-haltigen Gläsern wurde frühzeitig als Problem erkannt und untersucht. In Labor- und Technikumsexperimenten konnte gezeigt werden, daß durch Zusatz einiger Gewichtsprozent metallischen Siliziums zur Glasschmelze sechswertiges Molybdän zu niederwertigem reduziert wird, wodurch die Ausfällung von Na_2MoO_4 unterbleibt /91,92,93/. Die Optimierung der erforderlichen Silizium-Menge ist allerdings schwierig, da Silizium im Überschuß die im HAW ebenfalls vorkommenden Oxide von Zink, Cadmium und Tellur bis zum Metall reduzieren kann, wodurch sich diese Elemente aufgrund ihrer niedrigen Siedepunkte rasch aus der Glasschmelze verflüchtigen /91/.

Ausgehend von der Überlegung, daß Silizium siebenwertiges Technetium in niederwertiges und damit weniger flüchtiges überführen kann, wurde der Einfluß von pulverförmigem Silizium, das der technetiumdotierten Fritte zugesetzt wurde, auf die Technetium-Aufnahme einer Glasschmelze untersucht. Hierzu diente die HAW-Simulat-haltige Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na, die sowohl mit TcO_2 (0,370 Gew.% Tc) als auch mit NaTcO_4 (0,390 Gew.% Tc) dotiert war. Die Fritte wurde mit pulverförmigem Silizium vermischt, in Portionen zwischen 510 und 560 mg in Platin-Tiegel eingewogen, die anschließend unter Luftsauerstoff in Quarzampullen eingesiegelt wurden. Die Quarzampullen mit dem Reaktionsgut wurden rasch in den auf 1200°C vorgeheizten Ofen eingebracht und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

In Abb. 6.11 ist der eingebaute Anteil des im Ausgangsmaterial vorhandenen Technetiums gegen die Si-Konzentration in der Fritte aufgetragen. Bei einer Si-Konzentration in der Fritte von 0,1 Gew.% ist der eingebaute Tc-Anteil maximal und mit 52,1% für TcO_2 - und 50,8% für NaTcO_4 -Dotierung für beide Dotierungen annähernd gleich. Gegenüber den ohne Si-Zusatz erschmolzenen Proben konnten die Tc-Einbauanteile im Fall von TcO_2 -Dotierung um 74% und bei NaTcO_4 -Dotierung um 94% verbessert werden. Bei Zusatz von 0,5 und 1,0 Gew.% Si in der Fritte fallen die Tc-Einbau-Anteile fast wieder auf die Werte, die ohne Si-Zusatz erzielt wurden. Die verwendeten Platin-Tiegel wurden nach dem Herauslösen der Schmelze an einem Gas-Durchflußzähler qualitativ

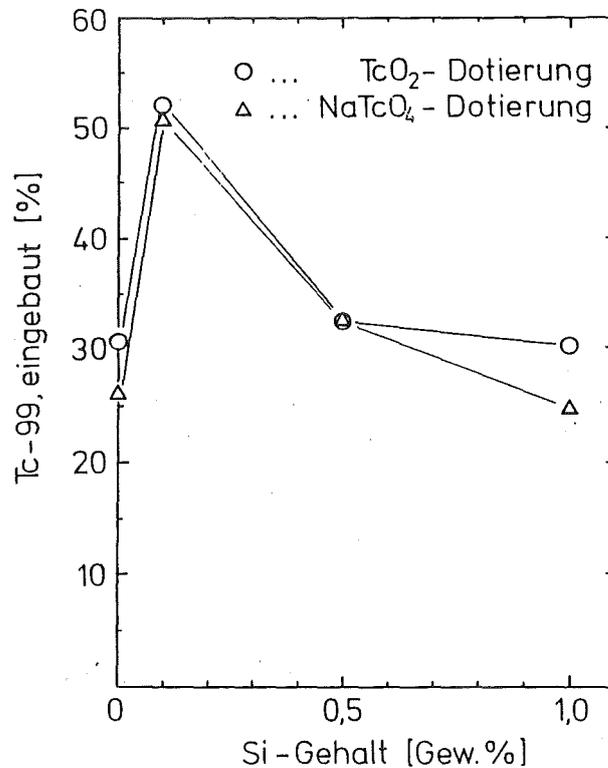


Abb. 6.11: In Glas eingebauter Technetium-99-Anteil beim Erschmelzen von TcO₂- bzw. NaTcO₄-dotierter Glaskeramikfritte C-31-3 EC-SPF-Na bei Frittenzusatz von metallischem Silizium (2 h bei 1200°C in Platin-Tiegeln unter Luft-Sauerstoff)

ausgemessen. Dabei ergab sich sowohl für TcO₂- wie auch für NaTcO₄-Dotierung folgendes Bild:

- 0,1 Gew.% Si in der Fritte: Tiegel nicht kontaminiert
- 0,5 Gew.% Si in der Fritte: Tiegel kontaminiert
- 1,0 Gew.% Si in der Fritte: Tiegel stark kontaminiert.

Die Kontamination der Tiegel, die auch durch Spülen mit 3N HNO₃ nicht zu beseitigen war, deutet darauf hin, daß das Technetium bis zum Metall reduziert worden ist und sich dann mit Platin legiert hat. Bei Verwendung von

keramischen Tiegeln wäre es folglich als metallische Phase in der Schmelze verblieben.

Der Versuch zeigt, daß bereits ab einem Siliziumgehalt der Fritte von 0,1 Gew.% der eingebaute Tc-Anteil unter den experimentellen Bedingungen signifikant steigt. Die bei der Untersuchung der gelben Phase aufgetretene Reduktion von Zink, Cadmium und Tellur zum Metall wurde hingegen bei Si-Frittgehalten von 3 Gew.% beobachtet /91/.

Die im Laufe dieser Untersuchungen erschienene Arbeit von Kerber /56/ befaßt sich ebenfalls mit der Reduzierung des Technetium-Austrags durch der Fritte vor dem Erschmelzen zugesetztes Silizium. Kerber fand bei Dotierung der Fritte mit NH_4TcO_4 einen Rückgang der Technetium-Verflüchtigung von 33% (ohne Si) auf 6% (mit 0,1 Gew.% Si) und bei Dotierung mit amorphem TcO_2 -Hydrat von 24% (ohne Si) auf 8% (mit 0,1 Gew.% Si). Seine Ergebnisse sind mit den eigenen Daten nicht direkt vergleichbar, da die Experimente unter anderen Bedingungen stattfanden.

6.2.4 Erschmelzen von technetiumhaltigem Glas in oxidierender Atmosphäre

6.2.4.1 Das Technetium-Gleichgewicht zwischen Schmelze und Gasphase

Bei den Schmelzversuchen, die unter Verwendung von in Quarzampullen eingesiegelten Graphit-Tiegeln durchgeführt wurden, ließ sich eine Gleichgewichtseinstellung zwischen dem in der Schmelze verbliebenen und dem in der Gasphase befindlichen Technetium ausschließen. Das freigesetzte Technetium diffundiert in die Graphitstruktur ein und wird somit ständig aus der Gasphase entfernt. Dies konnte mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung gezeigt werden (Abschn. 6.1.8).

Bei den in Platin-Tiegeln durchgeführten Experimenten steht dagegen ein dem Graphit als "Technetium-Getter" entsprechendes Medium nicht zur Verfügung, so daß trotz der kurzen Schmelzzeiten und der, verglichen mit wäßrigen Systemen, hohen Viskosität der Glasschmelze ein stationäres Technetium-Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen nicht ausgeschlossen werden kann, zumal das Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Schmelze bei den kleinen Fritten-Einwaagen (< 1 g) relativ groß ist. In welchem Ausmaß der beim oxidierenden Erschmelzen eingebaute Anteil des im Frittenausgangsmaterial vorgelegten

Technetiums durch ein eventuelles Phasengleichgewicht vorgegeben wird, kann untersucht werden, indem man das System aus seiner Gleichgewichtslage entfernt, - z.B. das Technetium aus der Gasphase abzieht -, und beobachtet, ob sich ein neues Gleichgewicht einstellt.

Zu diesem Zweck wurde technetiumhaltige Fritte (Borosilikatglasfritte GP 98/12 mit 0,27 Gew.% Tc als NaTcO_4) in einen Platin-Tiegel eingewogen, unter Luft in eine Quarzampulle eingesiegelt und 6 Stunden lang bei 1200°C zu einer homogenen Glasmasse erschmolzen. Nach dem Abkühlen und dem Öffnen der Ampulle wurde der Tiegel mit der erstarrten Schmelze gewogen, in eine frische Quarzampulle eingesiegelt und derselben Wärmebehandlung unterworfen wie zuvor. Das beim Schmelzen verflüchtigte Technetium kondensiert beim Abkühlen an den Innenwänden der Quarzampulle als Tc_2O_7 und kann nach dem vorsichtigen Öffnen der Ampulle quantitativ bestimmt werden (Anhang S. 104). Durch mehrfaches Wiederholen dieser Prozedur wird so das verdampfte Technetium diskontinuierlich aus dem Phasengleichgewicht entfernt. Die Subtraktion der verflüchtigten von der im Ausgangsmaterial vorgelegten Technetium-Menge ermöglicht die Verfolgung des Technetium-Gehalts der Glasschmelze nach der jeweiligen Wärmebehandlung. Nach dem letzten Schmelzen wurde die Glasmasse aus dem Platin-Tiegel herausgelöst und der tatsächliche Technetium-Gehalt, wie in Abschn. 6.1.9.1 beschrieben, bestimmt. Die Differenz aus dem gemessenen und dem berechneten Technetium-Gehalt des Glases nach dem letzten Schmelzen diente zur Abschätzung des Fehlerbereiches, indem durch Addition der verflüchtigten, analytisch bestimmten Technetium-Mengen zu der nach dem letzten Schmelzen im Glas verbliebenen, analytisch bestimmten Technetium-Menge wieder rückgerechnet und eine zweite Reihe von Technetium-Gehalt-Werten erhalten wurde.

Abb. 6.12 zeigt die nach den einzelnen Wärmebehandlungen verflüchtigten, kumulierten Anteile des im Ausgangsfrittenmaterial vorgelegten Technetiums. Nach dem siebten Erschmelzen sind 95,3% des anfänglich vorhandenen Technetiums aus dem Glasbad entwichen. Der Technetium-Gehalt des Glases fällt dabei, wie Abb. 6.13 wiedergibt, von 0,27 Gew.% Technetium in der Fritte auf 0,0069 Gew.% in der siebenmal erschmolzenen Glasmasse. Der experimentelle Befund zeigt, daß sich unter den experimentellen Bedingungen ein Technetium-Gleichgewicht zwischen Schmelze und Gasphase einstellt.

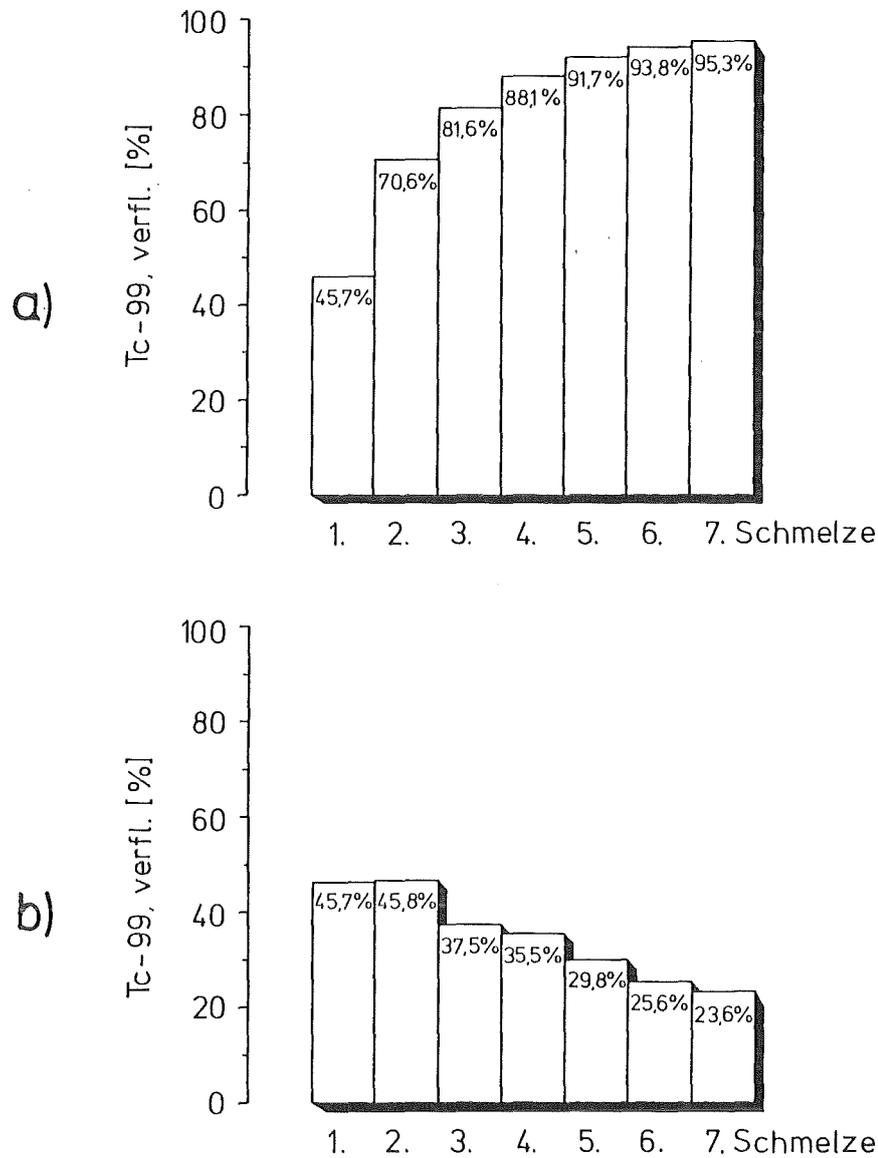


Abb. 6.12: verflüchtigter Technetium-Anteil bei mehrfachem Erschmelzen des Borosilikatglases GP 98/12 unter Luftsauerstoff in Quarzampullen (6 h bei 1200°C; Tc-Gehalt des Ausgangsfrittenmaterials 0,27 Gew.% als NaTcO₄)
a) integraler verflüchtigter Anteil;
b) differentieller verflüchtigter Anteil.

Löslichkeitsgewichte von H₂O /83/, CO₂ /84/ oder SO₃ /85/ in Glasschmelzen sind seit langem untersucht. Im Gegensatz zur physikalischen Löslichkeit von Gasen wie He, Ne oder N₂ im Glas /94/ spricht man im Fall von H₂O, CO₂ bzw. SO₃ von

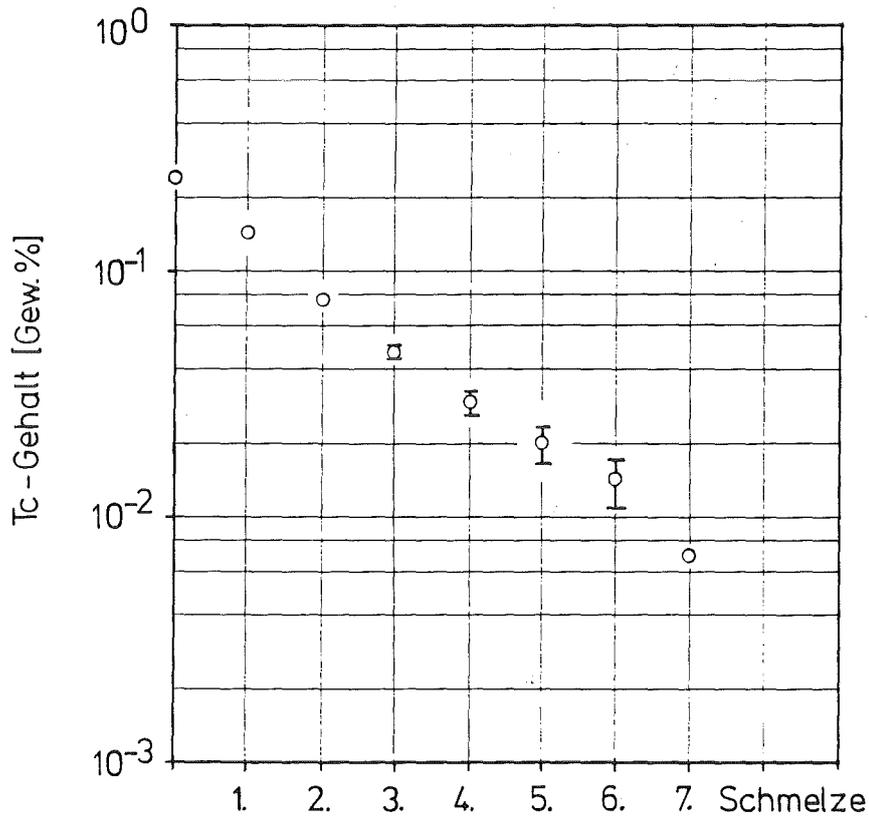
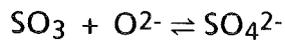
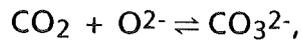
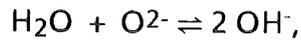


Abb. 6.13: Technetiumgehalt des Borosilikatglases GP 98/12 bei mehrfachem Erschmelzen unter Luftsauerstoff in Quarzampullen (1200°C, je 6 h)

chemischer Löslichkeit. Man nimmt ein Gleichgewicht der Neutralteilchen und der O^{2-} -Ionen der Schmelze mit den aus diesen gebildeten Anionen an. (Die O^{2-} -Ionen treten dabei, wie in Abschn. 6.1.3 ausgeführt, nicht in freier Form in der Schmelze auf, sondern unterliegen ihrerseits einem Gleichgewicht mit der silikatischen Matrix). Eine vereinfachende Formulierung von Gleichgewichten

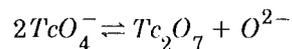
wie



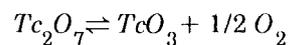
bringt zum Ausdruck, daß die chemische Löslichkeit dieser Gase mit zunehmender Basizität der Schmelze steigt.

Schon Bradleys Untersuchungen, der nach dem Erschmelzen von technetiumhaltigem Borosilikatglas das Technetium in der Schmelze mittels Autoradiographie in kleinen Bläschen lokalisierte /58/, weisen auf eine chemische Löslichkeit des Technetiums im Glas unter oxidierenden Bedingungen hin. Blasenbildung in Glasschmelzen ist ein im Zusammenhang mit chemisch gelösten Gasen häufig beobachtetes Phänomen /95/.

In Analogie zur chemischen Löslichkeit der o.g. Gase läßt sich die Technetium-Freisetzung unter den experimentellen Bedingungen mit



wiedergeben, unter der Annahme, daß Tc_2O_7 bei den Temperaturen des Glasschmelzens thermisch stabil ist. Zwar kondensiert das verflüchtigte Technetium nach der Wärmebehandlung an den Innenwänden der Quarzampulle deutlich erkennbar als Tc_2O_7 (Ausbildung eines schwach gelblichen Filmes, der wasserlöslich ist), jedoch ist die thermische Stabilität von Tc_2O_7 nur bis $310,5^\circ\text{C}$ nachgewiesen, wie Abb. 3.1, S. 8 zeigt. Die Existenz von TcO_3 , das sich gemäß



bilden kann, ist bislang nicht bestätigt worden /96/. Auf die Berechnung des Partialdrucks einer gasförmigen Technetiumspezies wurde daher verzichtet. Die quantitative Bestimmung des verflüchtigten Technetiums bei bekanntem Innenvolumen der Quarzampulle gestattet lediglich die Berechnung der Technetium-Konzentration in der Gasphase. Diese ist in Abb. 6.14 doppellogarithmisch gegen den Technetiumgehalt der Schmelze aufgetragen. Die Steigung der Regressionsgeraden liegt zwischen 1,18 und 1,43. Entsprechend

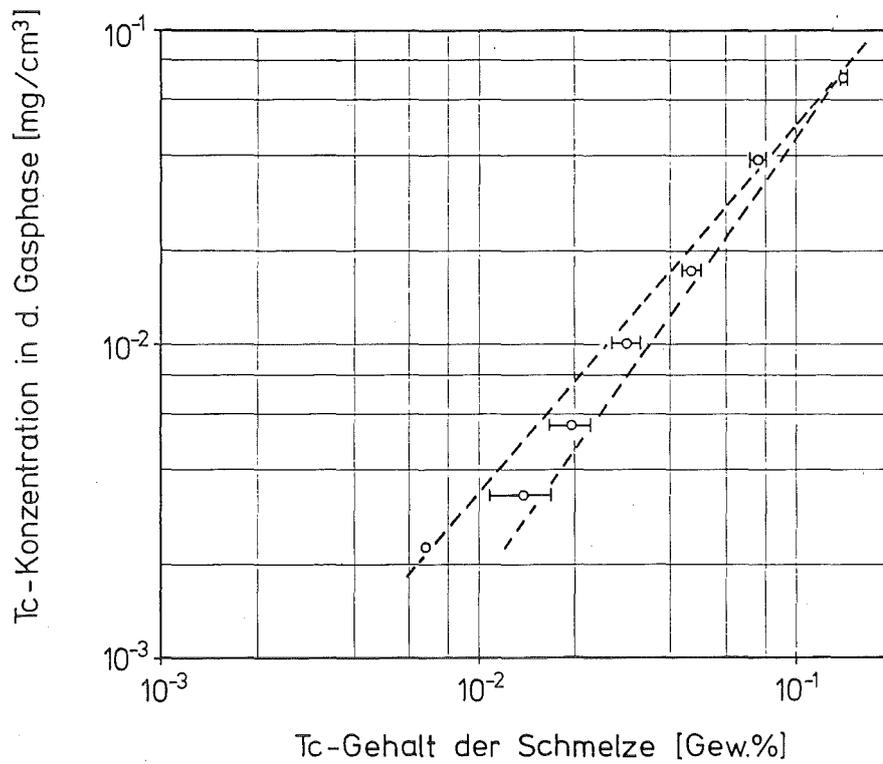


Abb. 6.14: Technetium-Konzentration in der Gasphase als Funktion des Technetium-Gehaltes der Glasschmelze (Borosilikatglas GP 98/12, Schmelztemperatur 1200°C)

dem Henry'schen Gesetz würde eine Steigung von 1 auf eine einkernige, eine Steigung von 2 auf eine zweikernige Technetiumspezies in der Gasphase deuten. Möglicherweise ist die Schmelzdauer von 6 Stunden für eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zu kurz.

6.2.4.2 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils von der chemischen Form des der Fritte zugesetzten Technetiums

Die bereits für die Schmelzexperimente in Graphit-Tiegeln verwendete, Technetium-dotierte Glaskeramikfritte (Tab. 6.4) wurde 2 Stunden lang in Platin-Tiegeln erschmolzen. Die Platin-Tiegel standen in Quarzampullen, die unter Luft versiegelt worden waren. Die Einwaagen lagen zwischen 480 und 700 mg. Die in Abb. 6.15 dargestellten Tc-Einbauanteile wurden aus Doppelproben ermittelt, wobei die angegebenen Mittelwerte mit einem relativen Fehler von $\leq 1,9\%$ behaftet sind.

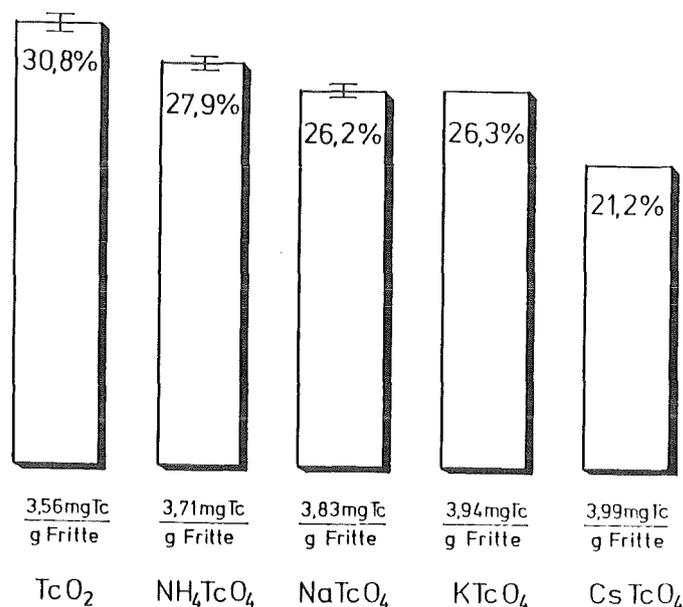


Abb. 6.15: In Glas eingebauter Technetium-Anteil aus Technetiumverbindungen in Glaskeramikfritte nach dem Erschmelzen (Glas-keramikfritte C-31-3 EC-SPF-Na; 2 h bei 1200°C in Platin-Tiegeln unter Luftsauerstoff)

Die Abhängigkeit der Verflüchtigung des Technetiums von der dem Glasfrittenpulver zugesetzten Technetiumverbindung ist qualitativ die gleiche wie beim Erschmelzen der Gläser in Graphit-Tiegeln: Mit TcO_2 -Dotierung wird maximaler, bei Zumischung von $CsTcO_4$ minimaler Einschluß beobachtet.

Während aber bei der Verwendung von Graphit-Tiegeln eine genaue Differenzierung des Einbauverhaltens nach NH_4TcO_4 -, $NaTcO_4$ - und $KTcO_4$ -

Dotierung aufgrund der großen Streuung der Meßwerte unmöglich war, kann beim Erschmelzen in Platin-Tiegeln beobachtet werden, daß der eingebaute Technetium-Anteil bei NH_4TcO_4 -Dotierung signifikant höher ist als bei NaTcO_4 - und KTcO_4 -Dotierung. Offenbar reduziert das aus dem NH_4TcO_4 stammende Ammoniak zumindest einen Teil des siebenwertigen Technetiums zu vierwertigem.

NaTcO_4 und KTcO_4 unterscheiden sich als Technetium-Quelle im Ausgangsmaterial hinsichtlich der Höhe des eingebauten Anteils nicht.

Das bei der Verwendung von Platin-Tiegeln noch deutlicher als bei der Verwendung von Graphit-Tiegeln beobachtete differenzierte Einbauverhalten der unterschiedlichen Pertechnetate zeigt, daß sich das Technetium-Gleichgewicht zwischen Schmelze und Gasphase bei einer Schmelzdauer von 2 Stunden unter oxidierenden Bedingungen noch nicht nennenswert einstellt. Die nach einer Wärmebehandlungsdauer von 2 Stunden ermittelten Tc-Einbauanteile repräsentieren daher im wesentlichen den während des Zusammenschmelzens der Frittenkörnchen nicht verflüchtigten, vom Glas eingeschlossenen Anteil des in der Fritte vorgelegten Technetiums.

6.2.4.3 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils vom Frittenmaterial

Die Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils von der verwendeten Fritte wurde an der HAW-Simulat enthaltenden Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na, dem HAW-Simulat enthaltenden Borosilikatglas GP 98/12 sowie an dem Borosilikatglas VG 98/12 untersucht. Das Borosilikatglas VG 98/12 ist die HAW-Oxid-freie Grundglasmatrix des Glasproduktes GP 98/12. Die Zusammensetzung der Gläser ist in Tab. 6.1 wiedergegeben. . Wie in Abschn. 6.1.3 diskutiert, unterscheiden sich die Borosilikatgläser von der Glaskeramik vor allem durch ihre höhere Basizität und, daraus resultierend, ihre unterhalb von 1200°C niedrigere Viskosität.

Alle Fritten wurden vor ihrer Dotierung mit TcO_2 und NaTcO_4 nochmals im Porzellan-Mörser durchgerieben, um möglichst gleiche Korngrößenverteilungen zu gewährleisten. Die entsprechend Tab. 6.5 dotierten, in Portionen zwischen 460 und 650 mg eingewogenen Fritten wurden zwei

Tab. 6.5: Technetium-Konzentrationen in der Fritte sowie im Glas beim Erschmelzen von TcO_2 - bzw. $NaTcO_4$ -dotierten Glasfritten

Fritte	Technetium zugesetzt als	Tc-Konzentration in der Fritte [Gew. %]	Tc-Konzentration im erschmolzenen Glas [Gew. %]
C-31-3 EC-SPF-Na	TcO_2	0,356	0,110
	$NaTcO_4$	0,383	0,100
GP 98/12	TcO_2	0,281	0,155
	$NaTcO_4$	0,270	0,146
VG 98/12	TcO_2	0,280	0,172
	$NaTcO_4$	0,269	0,147

Stunden bei $1200^\circ C$ in Platin-Tiegeln erschmolzen. Die Platin-Tiegel mit dem Reaktionsgut wurden zuvor unter Luftsauerstoff in Quarzampullen eingesiegelt. Der vom erschmolzenen Glas eingeschlossene Anteil des im Ausgangsmaterial vorgelegten Technetiums ist in Abb. 6.16 für die drei Fritten graphisch dargestellt. Aus der Darstellung geht hervor, daß der eingebaute Technetium-Anteil bei den beiden Borosilikatgläsern beträchtlich höher als derjenige bei der Glaskeramik ist. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man die unterhalb von $1200^\circ C$ höhere Viskosität der Glaskeramik gegenüber den Borosilikatgläsern berücksichtigt (Abb. 6.3). Unter den experimentellen Bedingungen - Einbringen der pulverisierten, dotierten Fritten in den vorgeheizten Ofen - erfolgt daher bei der Glaskeramik das Zusammenfließen der mit feinverteiltem TcO_2 bzw. mit $NaTcO_4$ -Schmelze benetzten Frittenkörnchen später als im Fall der beiden niedrigerviskosen Borosilikatgläser. Folglich ist bei der Glaskeramik die Verflüchtigung des Technetiums durch die längere Zeitdauer begünstigt, über die die mit maximaler Oberfläche auf den Frittenkörnchen verteilten Technetium-Verbindungen der in der Ampulle rasch bis zum thermischen Gleichgewicht ansteigenden Temperatur ausgesetzt sind.

Der Darstellung in Abb. 6.16 ist ferner zu entnehmen, daß beide Borosilikatgläser das aus der $NaTcO_4$ -Dotierung stammende Technetium in praktisch gleichen Anteilen aufnehmen, während bei TcO_2 -Dotierung die Grundglasmatrix VG 98/12 mit 61,6% des im Frittenmaterial vorhandenen Technetiums deutlich mehr Technetium einschließt als das Glasprodukt GP 98/12 mit 55,3% der vorgelegten Menge. Berücksichtigt man die geringfügig niedrigere Viskosität der Grundglasmatrix VG 98/12 gegenüber dem Glasprodukt

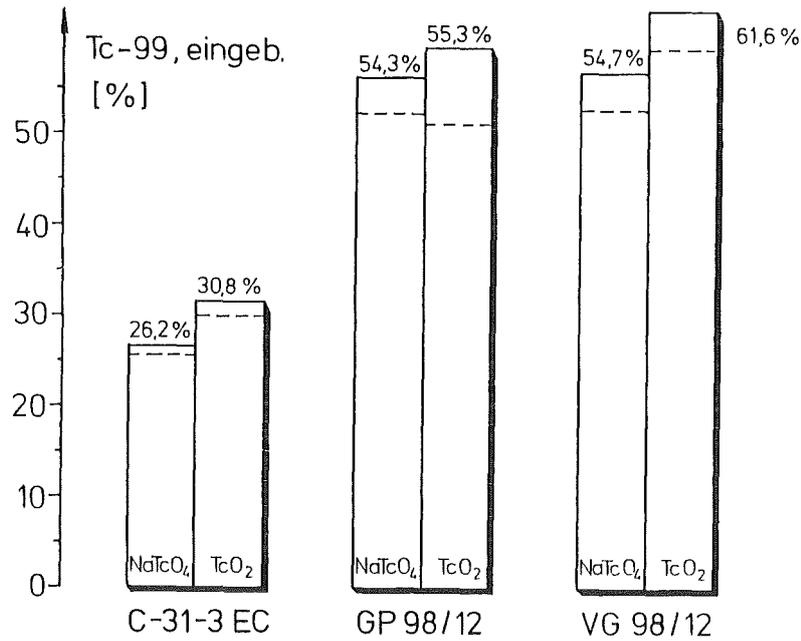


Abb. 6.16: In Glas eingebauter Technetium-99-Anteil beim Erschmelzen von TcO₂- bzw. NaTcO₄-dotierten Glasfritten

GP 98/12, so kann geschlossen werden, daß sich bei TcO₂-Dotierung die Hauptmenge des freigesetzten Technetiums später, d.h. bei höheren Temperaturen verflüchtigt als bei NaTcO₄-Dotierung. Das deutet darauf hin, daß das TcO₂ erst zum Tc₂O₇ oxidiert werden muß, um sich nennenswert zu verflüchtigen.

Die für die drei Gläser ermittelten Tc-Einbauanteile geben das Einbau- bzw. Verflüchtigungsverhalten von NaTcO₄ und TcO₂ in der Anfangsphase der Wärmebehandlung wieder. Bei der relativ kurzen Schmelzdauer ist, wie in Abschn. 6.2.4.2 gezeigt wurde, mit einer Einstellung des Technetium-Gleichgewichts zwischen Schmelze und Gasphase nicht zu rechnen. Die durch den Technetium-Partialdruck unter oxidierenden Bedingungen vorgegebene Löslichkeit des Technetiums in der Glasschmelze läßt sich jedoch in Analogie zu anderen chemisch gelösten Gasen wie H₂O, CO₂ oder SO₃ anhand der unterschiedlichen Basizitäten der Gläser qualitativ abschätzen:

Die Borosilikatgläser besitzen mit einem Alkalioxid-Gehalt von 18 Mol% eine größere Basizität als die Glaskeramik mit einem Alkalioxid-Gehalt von 7 Mol%. Aufgrund der größeren O²⁻-Ionenkonzentration liegt folglich in der

Borosilikatglasschmelze das Gleichgewicht $2\text{TcO}_4^- \rightleftharpoons \text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{O}_2^-$ mehr auf der Seite des Pertechnetats als in der Glaskeramikschmelze. Unter oxidierenden Bedingungen sollte daher die Löslichkeit von Technetium als Pertechnetat in der Borosilikatglasschmelze größer als in der Glaskeramikschmelze sein.

6.2.4.4 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils von der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit des Technetium-Einbaus wurde an dem Borosilikatglas VG 98/12 sowohl für TcO_2 -Dotierung (0,280 Gew.% Tc) wie auch für NaTcO_4 -Dotierung (0,269 Gew.% Tc) untersucht. Das dotierte Frittenmaterial wurde in Portionen zwischen 610 und 650 mg in Platin-Tiegel eingewogen, die anschließend unter Luftsauerstoff in Quarzampullen eingesiegelt wurden. Die Quarzampullen wurden rasch in den entsprechend vorgeheizten Ofen eingebracht und zwei Stunden bei den jeweiligen Temperaturen belassen. Nach dem Auflösen der Glasproben in $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ wurde ihr Technetium-Gehalt bestimmt. Der vom erschmolzenen Glas aufgenommene Anteil des im Frittenmaterial vorgelegten Technetiums ist in Bild 6.17 als Funktion der Schmelztemperatur wiedergegeben.

Sowohl bei TcO_2 - wie auch bei NaTcO_4 -Dotierung durchlaufen die Tc-Einbauanteile ein Maximum, das zwischen 1100°C und 1160°C liegt. In dem Bereich, in dem der Tc-Einbauanteil mit der Temperatur wächst, wird die Verflüchtigung offensichtlich durch das Zusammenfließen der Frittenkörnchen kontrolliert, das unter den experimentellen Bedingungen umso schneller erfolgt, desto höher die Temperatur des vorgeheizten Ofens ist. Je rascher die mit TcO_2 bzw. NaTcO_4 überzogenen Frittenkörnchen agglomerieren, desto mehr Technetium verbleibt in der sich ausbildenden Schmelze.

Bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt der Tc-Einbauanteil wieder. Unter den experimentellen Bedingungen kann hierfür ein Zusammenwirken von mehreren, teilweise gegenläufigen Prozessen verantwortlich sein.

Zum einen kann die bei anfänglicher Temperaturerhöhung beobachtete Reduzierung der Verflüchtigung überkompensiert werden durch eine ebenfalls durch Temperaturerhöhung ausgelöste beschleunigte Zersetzung bzw. Oxidation der in der Fritte vorgelegten Technetiumverbindung. Zum anderen erhöht sich mit steigender Temperatur der Technetium-Partialdruck in der

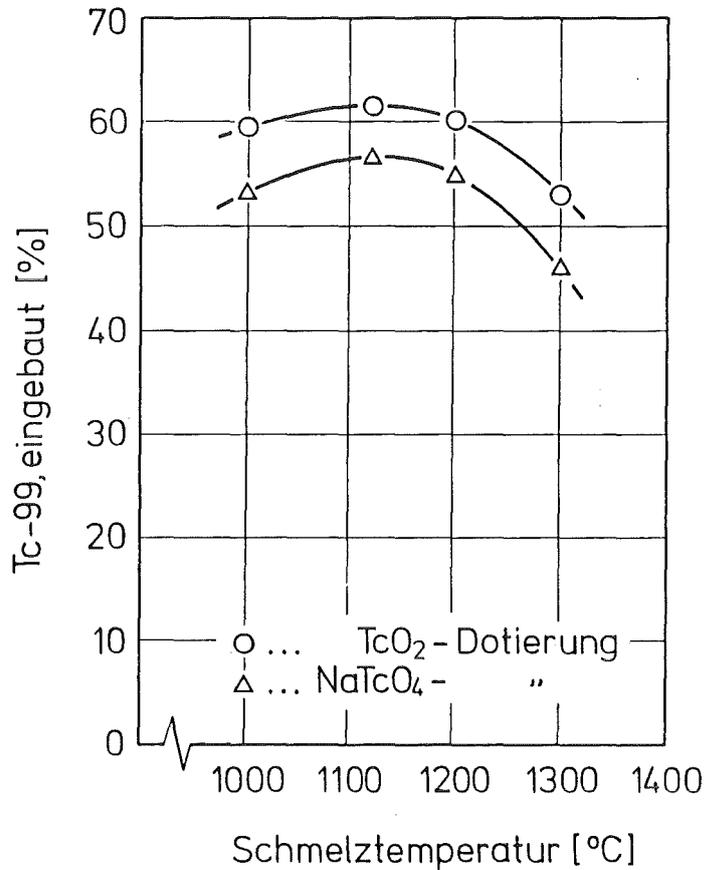


Abb. 6.17: In Glas eingebauter Technetium-99-Anteil nach dem Erschmelzen von TcO₂- bzw. NaTcO₄-dotierter Borosilikatglasfritte VG 98/12 bei verschiedenen Schmelztemperaturen (2 h in Platin-Tiegeln unter Luftsauerstoff)

geschlossenen Quarzampulle. Dieser Druckanstieg sollte, entsprechend dem Henry'schen Gesetz, eine Zunahme der Tc-Löslichkeit in der Schmelze bewirken. Desweiteren kann durch eine Temperaturerhöhung Technetium aus der Schmelze entweichen, wenn dadurch eine Verschiebung des zwischen Schmelze und Gasphase bestehenden Technetium-Gleichgewichts $2\text{TcO}_4^- \rightleftharpoons \text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{O}_2^-$ nach rechts ausgelöst wird.

Da bei dem Temperaturanstieg von 1150°C auf 1300°C die Viskosität des VG 98/12-Glases von ~100 auf ~30 dPa·s fällt (Abb. 6.3), kann der Stofftransport des Technetiums durch die dünnflüssiger werdende Schmelze so schnell werden, daß es schon bei den kurzen Schmelzzeiten von zwei Stunden zu solchen durch eine Gleichgewichtseinstellung verursachten Effekten kommt.

6.2.4.5 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils vom Technetium-Gehalt der vorgelegten Fritte

Für die Prozeßführung einer Verglasung von HAW ist die Abhängigkeit der Verflüchtigung einzelner Spaltprodukte von ihrem Gehalt im HAW-Kalzinat von Interesse. Daher wurde im Labor-Experiment die Abhängigkeit des Technetium-Einbaus vom Technetium-Gehalt im Frittenausgangsmaterial untersucht. Hierzu wurde die Borosilikatglasfritte VG 98/12 verwendet, die mit NaTcO_4 in unterschiedlichen Konzentrationen dotiert war. Das Technetium-dotierte Frittenmaterial wurde in Portionen zwischen 680 und 910 mg in Platin-Tiegel eingewogen, die anschließend unter Luftsauerstoff in Quarzampullen eingesiegelt wurden. Die Quarzampullen mit dem Reaktionsgut wurden rasch in den auf 1200°C vorgeheizten Ofen eingebracht und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Das Diagramm in Abb 6.18 zeigt sowohl die nach der Analyse ermittelten absoluten Technetium-Gehalte der erschmolzenen Gläser wie auch den auf den Technetium-Gehalt der Fritte bezogenen eingebauten Anteil als Funktion der Technetium-Konzentration in der Fritte. Obwohl der absolute Technetium-Gehalt des erschmolzenen Glases mit dem Technetium-Gehalt der Fritte steigt, nimmt der eingebaute, prozentuale Anteil des in der Fritte vorgelegten Technetiums mit steigendem Technetium-Gehalt der Fritte ab.

Wie bereits diskutiert, verflüchtigt sich ein großer Anteil des Technetiums unter den experimentellen Bedingungen zu Beginn der Wärmebehandlung, wenn unmittelbar nach dem Einbringen in den Ofen das NaTcO_4 schmilzt, die Frittenkörnchen mit einem Flüssigkeitsfilm aus Schmelze bedeckt und sich anschließend zersetzt. Diese Zersetzung kann auch unter Mitbeteiligung der silikatischen Matrix erfolgen (Abschn. 6.2.2). Das bereits bei 378°C schmelzende NaTcO_4 kann dabei einerseits Reaktionspartner sein, andererseits aber auch als Flußmittel wirken, das diese Wechselwirkung beschleunigt. Das mit steigender Technetium-Konzentration der Fritte beobachtete Abnehmen des Tc-Einbauanteils läßt vermuten, daß die Technetium-Verflüchtigung beim Erschmelzen von NaTcO_4 -dotierter Fritte durch eine Wechselwirkung mit der silikatischen Matrix hervorgerufen wird.

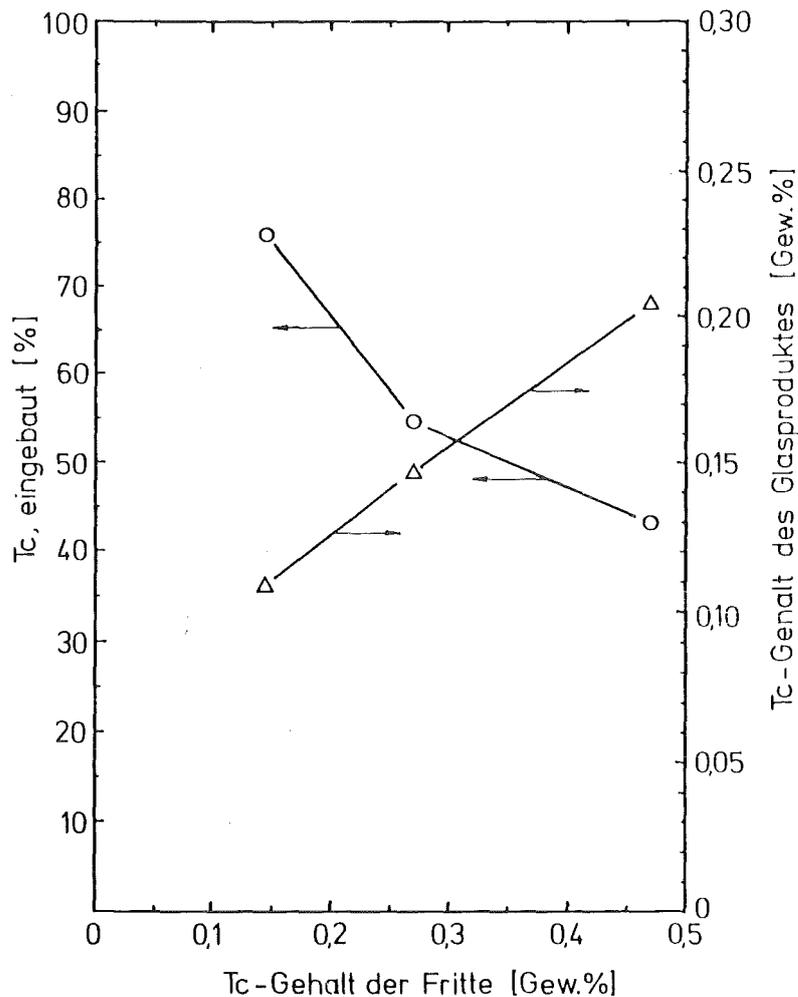


Abb. 6.18: Eingebauter Technetium-Anteil (linke Koordinate) sowie absoluter Technetium-Gehalt des erschmolzenen Glases (rechte Koordinate) als Funktion des Technetium-Gehaltes der Fritte (Borosilikatglasfritte VG 98/12 dotiert mit NaTcO_4 ; 2 h bei 1200°C in Platin-Tiegeln unter Luft-sauerstoff)

6.2.5 Spezifizierung des Technetiums im Glas

Der chemische Zustand des Technetiums im Glas wurde mit Hilfe der Röntgen-Mikrosonde und der ESR (Elektronen-Spin-Resonanz) untersucht.

Die in reduzierender Atmosphäre erschmolzene Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na wurde sowohl mit der Röntgen-Mikrosonde wie auch mit der ESR analysiert; die Untersuchung des unter oxidierenden Bedingungen erschmolzenen Grundglases VG 98/12 erfolgte ausschließlich mittels ESR.

6.2.5.1 Untersuchungen mit der Röntgen-Mikrosonde*

Untersucht wurde eine perlenförmige Glasprobe, die im Graphittiegel aus C-31-3 EC-SPF-Na-Fritte unter den in Abschn. 6.17 beschriebenen Bedingungen erschmolzen wurde. Der Tc-Gehalt der Fritte betrug 0,41 Gew.% als NaTcO_4 .

Lichtoptische Gefügebilder eines Anschliffs dieser Perle (Abb. 6.19) lassen drei Phasen erkennen:

1. die Glasphase (Matrix) als Hauptbestandteil der Glaskeramik;
2. eine rekristallisierte oxidische Phase;
3. metallische Ausscheidungen.

Von den 34 gemäß der Einwaage vorhandenen Bestandteilen konnten 18 nicht bestimmt werden:

- Die Elemente Li und B lassen sich mit der Röntgen-Mikrosonde prinzipiell nicht erfassen;
- die Elemente Rb, Ag, Sr, Cd, Y, Eu, Gd, Sn, Sb und Se lagen in so geringer Konzentration vor, daß eine Analyse unmöglich war;
- Te, Cr, Mo, Tc, Fe und Ni wurden weder in der Glas- noch in der Kristallphase beobachtet.

Aus diesem Grund beträgt in Tab. 6.6 die Summe der ZAF-korrigierten Gewichtskonzentrationen in der Glas- und in der Kristallphase nur 90,0 bzw. 92,9%. Um einen Eindruck von der Struktur der Kristallphase zu erhalten, wurden die Gewichtskonzentrationen auf Atomkonzentrationen umgerechnet, auf 100% normiert und diese mit der Stöchiometrie bekannter Phasen verglichen. Dabei zeigte sich eine große Ähnlichkeit mit den Mineralen Celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) und Barbierit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

Der Vergleich der Atomkonzentrationen der in diesen beiden Mineralen enthaltenen Elemente mit den in der Kristallphase gemessenen macht die Annahme plausibel, daß die Kristallphase die Gesamtzusammensetzung $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Na}_y)\text{Al}_{2-z}\text{Si}_{2+z}\text{O}_8$ hat. Damit ist diese Phase dem Mineral Celsian ähnlich und wie dieses monoklin kristallisiert.

Die quantitative Analyse konzentrierte sich auf die Zusammensetzung der Glas- und der Kristallphase, die zusammen die Glaskeramik bilden. Das Ergebnis ist in Tab. 6.7 zusammengestellt.

* Die Untersuchungen wurden freundlicherweise von Dr. Kleykamp am Institut für Material- und Festkörperforschung des KfK durchgeführt.

a)



b)

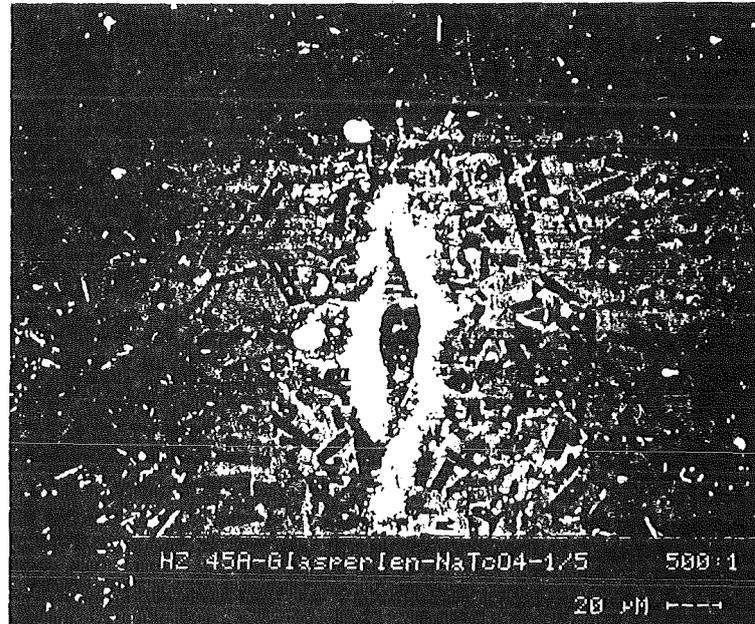


Abb. 6.19: Lichtoptische Gefügebilder der in reduzierender Atmosphäre erschmolzenen Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na

- a) in die Glasphase eingebettete Kristallite sowie nadelförmige metallische Ausscheidungen im rechten oberen Quadranten;
- b) mundförmige metallische Ausscheidung

Tab. 6.6: Quantitative Analyse der Glaskeramik

Element	Einwaage Gew. %	Glasphase		Kristallphase	
		Gew. %	At. % (c)	Gew. %	At. % (c)
Na	2,32	1,4	1,8	2,0	2,6
Cs	1,11	0,9	0,2	(d)	(d)
Mg	0,87	1,2	1,5	1,2	1,4
Ca	2,74	4,0	3,0	0,3	0,3
Ba	12,94	11,0	2,4	25,4	5,4
Zn	3,93	5,3	2,4	1,3	0,6
Al	5,44	3,4	3,8	11,0	12,0
La	1,28	1,6	0,4	(d)	(d)
Ce	1,18	1,4	0,3	(d)	(d)
Pr	0,54	0,7	0,2	(d)	(d)
Nd	1,87	2,3	0,5	(d)	(d)
Sm	0,41	0,6	0,1	(d)	(d)
Si	16,16	16,7	17,9	19,2	20,2
Ti	1,68	4,8	3,0	1,2	0,8
Zr	0,59	2,0	0,7	0,8	0,3
O	41,54	32,7	61,8	30,5	56,4
Rest	5,40(a)	(b)	0	(b)	0
Σ	100,0	90,0	100,0	92,9	100,0

(a) Werte in Gew. %: 0,46 Li; 0,15 Rb; 0,03 Ag; 0,38 Sr; 0,04 Cd; 1,28 B; 0,21 Y; 0,08 Eu; 0,07 Gd; 0,02 Sn; 0,02 Se; 0,26 Te; 0,08 Cr; 1,57 Mo; 0,41 Tc; 0,23 Fe; 0,10 Ni; 0,01 Sb.

(b) nicht analysierte Elemente.

(c) die analysierten Elemente auf 100% normiert

(d) nicht beobachtet.

Sowohl Technetium wie auch die inaktiven simulierten Spaltprodukte Molybdän und Tellur wurden weder in der Glas- noch in der Kristallphase beobachtet. Sollte Technetium in oxidischer Form in einer oder beiden Phasen der Glaskeramik gelöst existieren, so liegt die Konzentration unter der zählstatistischen Nachweisgrenze von 0,07 Gew.% Tc.

Die drei Elemente treten in metallischer Form auf.

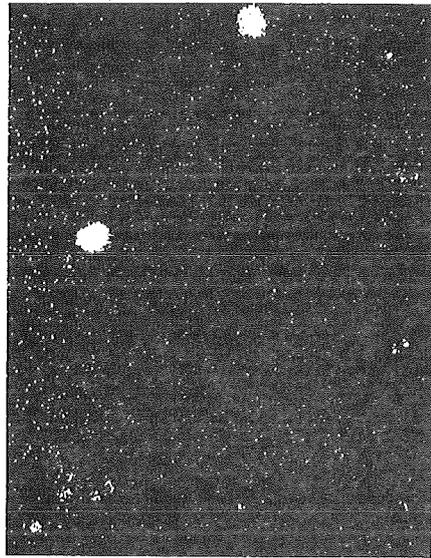
Die metallisch aussehenden Ausscheidungen, die in den lichtoptischen Gefügebildern in Abb. 6.19 zu erkennen sind, bestehen im wesentlichen, wie die Analyse ergab und wie Tab. 6.8 zeigt, aus elementar ausgeschiedenem Tellur, Molybdän und Technetium. Eine Elementverteilung der in Abb. 6.19b dargestellten mundförmigen metallischen Ausscheidung zeigt Abb. 6.20.

Tab. 6.7: Chemische Zusammensetzung von Celsian und Barbierit sowie die mit der Mikrosonde gemessene chemische Zusammensetzung der Kristallphase der Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na; Angaben in At.%

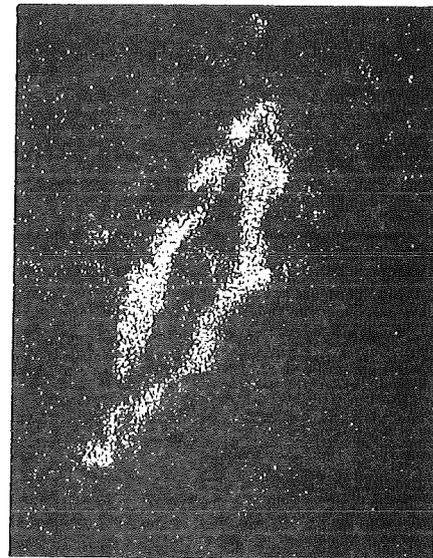
Mineral	Ba	Mg,Ca	Na	Al	Si	O
Celsian (BaAl ₂ Si ₂ O ₈)	7,7	-	-	15,4	15,4	61,5
Kristallphase	← 9,7 →			12,0	20,2	56,4
Barbierit (NaAlSi ₃ O ₈)	-	-	7,7	7,7	23,1	61,5

Tabelle 6.8: Halbquantitative Analyse der in den lichtoptischen Gefügebildern in Abb. 6.19 erkennbaren metallischen Ausscheidungen

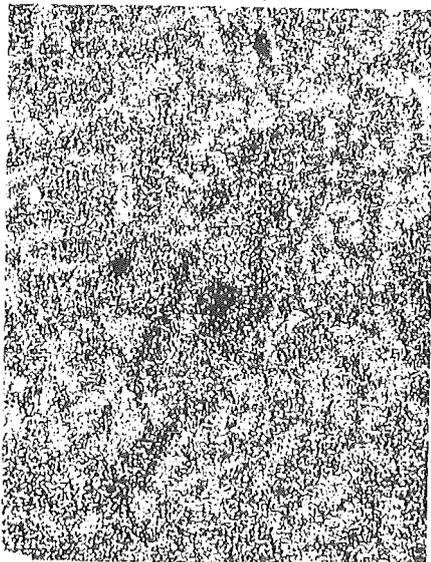
Form der Ausscheidung	Elemente
mundförmig (Abb. 6.19b)	Tc, einige % Cr
rund (Abb. 6.19b)	Te, Spuren Tc, Ag, Ni, Cr
nadelförmig (Abb. 6.19a)	Mo



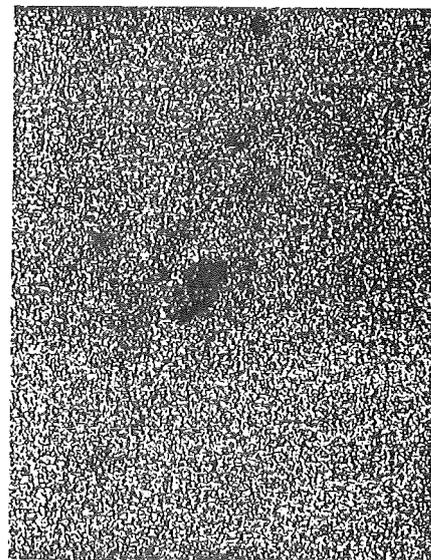
Te



Tc



Al



O

50µm

Abb. 6.20: Sekundärelektronenoptisches (SEI) Gefügebild sowie Elementverteilungsbilder von Tellur, Technetium, Aluminium und Sauerstoff der in reduzierender Atmosphäre erschmolzenen Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na

6.2.5.2 Untersuchungen mit ESR

ESR-Untersuchungen wurden sowohl an der reduzierend in Graphit-Tiegeln erschmolzenen, HAW-Simulat-haltigen Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na durchgeführt wie auch an dem unter Luftsauerstoff in Platin-Tiegeln erschmolzenen, HAW-Simulat-freien Borosilikatglas VG 98/12. *

Mit einer $[\text{Kr}]4d^05s^0$ -Elektronenkonfiguration besitzt Technetium in seiner stabilsten Oxidationsstufe +7 keine d-Elektronen und ist damit ESR-inaktiv. Auch metallisches Technetium zeigt kein ESR-Absorptionssignal, wie Abb. 6.21 zu entnehmen ist. ESR-Signale liefern beim Technetium prinzipiell nur die dazwischenliegenden Oxidationsstufen, von denen die vierwertige die stabilste ist und daher unter den Bedingungen des Glasschmelzens am ehesten auftreten kann.

Abb. 6.22 zeigt ESR-Signale von zwei in Graphit-Tiegeln erschmolzenen Glasproben, von denen die eine ca. 0,15 Gew.% Technetium enthält (Abb. 6.22a), während die andere undotiert als Blindprobe dient (Abb. 6.22b).

Die Gläser wurden aus der 20 Gew.% HAW-Simulat enthaltenden Glaskeramikkfritte C-31-3 EC-SPF-Na zwei Stunden bei 1200°C erschmolzen. Das mit Technetium dotierte Frittenausgangsmaterial enthielt 0,41 Gew.% Tc als NaTcO_4 .

Die Differenzkurve in Abb. 6.22c deutet darauf hin, daß das Absorptionssignal durch niederwertiges Technetium verursacht wird. Der \bar{g} -Wert beträgt 1,919. Pieper /97/ errechnete für Tc (+4) $\bar{g} = 1,897$ und ermittelte experimentell beim Einbau von TcO_2 in SnO_2 -Einkristalle einen nahezu isotropen \bar{g} -Wert von 1,969. Er interpretiert die Resonanz als einen Übergang im unteren Kramers-Dublett des durch das orthorhombische Kristallfeld in Verbindung mit der Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen oktaedrischen Grundzustandes $4A_{2g}$, der aus dem $4F$ -Term für den Grundzustand des freien Tc(+4)-Ions hervorgeht.

Der Betrag des \bar{g} -Wertes ist allerdings kein Beweis für das Vorliegen einer bestimmten Oxidationsstufe oder Koordinationszahl. Viele in Phosphat-, Borat-

*Die ESR-Spektren wurden von Herrn J. Müller, Institut für Heiße Chemie, aufgenommen, dem ich hiermit danke.

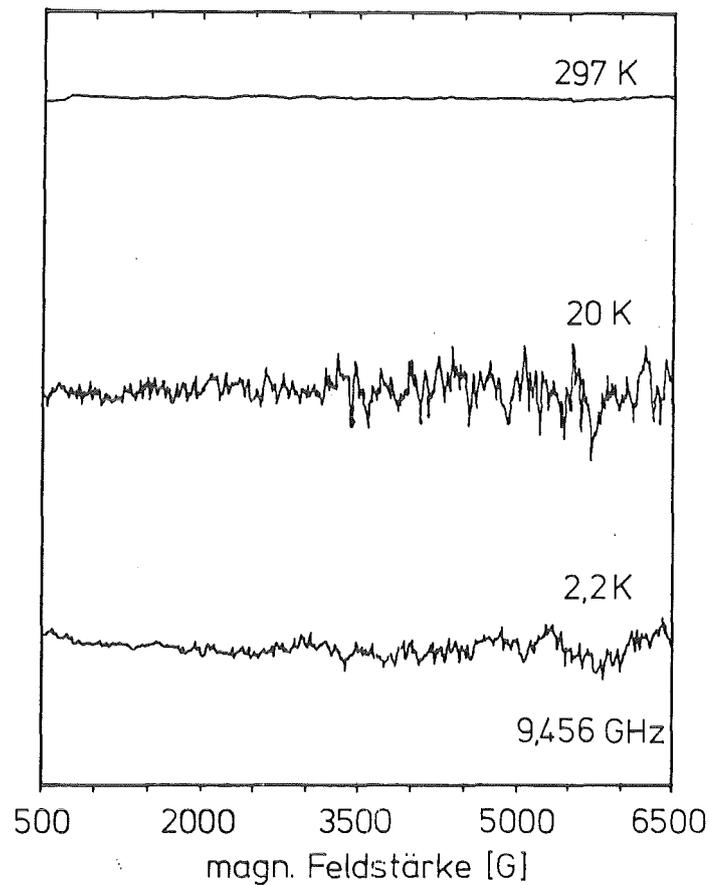


Abb. 6.21: ESR-Spektrum von Technetium-Metallpulver (9,456 GHz)

oder Silikatglas eingebaute Übergangsmetallionen zeigen Resonanzen bei \bar{g} -Werten zwischen 2 und 6 /98,99,100/.

In Abb. 6.23 sind die ESR-Spektren von Gläsern wiedergegeben, die aus der HAW-Simulat-freien Borosilikatglasfritte VG 98/12 erschmolzen wurden. Das Frittenmaterial wurde zwei Stunden bei 1200°C in Platin-Tiegeln unter Luftsauerstoff erschmolzen. Die Glasschmelzen, die entweder kein Technetium oder aber Technetium in Form von NaTcO_4 im Ausgangsmaterial enthielten, waren farblos transparent, während das aus TcO_2 -haltiger Fritte erschmolzene Glas eine gelbe Färbung zeigte.

Obwohl die undotierte VG 98/12-Fritte gemäß ihrer Zusammensetzung (Tab. 6.1, S. 23) keine Bestandteile enthält, die ein ESR-Signal erzeugen können, zeigt Spektrum a) in Abb. 6.23 drei Resonanzen bei \bar{g} -Werten von 4,19, 2,24, und 2,02. Da die Fritte nur als technisches Produkt zur Verfügung stand, die

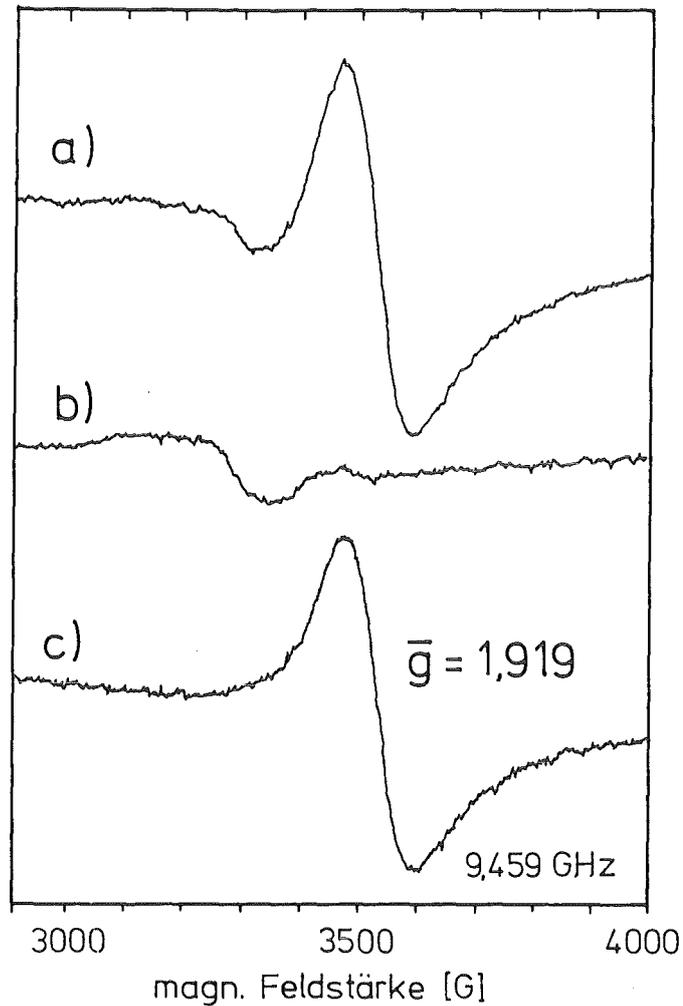


Abb. 6.22: ESR-Signale von reduzierend erschmolzener Glaskeramikfritte C-31-3 EC-SPF-Na (9,459 GHz, 3 K)
a) Glas, Tc-Gehalt ca. 0,15 Gew.% (Frittenzusatz als NaTcO_4);
b) Glas, undotiert;
c) Differenzkurve

Nachweisempfindlichkeit der ESR aber bei 10^{12} ungepaarten Elektronen pro cm^3 Probevolumen liegt, sind als Ursache hierfür paramagnetische Verunreinigungen anzusehen. Die \bar{g} -Werte deuten auf Eisen, dessen ESR-Verhalten in Glas gut untersucht ist. Für Eisen wurden häufig Resonanzen bei $\bar{g} = 4,2$ und $\bar{g} = 2$ gemessen, die dem $\text{Fe}(+3)$ in Netzbildner- bzw. -wandlerposition zugeordnet wurden [98,101,102,103].

Spektrum b) wurde von einer Probe gemessen, die 0,13 Gew.% Technetium enthielt, das einer NaTcO_4 -Dotierung im Frittenausgangsmaterial entstammte. Das Spektrum zeigt gegenüber dem Spektrum des undotierten Glases keine

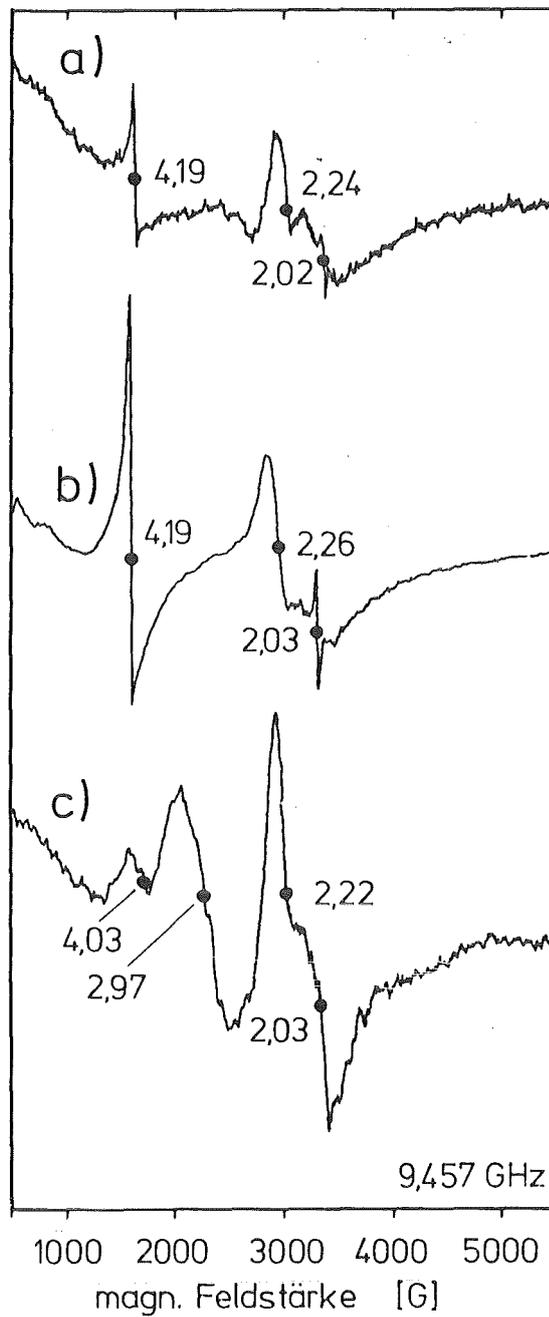


Abb. 6.23: ESR-Spektren von oxidierend erschmolzener Borosilikatglasfritte VG 98/12 (9,457 GHz, 290 K)
a) Glas, undotiert;
b) Glas, Tc-Gehalt ca. 0,13 Gew.% (Frittenzusatz als NaTcO_4);
c) Glas, Tc-Gehalt ca. 0,20 Gew.% (Frittenzusatz als TcO_2);

neuen Resonanzen, woraus entnommen werden kann, daß das nach dem Schmelzen im Glas verbliebene Technetium vollständig als Pertechtetat erhalten bleibt.

Spektrum c) wurde an einer Probe gemessen, deren Fritte mit TcO_2 dotiert war und nach dem Schmelzen noch 0,20 Gew.% Technetium enthielt. Zum einen zeigt das Spektrum eine neue Resonanz bei $\bar{g} = 2,97$, zum anderen ist die dem Eisen in Bildnerposition zuzuordnende Resonanz bei $\bar{g} = 4,19$ geschwächt und zu kleineren \bar{g} -Werten verschoben. Die Resonanz bei $\bar{g} = 2,97$ zeigt, zusammen mit der gelben Farbe des Glases, die Präsenz von Technetium in einer niederen Wertigkeitsstufe an. Die relativ große Breite des Signals läßt eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung erkennen, die auf eine inhomogene Verteilung des Technetiums im Glas schließen läßt. Die Verschiebung der Eisenresonanz bei $\bar{g} = 4,19$ wird möglicherweise durch eine Redoxwechselwirkung mit Technetium verursacht.

6.2.5.3 Vergleichende Betrachtung der Untersuchungen mit der Röntgen-Mikrosonde und der ESR

Die HAW-Simulat-haltige Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na, die mit NaTcO_4 dotiert und reduzierend im Graphittiegel erschmolzen worden war, wurde sowohl mit der Röntgen-Mikrosonde wie auch mittels ESR untersucht. Mit der Röntgen-Mikrosonde konnte Technetium ausschließlich in Form von metallischen Ausscheidungen identifiziert werden. Weder in der Glas- noch in der Kristallphase wurde Technetium festgestellt, wobei die Nachweisgrenze der Röntgen-Mikrosonde für Technetium bei 0,07 Gew.% liegt.

Mit der ESR, die im Gegensatz zur Röntgen-Mikrosonde metallisches Technetium nicht "sieht" (Abb. 6.21), konnte dagegen qualitativ niederwertiges Technetium nachgewiesen werden. Bei einem Gesamt-Technetiumgehalt von 0,14 Gew.% und unter Berücksichtigung der Nachweisgrenze der Röntgen-Mikrosonde für Technetium können daher maximal 50% des vom Glas inkorporierten Technetiums in niederwertiger Form vorliegen.

Diese Aussage deckt sich teilweise mit den Ergebnissen von Antonini et al. /60/, die mittels EXAFS-Untersuchungen in sowohl reduzierend wie auch oxidierend erschmolzenen, mit NH_4TcO_4 und mit TcO_2 -Hydrat dotiertem Borosilikatglas Cluster von metallischem Technetium sowie in Glas eingebautes vierwertiges

Technetium fanden. Die Präsenz von siebenwertigem Technetium schlossen sie dagegen selbst beim oxidierenden Erschmelzen in Platin-Tiegeln unter Luftsauerstoff aus. Da sie das Technetium der Fritte als NH_4TcO_4 zusetzten, ist allerdings eine Reduktion von siebenwertigem zu niederwertigem Technetium durch den aus dem NH_4TcO_4 stammenden Ammoniak denkbar.

6.3 Zusammenfassung

Mit unterschiedlichen Technetium-Verbindungen dotierte Glasfritten wurden in Graphit-Tiegeln unter reduzierenden sowie in Platin-Tiegeln unter oxidierenden Bedingungen erschmolzen. Dies geschah, indem die in Quarzampullen eingesiegelten Tiegel in einen auf die Schmelztemperatur vorgeheizten Muffelofen eingebracht und dort Wärmebehandlungen unterschiedlicher Dauer unterzogen wurden.

In der Anfangsphase der Wärmebehandlung, während die Fritte erweicht und zur Schmelze zusammenfließt, kommt es sowohl unter reduzierenden wie auch unter oxidierenden Bedingungen zu einem starken Technetium-Austrag. Dabei hängt der in der Schmelze verbleibende Bruchteil des in der Fritte vorgelegten Technetiums u.a. von folgenden Einflußgrößen ab:

1. Thermische Stabilität bzw. Oxidierbarkeit der in der Fritte vorgelegten Technetium-Verbindung.

Unter den reduzierenden Bedingungen des Erschmelzens in Graphit-Tiegeln wird von den zur Dotierung einer Glaskeramikfritte verwendeten Verbindungen (TcO_2 , NH_4TcO_4 , NaTcO_4 , KTcO_4 , CsTcO_4) vierwertiges Technetium in Form von TcO_2 am besten (~80% der in der Fritte vorgelegten Tc-Menge), siebenwertiges Technetium in Form von CsTcO_4 dagegen am schlechtesten (~50%) von der Schmelze inkorporiert.

Auch beim oxidierenden Erschmelzen des gleichen Frittenmaterials in Platin-Tiegeln wird bei TcO_2 -Dotierung der höchste (31%) und bei CsTcO_4 -Dotierung der niedrigste Wert für den Technetium-Einschluß ermittelt, wobei der eingeschlossene Anteil bei CsTcO_4 -Dotierung mit 21% signifikant niedriger als bei NaTcO_4 - und KTcO_4 -Dotierung ist (beide 26%).

2. Viskosität des Glases.

Je dünnflüssiger das Glas unterhalb der Schmelztemperatur ist, desto rascher bildet sich aus den erweichenden Frittenkörnchen eine Schmelze und desto weniger Technetium kann entweichen.

Während in der mit TcO_2 und $NaTcO_4$ dotierte Glaskeramik 31 bzw. 26% des vorgelegten Technetiums eingebaut wird, nimmt ein niedrigerviskoses Borosilikatglas unter sonst gleichen Bedingungen beim Erschmelzen 55 bzw. 54% des als TcO_2 bzw. $NaTcO_4$ der Fritte zugemischten Technetiums auf.

3. Schmelztemperatur.

Beim Einbringen des technetiumhaltigen Frittenmaterials in den vorgeheizten Ofen kann durch Vorwahl der Schmelztemperatur das Zusammenschmelzen der Frittenkörnchen beschleunigt oder verzögert werden. Da aber die Zersetzung bzw. Oxidation der in der Fritte vorgelegten Technetium-Verbindung durch die Schmelztemperatur ebenfalls beeinflusst wird, ist die Abhängigkeit des Technetium-Austrags von der Schmelztemperatur in der Anfangsphase der Wärmebehandlung komplex.

Beim Erschmelzen von TcO_2 - und $NaTcO_4$ dotierter Borosilikatglasfritte steigt der Tc-Einbauanteil bis zu einer Schmelztemperatur von ca. $1120^\circ C$ leicht an und nimmt bei noch höheren Temperaturen ab.

4. Tc-Konzentration in der Fritte.

Beim Erschmelzen von Borosilikatglasfritte, die mit $NaTcO_4$ in unterschiedlichen Konzentrationen dotiert ist, nimmt der Tc-Gehalt der Schmelze zwar mit dem Tc-Gehalt der Fritte zu, der in der Schmelze verbleibende prozentuale Anteil des in der Fritte vorgelegten Technetiums nimmt jedoch mit steigendem Tc-Gehalt der Fritte ab.

Der in der Anfangsphase der Wärmebehandlung beobachtete hohe Technetium-Austrag läßt sich durch Frittenzusatz von Silizium-Metallpulver senken.

Eine Beimengung von 0,1 Gew.% Si zu einer Technetium-dotierten Glaskeramikfritte, die anschließend unter oxidierenden Bedingungen erschmolzen wird, erhöht den von der Schmelze eingeschlossenen Anteil des im Startmaterial vorgelegten Technetiums für $NaTcO_4$ -Dotierung von 26 auf 51% sowie für TcO_2 -Dotierung von 31 auf 52%.

Ist das Technetium von der Glasschmelze umhüllt, so hängt die weitere Verflüchtigung von den bei der Wärmebehandlung herrschenden

Redoxbedingungen ab. Unter den reduzierenden Bedingungen des Erschmelzens in Graphit-Tiegeln liegen nach der zweistündigen Wärmebehandlung einer Glasprobe, die in der Fritte siebenwertiges Technetium enthielt, mindestens 50% des eingeglasten Technetiums in metallischer Form vor. Daneben konnte mit Hilfe der ESR aber auch niederwertiges Technetium identifiziert werden. Durch die Reduktion des Technetiums wird dessen Austrag aus der Glasschmelze drastisch gesenkt. Bei einem insgesamt 6 Stunden dauernden Erschmelzen einer mit siebenwertigem Technetium dotierten Probe verflüchtigt sich nach den ersten 30 Minuten nur noch $\leq 5\%$ der insgesamt freigesetzten Menge.

Beim Erschmelzen von technetiumhaltigem Borosilikatglas unter oxidierenden Bedingungen konnte anhand von ESR-Untersuchungen gezeigt werden, daß das von der Schmelze aufgenommene Technetium, das der Fritte zuvor als Pertechnetat zugesetzt wurde, siebenwertig bleibt. Zwischen dem in der Schmelze gelösten und dem in der Gasphase befindlichen Technetium stellt sich ein Gleichgewicht ein. Der Tc-Gehalt der Schmelze hängt vom Partialdruck der Technetiumoxide über der Schmelze ab. Die bei der Schmelztemperatur stabilen Technetiumoxide verhalten sich unter oxidierenden Bedingungen in einer Glasschmelze daher wie ein chemisch gelöstes Gas wie beispielsweise H_2O , CO_2 oder SO_3 .

7. AUFLÖSUNG VON KRISTALLINEM TcO₂ SOWIE AUSLAUGUNG VON TECHNETIUMHALTIGEM GLAS IN WÄSSRIGEN MEDIEN UNTER AEROBEN BEDINGUNGEN

Bei der Langzeitfixierung des HAW in Borosilikatglas wäre ein Einschluß des Technetiums in der Glasmatrix als TcO₂ wünschenswert. Technetium könnte in Form von TcO₂ mit seiner Rutil-ähnlichen Struktur ähnlich wie TiO₂ als Netzwerkbildner homogen in die Glasstruktur eingebaut werden. Darüber hinaus ist TcO₂ aber auch schon aufgrund seiner zu erwartenden Schwerlöslichkeit gegenüber anderen, für die HAW-Konditionierung in Frage kommenden Technetium-Verbindungen zu bevorzugen.

Im Hinblick auf das Auflösungsverhalten von TcO₂ muß berücksichtigt werden, daß die Löslichkeit einer festen Phase wie eines Metalloxids außer vom Wert des Löslichkeitsproduktes, pH-Wert und Redoxpotential wesentlich von der Anwesenheit eines oder mehrerer Komplexbildner beeinflusst wird. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde daher die Wechselwirkung von kristallinem TcO₂ mit unterschiedlichen wäßrigen Medien unter aeroben Bedingungen untersucht. Daneben wurden Auslaugraten von technetiumhaltigen Gläsern ermittelt, die sowohl unter reduzierenden wie unter oxidierenden Bedingungen erschmolzen worden waren.

7.1 Experimentelles

7.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Der zeitliche Verlauf der Auflösung des kristallinen TcO₂ wurde sowohl an dem bei 460°C wie auch an dem bei 800°C ausgeheizten TcO₂ untersucht, das durch Reduktion einer NH₄TcO₄-Lösung mit Hydrazin hergestellt wurde und nach Trocknung und Kalzinierung als feinteiliges Pulver zur Verfügung stand (Herstellung und Charakterisierung siehe Abschn. 6.1.5). Als wäßrige Medien wurden H₂O, sowie HNO₃-, HCl-, NaOH- und Na₂CO₃-Lösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet. TcO₂ wurde in Mengen zwischen 0,5 und 5,0 mg in Polyäthylenfläschchen eingewogen. Nach Zugabe von jeweils 25 ml Lösung wurden die Fläschchen in unregelmäßigen Intervallen bei Raumtemperatur leicht geschüttelt. Für alle Konzentrationen wurden Doppelproben angefertigt.

Vor jeder Probenahme zwecks Technetium-Bestimmung wurden die Polyäthylenfläschchen zwei Tage nicht mehr bewegt, damit das feinteilige TcO_2 sedimentieren konnte.

Die Auslaugung von technetiumhaltigem Glas wurde nach den Spezifikationen des vom MCC (Materials Characterization Center), Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, USA, entwickelten Testverfahren MCC-1 durchgeführt /104/. Der MCC-1-Test beruht auf einer statischen Auslaugung von monolithischen Glaskörpern bei Temperaturen unter 100°C , wobei ein definiertes Verhältnis von Glasoberfläche zu Lösungsvolumen einzuhalten ist.

Die Bestimmung der Gesamtkonzentration an Tc-99 in den Lösungen erfolgte in allen Fällen mittels Flüssigszintillation (Abschn. 6.1.2.1). Den Lösungen wurden jeweils Aliquote von 50 oder 100 μl entnommen. Zuvor wurde durch Filtration mit Membranfiltern (Porengröße: 10 nm, 1 nm; Fa. Sartorius) die Anwesenheit von Kolloiden geprüft.

7.1.2 Spezifizierung des Technetiums

Zur Spezifizierung des gelösten Technetiums wurden die Konzentrationen des siebenwertigen und des niederwertigen Technetiums in den Lösungen ermittelt. Hierzu wurde die Pertechnetat-Konzentration UV-spektrophotometrisch bestimmt. Die Konzentration an niederwertigem Technetium errechnet sich aus der Differenz von Gesamt-Tc- und $\text{Tc}(+7)$ -Konzentration.

Wäßrige Pertechnetatlösungen zeigen im UV-Bereich zwei charakteristische Charge-Transfer-Absorptionsbanden (Abb. 7.1).

Für die photometrische Bestimmung des Pertechnetats wurde die Absorptionsbande bei 247,5 nm verwendet, deren Extinktionskoeffizient durch Messung der Extinktion von wäßrigen KTcO_4 -Lösungen zu $5930 \pm 59 \text{ l} \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$ bestimmt wurde. Das Lambert-Beer'sche Gesetz ist bis zu Konzentrationen von $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ erfüllt. Bei dem für die Messungen verwendeten Spektrometer (Modell "Cary 17" der Fa. Cary Instruments) lag die Nachweisgrenze des Pertechnetats bei $8 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$.

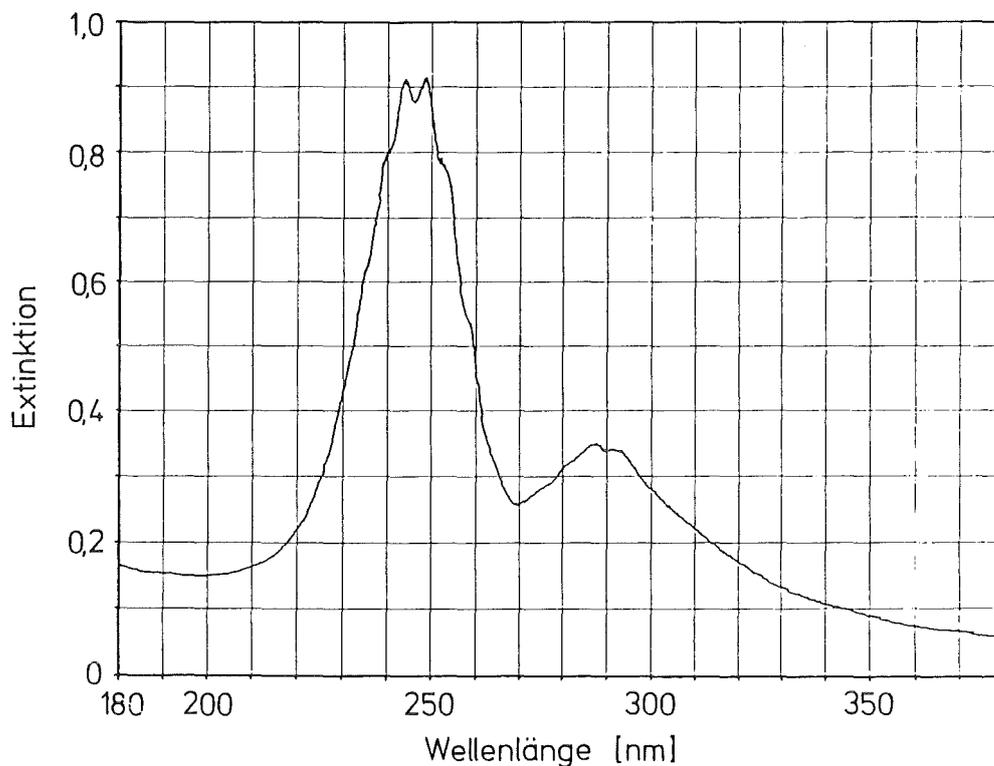


Abb. 7.1 Absorptionsspektrum des Pertechnetats zwischen 180 und 380 nm ($[TcO_4^-] = 1,5 \times 10^{-4}$ mol/l in H_2O als $KTcO_4$)

Unabhängig davon wurde die Pertechnetat-Konzentration durch LSC-Messung nach vorausgehender Extraktion des Pertechnetats mit 0,1 N Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform ermittelt. Pertechnetationen lassen sich aus 0,5 N salpetersauren wäßrigen Lösungen mit 0,1 N Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform bei einem Verteilungskoeffizienten von $197 \pm 14,5$ extrahieren /105 %.

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Abhängigkeit der Auflösung des TcO_2 von der Ausheiztemperatur und der TcO_2 -Einwaage

Abb. 7.2 zeigt in halblogarithmischer Darstellung den zeitlichen Verlauf der Löslichkeit von sowohl bei 460°C wie auch bei 800°C ausgeheiztem TcO_2 für unterschiedliche TcO_2 -Einwaagen.

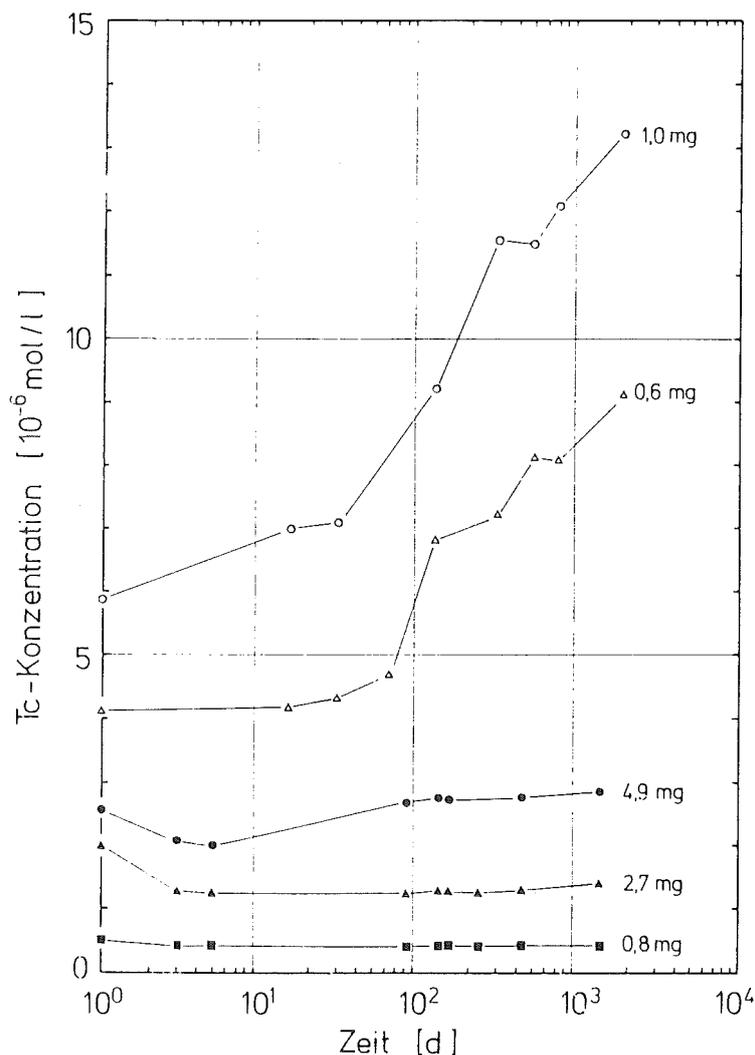


Abb. 7.2 Zeitlicher Verlauf der Auflösung von TcO_2 in H_2O für verschiedene TcO_2 -Einwaagen in halblogarithmischer Darstellung (25 ml H_2O ; volle Symbole = TcO_2 bei $800^\circ C$ ausgeheizt; offene Symbole: TcO_2 bei $460^\circ C$ ausgeheizt)

In allen Fällen ließ sich mittels Filtration sowie Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid nachweisen, daß das gelöste Technetium zu $>99\%$ als Pertechnetat vorliegt.

Die Löslichkeiten korrelieren im Rahmen des Wägefehlers mit der TcO_2 -Einwaage.

Die unterschiedliche thermische Behandlung wirkt sich deutlich auf das Auflösungsverhalten des TcO_2 aus: Das bei $460^\circ C$ ausgeheizte TcO_2 unterscheidet sich von dem bei $800^\circ C$ ausgeheizten nicht nur durch eine höhere Anfangslöslichkeit, sondern auch durch eine nach ca. 30 d einsetzende deutliche

Zunahme der Auflösung. Bei dem bei 800°C ausgeheizten TcO₂ ist dagegen auch nach 1000 d kein signifikanter Anstieg der Tc-Konzentration in den Lösungen zu beobachten.

Bei höheren Ausheiztemperaturen baut sich nicht nur das TcO₂-Gitter besser aus, sondern es verändern sich auch die chemischen Oberflächeneigenschaften des Oxids. Oxidoberflächen enthalten häufig Hydroxylgruppen, die durch Chemisorption von H₂O gebildet werden und deren Oberflächenkonzentration von der thermischen und chemischen Vorgeschichte des Oxids abhängt. Beim Ausheizen lassen sich die Hydroxylgruppen als Wasser abspalten, wobei zur vollständigen Entfernung Temperaturen von 800° bis 1000°C erforderlich sind /106/. Vollständig dehydratisierte Oxidoberflächen sind hydrophob und lassen sich nur nach längerer Zeit wieder hydratisieren, da an der hydrophoben Oberfläche selbst in flüssigem H₂O die physikalische Adsorption von Wasser, die der Bildung der Hydroxylgruppen vorausgehen hat, nur langsam erfolgt /107/. Dies erklärt die im Fall des bei 460°C ausgeheizten TcO₂ erst nach einer Induktionszeit von ca. 30 Tagen einsetzende Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel. Die mit zunehmender Zeit beobachtete Invarianz der Löslichkeit des bei 800°C ausgeheizten TcO₂ beruht entweder ebenfalls auf einer Hydrophobierung der Oxidoberfläche oder aber auf einer sehr langsamen Auflösung des TcO₂, die durch das zu Versuchsbeginn beim ersten Kontakt des TcO₂ mit H₂O gelöste Technetium überdeckt und daher durch die Tc-Konzentrationsbestimmung der wäßrigen Phase nicht erfaßt wird. Die zweite Annahme deckt sich mit den Ergebnissen der zwischenzeitlich erschienenen Arbeit von Lieser et al. /108/, die in einem ähnlichen Experiment zeigten, daß sich bei 860°C ausgeheiztes TcO₂ in 0,1 N NaNO₃ mit der sehr geringen Auflösungsgeschwindigkeit von $2,45 \pm 0,08$ ppm/d löst.

Aus Abb. 7.2 geht hervor, daß es im Beobachtungszeitraum weder bei dem bei 460°C noch bei dem bei 800°C ausgeheizten TcO₂ zur Einstellung eines Löslichkeitsgleichgewichtes kommt. In diesem Fall würden die Pertechnetat-Konzentrationen in den Lösungen einem Sättigungswert entgegenstreben; die Kurven sollten also konvergieren.

Da die Auflösung sowohl bei dem bei 460°C wie auch bei dem bei 800°C behandelten TcO₂ proportional zur Einwaage und damit zur Oberfläche des TcO₂ ist und da das gelöste Technetium zu >99% als Pertechnetat vorliegt, muß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Auflösung des TcO₂ die Oxidation des vierwertigen zu siebenwertigem Technetium an der Oxidoberfläche sein.

7.2.2 Wechselwirkung von kristallinem TcO_2 mit verschiedenen wäßrigen Medien

Für die folgenden Untersuchungen wurde, falls nichts anderes angegeben ist, das bei 460°C getemperte TcO_2 verwendet. Weil in allen Fällen festgestellt werden konnte, daß sich die Technetium-Konzentrationen der wäßrigen Phase proportional zur TcO_2 -Einwaage verhielten, wurde die sich aus den Doppelproben ergebenden Mittelwerte auf eine TcO_2 -Einwaage von 1 mg normiert.

7.2.2.1 Wechselwirkung mit H_2O

Abb. 7.3 zeigt in doppeltlogarithmischer Darstellung den schon in Abb. 7.2 halblogarithmisch wiedergegeben zeitlichen Verlauf der Auflösung von TcO_2 . Das unterschiedliche Verhalten des bei verschiedenen Temperaturen behandelten TcO_2 wurde bereits in Abschn. 7.2.1 diskutiert. Zusätzlich ist in Abb. 7.3 die Auflösung von Bariumtechnetat, BaTcO_3 , aufgenommen. β - BaTcO_3 wurde durch Festkörperreaktion von TcO_2 mit BaO bei 800°C in einer

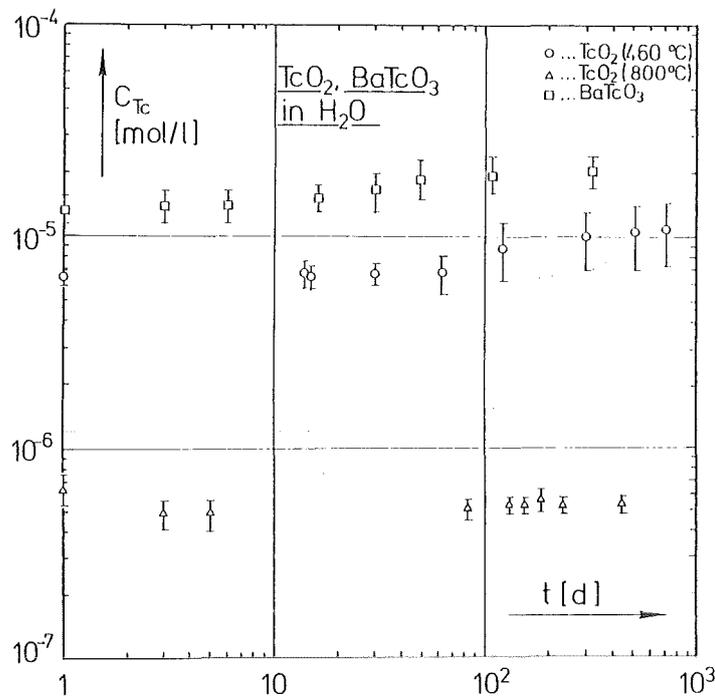


Abb. 7.3 Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von kristallinem TcO_2 sowie BaTcO_3 mit H_2O unter aeroben Bedingungen

evakuierten Quarzampulle hergestellt *). Es besitzt eine kubische Struktur ($a = 81,44 \text{ nm}$) und ist als schwerlösliche Technetium-Verbindung im Zusammenhang mit Auflösungsversuchen von Interesse. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Auflösung des TcO_2 wurden die Tc-Konzentrationen der BaTcO_3 -Bodenkörper enthaltenden Lösungen auf eine TcO_2 -Einwaage von 1 mg normiert. Während im Fall des TcO_2 bei der jeweiligen Ausheiztemperatur für alle Proben dieselbe spezifische Oberfläche angenommen werden darf, ist die spezifische Oberfläche des kristallinen BaTcO_3 nicht bekannt. Die Normierung hat daher nur einen Vergleichswert.

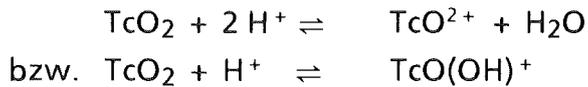
Wie Abb. 7.3 zu entnehmen ist, zeigt BaTcO_3 eine höhere Löslichkeit als TcO_2 . Es liegt die Vermutung nahe, daß der Auflösungsmechanismus des Perowskitgitters anders verläuft als der des TcO_2 -Gitters. Offensichtlich spielt hier das BaO eine wesentliche Rolle.

*Ich danke Herrn Dr.K.Mayer für die Überlassung des verwendeten BaTcO_3 , das von ihm im Rahmen seiner Diplomarbeit /109/ hergestellt wurde.

7.2.2.2 Wechselwirkung mit HNO_3

Der zeitliche Verlauf der Auflösung des bei 460°C behandelten TcO_2 in HNO_3 -sauren Lösungen unterschiedlicher Konzentration ist in Abb. 7.4 wiedergegeben. Auch in HNO_3 -saurem Medium ließen sich keine Kolloide beobachten. Das gelöste Technetium lag zu $>99\%$ als Pertechnetat vor.

In 0,5 und 0,1 N HNO_3 nimmt die Auflösung des TcO_2 von Versuchsbeginn an einen kontinuierlichen, raschen Verlauf. Das Fehlen der in H_2O beobachteten Induktionsphase läßt auf eine durch Protonierung der Oxidoberfläche beschleunigte Benetzung und nachfolgende Oxidation des vierwertigen zu siebenwertigem Technetium schließen. Wie das Eh-pH-Diagramm in Abb. 3.2 auf S.10 zeigt, sind bei pH-Werten <2 und entsprechenden Eh-Werten $\text{TcO}(\text{OH})^+$ - und TcO^{2+} -Ionen stabile kationische Spezies des vierwertigen Technetiums. Sie können durch Protonierung des kristallinen TcO_2 gemäß



gebildet und unter aeroben Bedingungen anschließend rasch oxidiert werden. In 10^{-2} und 10^{-3} N HNO_3 unterscheidet sich das Auflösungsverhalten nicht wesentlich von dem in reinem H_2O . Die in 10^{-2} N gegenüber 10^{-3} N HNO_3 gemessene niedrigere Löslichkeit des TcO_2 beruht möglicherweise auf einer reduzierend wirkenden organischen Verunreinigung in den Polyäthylenfläschchen, die die Oxidation des protonierten TcO_2 an der Oxidoberfläche verhindert.

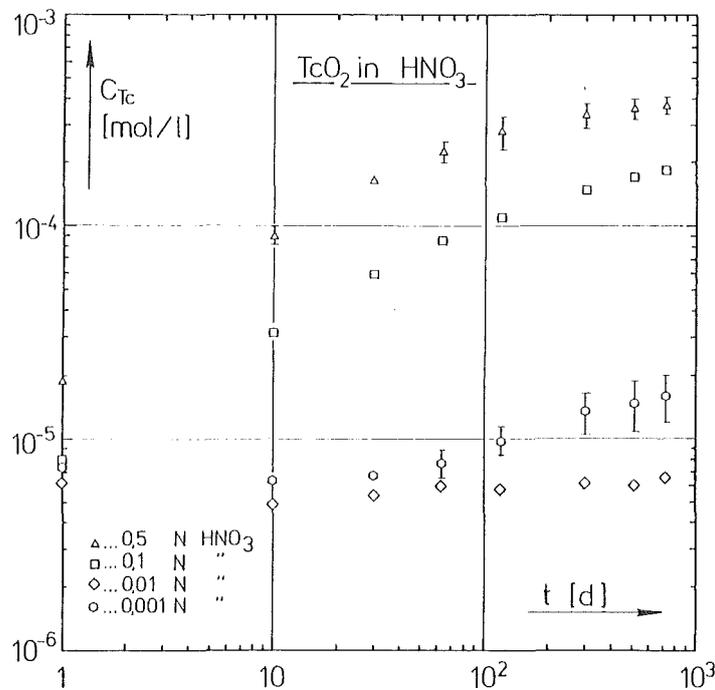


Abb. 7.4: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von TcO_2 (460°C) mit HNO_3 unter aeroben Bedingungen

7.2.2.3 Wechselwirkung mit HCl

Wie schon bei den bisherigen Untersuchungen lagen auch in den HCl-haltigen Lösungen keine Technetium-Kolloide vor. Das in Lösung gegangene Technetium könnte zu $>99\%$ als Pertechnetat spezifiziert werden.

Da in den Proben das gelöste Technetium als Pertechnetat vorliegt, kann die Chlorid-Komplexierung des vierwertigen Technetiums nur an der Oxidoberfläche erfolgen. Chloridionen können anstelle von H_2O Positionen in der Koordinationssphäre des vierwertigen Technetiums an der Oxidoberfläche besetzen und so die Oxidation durch gelösten molekularen Sauerstoff erschweren.

Wie ein Vergleich von Abb. 7.4 mit Abb. 7.5 zeigt, unterscheidet sich die Wechselwirkung des TcO_2 mit HCl deutlich von seinem Verhalten in HNO_3 -sauren Lösungen. In allen HCl -haltigen Lösungen findet nach einer Kontaktzeit von 700 d so gut wie keine Auflösung statt, wobei die Tc -Konzentration in den verdünnten HCl -Lösungen im allgemeinen höher als in den konzentrierten Lösungen ist.

Die Erklärung für dieses Verhalten ist in der Stabilisierung des vierwertigen Technetiums durch Komplexierung mit Chloridionen zu suchen:

Vierwertiges Technetium bildet in konz. HCl Hexachlorokomplexe $TcCl_6^{2-}$, die mit fallender Säurestärke ($< 3 M H^+$) stufenweise hydrolysieren, wobei zuletzt amorphes TcO_2 -Hydrat ausfällt. Kanchiku /110/ isolierte elektrophoretisch bei der Hydrolyse von K_2TcCl_6 in verdünnter HCl (0,5 bis 1 N) $[TcCl_4(H_2O)_2]$, $[TcCl_3(H_2O)_3]^+$, $TcO(OH)^+$ und TcO_4^- als nebeneinander stabile Spezies.

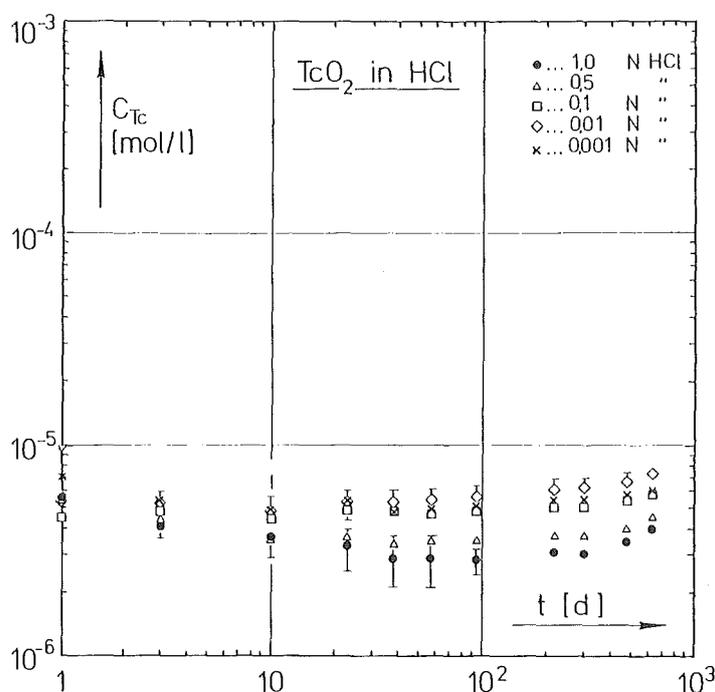


Abb. 7.5: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von TcO_2 ($460^\circ C$) mit HCl unter aeroben Bedingungen

Da in den Proben das gelöste Technetium als Pertechetat vorliegt, kann die Chlorid-Komplexierung des vierwertigen Technetiums nur an der Oxidoberfläche erfolgen. Chloridionen können anstelle von H_2O Positionen in der Koordinationssphäre des vierwertigen Technetiums an der Oxidoberfläche besetzen und so die Oxidation durch gelösten molekularen Sauerstoff erschweren.

7.2.2.4 Wechselwirkung mit NaOH und Na_2CO_3

Auch in den NaOH - und Na_2CO_3 -Lösungen lag das gelöste Technetium zu $>99\%$ als Pertechetat vor. Das Auflösungsverhalten des TcO_2 in NaOH und Na_2CO_3 ist in Abb. 7.6 und Abb. 7.7 dargestellt.

In beiden Medien findet eine von Versuchsbeginn an stetige Auflösung statt. Offensichtlich erfolgt unter basischen Bedingungen die Hydratisierung der Oxidoberfläche ähnlich rasch wie unter sauren.

Während in den Karbonatlösungen die Auflösung des TcO_2 eindeutig mit der Karbonatkonzentration korreliert, setzt in 1N NaOH gegenüber 0,5 und 0,1 N NaOH nach ca. 100 d eine signifikante Verlangsamung der Auflösung ein. Mögliche Ursache hierfür könnte, analog zum Verhalten in HCl , ein Schutz des vierwertigen Technetiums an der Oxidoberfläche vor Oxidation durch Komplexierung mit OH^- sein. Hexahydroxokomplexe des vierwertigen Technetiums sind von Schwochau nachgewiesen worden / 111/.

7.2.3 Auslaugung von technetiumhaltigem Glas

Die Korrosion von Glas in wäßrigen Medien besteht in einer Auflösung der silikatischen Matrix.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei diesem Prozeß ist die an der Glasoberfläche erfolgende Desorption von Silanolgruppen, die als Kieselsäure, H_4SiO_4 in Lösung gehen /112/. Mit steigender H_4SiO_4 -Konzentration in der Auslauglösung setzt eine Rückreaktion ein, die in der Kondensation von Silanolgruppen an der Glasoberfläche besteht und zur Ausbildung einer Gelschicht führt. Die Auflösung der silikatischen Matrix verlangsamt sich, wenn die Lösung an H_4SiO_4 gesättigt ist.

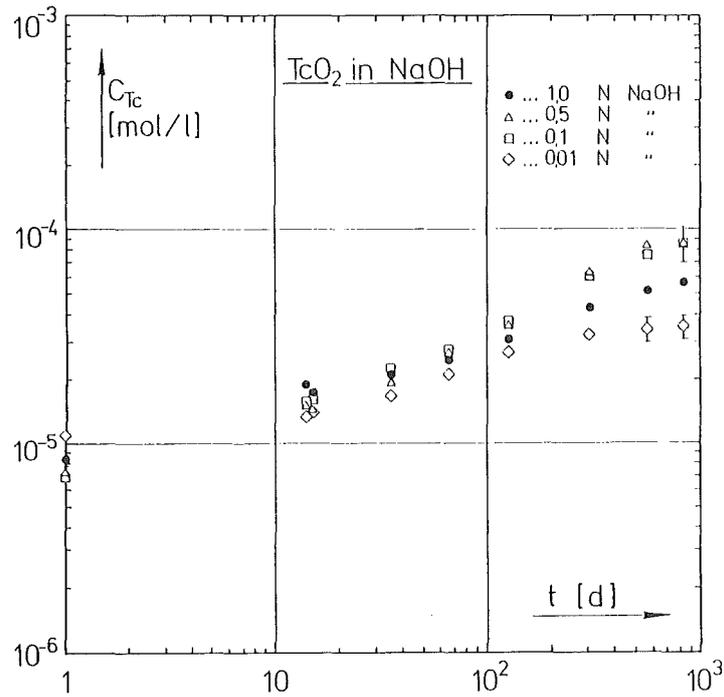


Abb. 7.6: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von TcO_2 ($460^\circ C$) mit NaOH unter aeroben Bedingungen

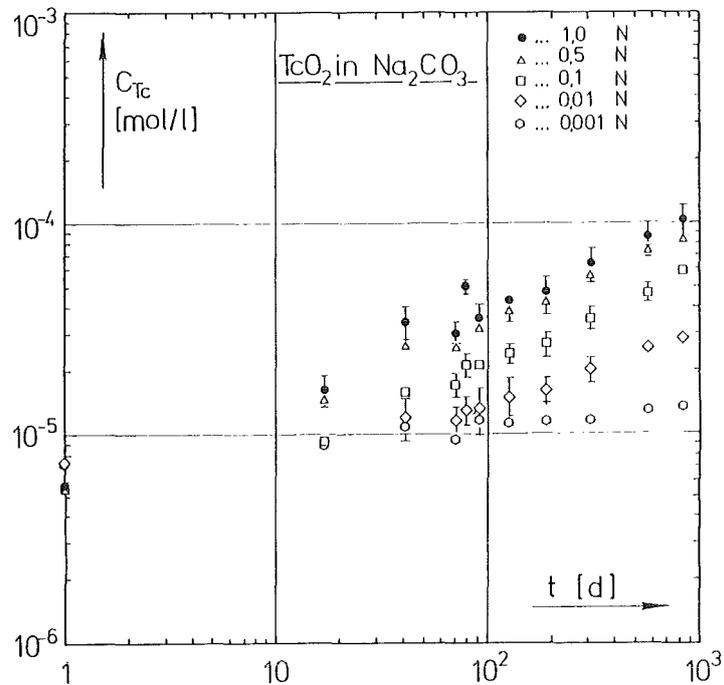


Abb. 7.7: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von TcO_2 ($460^\circ C$) mit Na_2CO_3 unter aeroben Bedingungen

Bei der Korrosion von Vielkomponentengläsern wie den HAW-Oxid-haltigen Gläsern ist zu berücksichtigen, daß es durch die Mobilisierung von einzelnen der im HAW-Glas enthaltenen Elemente zur zusätzlichen Bildung von schwerlöslichen Sekundärphasen in der Gelschicht kommt. Grambow /113/ konnte zeigen, daß die Auslaugung im neutralen pH-Bereich durch die Löslichkeiten schwerlöslicher Sekundärphasen wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$, SrCO_3 oder CaSiO_3 kontrolliert wird, während sowohl bei niedrigen wie auch bei hohen pH-Werten das Korrosionsverhalten des Glases durch die Auflösung der silikatischen Matrix dominiert wird.

Für die Bildung von schwerlöslichen Phasen nicht in Frage kommende Elemente sind Bor, Lithium, Molybdän sowie, zumindest unter aeroben Bedingungen, Technetium /112/.

Die Auslaugung der technetiumhaltigen Gläser wurde weitgehend nach den Spezifikationen des MCC-1 Testes durchgeführt /104/: Monolithische Glaskörper wurden in luftdichten, aus Teflon bestehenden Testgefäßen mit H_2O bei 90°C statisch ausgelaugt, wobei das Verhältnis von Glaskörperoberfläche zu Lösungsvolumen $0,01 \text{ mm}^{-1}$ betrug.

Als Gläser standen zur Verfügung:

- a. Die reduzierend in Graphit-Tiegeln erschmolzene, HAW-Simulat enthaltende Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na, in der das eingeschlossene, in der Fritte als NaTcO_4 vorgelegte Technetium aufgrund der Untersuchungen mit der Röntgen-Mikrosonde und der ESR als metallische Ausscheidung ($\geq 50\%$) sowie in niederwertiger Form vorliegt (Abschn. 6.2.5). 5 Schmelzperlen mit einer Gesamtoberfläche von $\sim 353 \text{ mm}^2$ und einem durchschnittlichen Tc-Gehalt von 0,165 Gew.% wurden in 35,3 ml H_2O ausgelaugt.
- b. Das oxidierend erschmolzene Borosilikatglas VG 98/12 (ohne HAW-Simulat), in dem, wie mit Hilfe der ESR gezeigt werden konnte, das eingeglaste, in der Fritte als NaTcO_4 vorgelegte Technetium unverändert in siebenwertiger Form vorliegt (Abschn. 6.2.5.2). Ein aus einer größeren Schmelzmasse ausgesägter Glasquader mit einer Oberfläche von $\sim 160 \text{ mm}^2$ und einem Tc-Gehalt von 0,135 Gew.% wurde in 16,0 ml H_2O ausgelaugt.

Die Oberflächen der Schmelzperlen und des Glasquaders wurden mit Hilfe einer Schieblehre bestimmt. Zur Probenahme wurden die Behälter dem Klimaschrank entnommen, abkühlen gelassen und geöffnet. In Aliquoten der

Auslauglösungen wurde die Tc-Konzentration mittels Flüssigszintillation bestimmt.

Nach Beendigung des Experimentes wurden die ausgelaugten Glasproben getrocknet, gewogen und der Gehalt des nach der Auslaugung in den Glasproben verbliebenen Technetiums wie in Abschn. 6.1.9.1 beschrieben, ermittelt.

Beim MCC-1 Test wird die Auslaugung von Glasbestandteilen als "normalized elemental mass loss", $(NL)_i$, in g/m^2 ausgewiesen:

$$(NL)_i = \frac{m_i}{f_i \cdot SA} \quad [g/m^2] \quad (7.1)$$

m_i = Masse des Elementes i in der Auslauglösung

f_i = Massenanteil des Elementes i in dem nicht ausgelaugten Glaskörper

SA = Oberfläche des Glaskörpers

In Abb. 7.8 sind die $(NL)_{Tc}$ -Werte der beiden Gläser doppelt logarithmisch als Funktion der Zeit dargestellt. Die Auslaugung des Technetiums aus dem oxidierend erschmolzenen Borosilikatglas VG 98/12 verläuft mit einer im doppeltlogarithmischen Maßstab annähernd konstanten Steigung von ~ 0.5 . Dies deutet auf eine diffusionskontrollierte Mobilisierung des Technetiums hin. (Bei einer durch Auflösung der silikatischen Matrix kontrollierten Technetium-Freisetzung wäre eine Steigung von 1 zu erwarten).

Während insgesamt 2,1% des in dem Glasquader eingeschlossenen Technetiums ausgelaugt wurden, betrug der nach Beendigung des Experimentes ermittelte Massenverlust des Glasquaders durch Auslaugung nur 1,3%. Da der Glasquader keine Gelschicht auf der Oberfläche aufwies, ist der Massenverlust direkt mit der Auflösung der silikatischen Matrix verknüpft. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung des Technetiums im Glas bedeutet dies, daß das Technetium aus der Glasmatrix bevorzugt entweicht, noch bevor diese sich auflöst.

Der pH-Wert der Auslauglösung, der bei jeder Probenahme mit "Merck"-Indikatorstäbchen geprüft wurde, lag vom 3. Tag an unverändert bei ~ 9 . Als diffusionskontrollierte Reaktion für die Technetium-Freisetzung kann, in Analogie zur Auslaugung von Alkali-Ionen durch Protonen, eine Substitution von TcO_4^- durch OH^- angenommen werden.

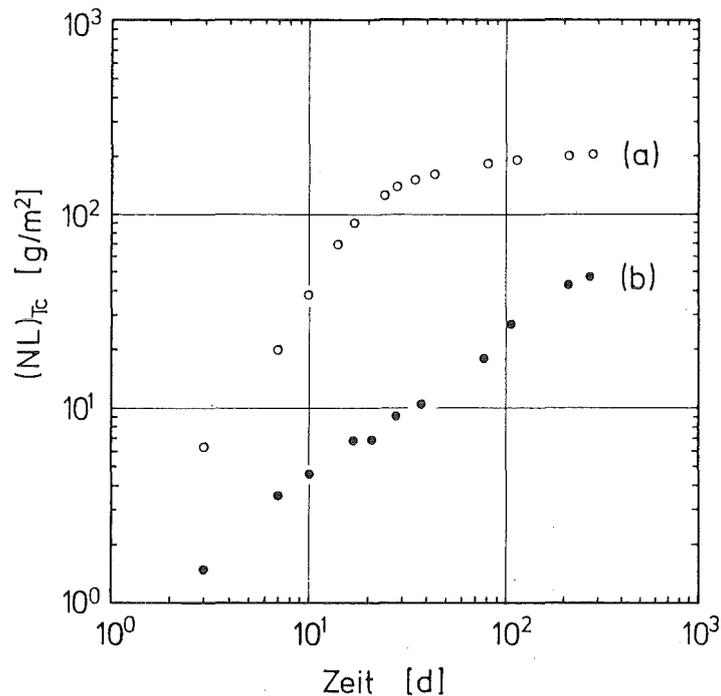


Abb. 7.8: Zeitlicher Verlauf der Auslaugung von Technetium aus (a) der reduzierend erschmolzenen Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na (mit HAW-Simulat) sowie (b) dem oxidierend erschmolzenen Borosilikatglas VG 98/12 (ohne HAW-Simulat) (90°C, H₂O, SA/V = 0,01 mm⁻¹)

Bei der unter reduzierenden Bedingungen erschmolzenen Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na wird die Interpretation der $(NL)_{Tc}$ -Daten durch die rel. ungenaue Oberflächenmessung erschwert. Da die Schmelzperlen an der Oberfläche teilweise Porenbildung und Mikrorauhigkeiten aufweisen, ist die mit der Schieblehre vorgenommene Oberflächenbestimmung mit einem schwer abschätzbaren Fehler behaftet, der entsprechend Gl. 7.1 in $(NL)_{Tc}$ eingeht. Ist die tatsächliche Oberfläche daher größer als die gemessene, verschieben sich die $(NL)_{Tc}$ -Werte nach unten. Ferner kann es durch ein größeres SA/V-Verhältnis zu vorzeitigen, die Auflösung der silikatischen Matrix beeinflussenden Sättigungseffekten kommen.

Die in den ersten 20 Tagen hohe Technetium-Freisetzung deutet auf eine rasche Auflösung der silikatischen Matrix hin, die vermutlich durch die beim reduzierenden Schmelzen gebildeten metallischen Einlagerungen von Mo, Te, Cr, Ni, Ag (Tabelle 6.8) begünstigt wird, da sie die dreidimensionale Vernetzung

der SiO_4^- Tetraeder stören. Möglicherweise ist das Technetium aber auch in den Schmelzperlen inhomogen verteilt und in den oberflächennahen Schichten angereichert. Die Schmelzperlen beginnen nach ca. 17 Tagen eine sichtbare, sich in der Folgezeit verstärkende Gelschicht zu bilden. Parallel dazu nimmt, wie Abb. 7.8 zeigt, die Mobilisierung des Technetiums ab. Das in der Auslauglösung gelöste Technetium konnte nach Beendigung des Auslaugexperimentes durch Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid zu $>99\%$ als Pertechnetat spezifiziert werden. Da die Gelschicht für Anionen wie TcO_4^- keine wirksame Barriere darstellt /114/, könnte eine mögliche Ursache für die sich verlangsamende Tc-Auslaugung eine Stabilisierung von niederwertigem Technetium, z.B. als amorphes TcO_2 -Hydrat, in der sich aufbauenden Gelschicht sein.

7.3 Zusammenfassung

Auflösungsversuche von bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheiztem kristallinen TcO_2 in verschiedenen wäßrigen Medien unter aeroben Bedingungen erbrachten folgende Ergebnisse:

Die Auflösung von TcO_2 unter aeroben Bedingungen führt zu keinem Löslichkeitsgleichgewicht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Auflösung ist die Oxidation des vierwertigen zu siebenwertigem Technetium an der Oxidoberfläche. Das gelöste Technetium liegt zu $>99\%$ als Pertechnetat vor. Die Auflösungsgeschwindigkeit des TcO_2 hängt von der Oberflächenbeschaffenheit des Oxids und diese wiederum von der thermischen Vorbehandlung des TcO_2 ab.

Sowohl unter HNO_3 -sauren wie unter basischen Bedingungen (NaOH , Na_2CO_3) wird die Oberflächenoxidation des TcO_2 durch eine bevorzugte Hydratisierung der Oxidoberfläche beschleunigt. In HCl -saurem Medium dagegen wird das vierwertige Technetium an der Oxidoberfläche durch Komplexbildung mit Chlorid-Ionen vor der Oxidation geschützt.

Bei der statischen Auslaugung von oxidierend erschmolzenem, Tc (+7)-haltigem Borosilikatglas (ohne HAW-Simulat) in H_2O bei 90°C konnte im Beobachtungszeitraum von 274 d eine diffusionskontrollierte Technetium-Freisetzung ermittelt werden. Die Auslaugung einer reduzierend erschmolzenen Glaskeramik, die HAW-Simulat sowie metallisches und niederwertiges Technetium enthielt, zeigte eine mit anwachsender Gelschicht parallel

verlaufende Retention des Technetiums. Das ausgelaugte Technetium lag in der Lösung als Pertechnetat vor. Die Spezifizierung des Technetiums in der Gelschicht bedarf noch weiterer Untersuchungen.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ H.O. Haug: KfK 3222, Teil II (1981)
- /2/ C. Perrier, E. Segrè: *Nature* **140**, 193 (1937)
- /3/ C. Perrier, E. Segrè: *Nature* **159**, 24 (1947)
- /4/ C. Perrier, E. Segrè: *J. Chem. Phys.* **5**, 712 (1937)
- /5/ C. Perrier, E. Segrè: *J. Chem. Phys.* **7**, 1155 (1939)
- /6/ J. Mattauich: *Z. Physik* **91**, 361 (1934)
- /7/ P. Jordan: *Naturwissenschaften* **40**, 407/8 (1953)
- /8/ S. Katcoff: *Nucleonics* **18**, 201 (1960)
- /9/ G.E. Boyd: *J. Chem. Educ.* **36**, 3 (1959)
- /10/ K.V. Kotegov, O.N. Pavlov, V.P. Shedow: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **2**, 1 (1968)
- /11/ V.J. Spitzyn: *Z. Chem.* **21**, 131 (1981)
- /12/ W. Stoll: Fa. Alkem, Hanau; priv. Mitteilung (1987)
- /13/ C. Keller: *Bild der Wissenschaften* **11**, 130 (1983)
- /14/ Office of the European Communities: *Off. Bull. Eur. Com.* L23 Nr. 246 (1980)
- /15/ K. Schwochau: *Radiochim. Acta* **32**, 139 (1983)
- /16/ B. Krebs: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **380**, 146/59 (1971)
- /17/ W.T. Smith, J.W. Cobble, G.E. Boyd: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5773/6 (1953)
- /18/ L.L. Zaitseva, M.J. Konarev, A.V. Velichko: *Russ. J. Inorg. Chem.* **22**, 1269/72 (1977)
- /19/ B. Kanellakopulos: KfK 197, 1/73 (1964)
- /20/ E. Anders: *Ann. Rev. Nucl. Sci.* **9**, 203/20 (1959)
- /21/ G.E. Boyd: *J. Chem. Educ.* **36**, 3/214 (1959)
- /22/ C. Keller, M. Wassilopoulos: *Radiochim. Acta* **5**, 87/91 (1966)
- /23/ O. Muller, W.B. White, R. Roy: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 2075/86 (1964)
- /24/ W.H. Zachariasen, A. Magneli, G. Anderson: *Acta Chem. Scand.* **9**, 1378/81 (1955)
- /25/ C.M. Nelson, G.E. Boyd, W.T. Smith: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 348/52 (1954)
- /26/ B.S. Jensen: *Migration Phenomena of Radionuclides into the Geosphere*, **44/50**, Harwood Academic Publishers, Chur 1982
- /27/ M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria*, 399, Pergamon Press, Oxford/New York (1976)
- /28/ B. Gorski, H. Koch: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 3565/71 (1969)
- /29/ G.E. Boyd: *J. Solution Chem.* **7**, 229/38 (1978)

- /30/ R.H. Busey, R.B. Bevan: ORNL-2983, 8/11 (1960)
- /31/ C. Keller, B. Kanellakopoulos: Radiochim. Acta **1**, 107/8 (1963)
- /32/ S.K. Majundar, R.A. Pacer, C.L. Rulfs: J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 33/41 (1969)
- /33/ K. Nilsson, B.S. Jensen, L. Carlsen: EUR 9779 EN, 1/22 (1985)
- /34/ J.Y. Guennec, R. Guillaumon: Radiochem. Radioanal. Lett. **13**, 33 (1973)
- /35/ E. Sundrehagen: Intern. J. Appl. Rad. Isot. **30**, 739/43 (1979)
- /36/ J.A. Rard: UCRL-53440, 1/86 (1983)
- /37/ B. Allard, H. Kigatsi, B. Torstenfelt: Radiochem. Radioanal. Lett. **37**, 223/30 (1979)
- /38/ B. Noll, S. Seifert, R. Münze: ZFK-294, 145/50 (1975)
- /39/ M. Daemgen: PTB-Bericht SE-3 (1980)
- /40/ W.A. Ross: PNL-2481, 1/24 (1978)
- /41/ W. Lutze, J. Borchardt, A.K. Dé: Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 1, 69/81 Plenum Press, New York / London (1979)
- /42/ F.K. Altenhein, W. Lutze, G. Malow: Scientific Basis for Nuclear Waste Management; Vol. 3, 363/70, Plenum Press New York / London (1980)
- /43/ C.G. Sombret: Nucl. Energy **24**, 85/98 (1985)
- /44/ S. Weisenburger: IEEE Transactions on Industrial Applications, Vol. IA-18, 73/82 (1982)
- /45/ C.G. Sombret: Radioactive Waste Management **2**, 49/82 (1981)
- /46/ W.J. Gray: Radioactive Waste Management **1**, 147/69 (1980)
- /47/ R. Odoj, E. Merz, R. Wolters: Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 3, 911/17, Plenum Press, New York / London (1980)
- /48/ S.J. Rimshaw, F.N. Case: 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-801038-4 (1980)
- /49/ S.J. Rimshaw, F.N. Case, J.A. Tompkins: ORNL-5562, 1/48 (1980)
- /50/ K. Ito, T. Kanno: J. Nucl. Sc. Techn. **23**, 37/43 (1986)
- /51/ G.B. Woolsey, M.J. Plodinec: Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 5, 603/08, Elsevier Science Publishing Company Inc. (1982)
- /52/ H. Lammertz, E. Merz, St. Halaszovich: Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 8, 823/29, MRS (1985)
- /53/ F. Baumgärtner, K. Krebs, B. Merté: RCM 00984, 1/26 (1984)
- /54/ P.W. Cains, K.C. Yewer: Communic. Eur. Comm. EUR 10580, 766/776 (1986)
- /55/ K. Krebs, F. Baumgärtner, J. Heitz, M. Schmid, G. Böhm, Ch. Rahner, G.J. Birebent: RCM 00186, 1/27 (1985)

- /56/ H.G. Kerber: Diplomarbeit FH Aachen, Fb. Chemieingenieurwesen (1985)
- /57/ A. Jouan, J.P. Moncouyoux, St. Halaszovich: Seminar on Denitration of Radioactive Liquid Waste, Jülich (1985)
- /58/ D.J. Bradley, C.O. Harvey, R.P. Turcotte: PNL-3152, 1/45 (1979)
- /59/ Y. Khalil, W.B. White: Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 7, 655/62, Elsevier Science Publishing Company Inc. (1984)
- /60/ M. Antonini, A.E. Merlini, R.F. Thornley: J. Non-Cryst. Solids 71, 219/225 (1985)
- /61/ Beckman Instr. Inc.: Counting Exchange 2, 2, 1/5 (1985)
- /62/ Beckman Instr. Inc.: Counting Exchange 1, 1, 6/10 (1984)
- /63/ I. Ruge, N. Kaczmarczyk: Kerntechnik 9, 399/406 (1967)
- /64/ R.A. Pacer: Int. J. Appl. Rad. Iso. 31, 731/736 (1980)
- /65/ J. Barrette, M. Barrette, A. Boutard, R. Haroutunian, G. Lamoureaux, G. Renaud, S. Monaro.: Nucl. Phys. A 172, 41/65 (1971)
- /66/ J.W. Cobble, R.W. Atteberry: Phys. Rev., 80, 917 (1950)
- /67/ E.E. Motta, G.E. Boyd: Phys. Rev. 2, 74, 344/5 (1948)
- /68/ L.R. Medsker: Nucl. Data Sheets 8, 599/634 (1972)
- /69/ C.M. Lederer, V.S. Shirley: Table of Isotopes, 7th Ed., Wiley, New York (1978)
- /70/ R. Cesareo, H. Langhoff, A. Flammersfeld: Z. Phys. 197, 426/34 (1966)
- /71/ S. Monaro, G.B. Vingiani, R. van Lieshout: Physica 28, 58/62 (1962)
- /72/ A.K. Dé, B. Luckscheiter, W. Lutze, G. Malow, E. Schiewer, S. Tymochowicz: Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, 22.-26.3.1976, Wien, IAEA-SM-207/11, 63/73
- /73/ G. Malow, V. Beran, W. Lutze, J. Borchardt: European Appl. Res. Rept.-Nucl. Sci. Technol. Vol. 2, Nr. 2, 453/515 (1980)
- /74/ W. Lutze, J. Borchardt, A.K. Dé: Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 1, 69/81, Plenum Press, New York (1979)
- /75/ W. Guber, M. Hussain, L. Kahl, G. Ondracek, J. Saidl, Th. Dippel: KfK 2721e (1982)
- /76/ L. Kahl, M.C. Ruiz-Lopez, J. Saidl, Th. Dippel: KfK 3251e (1982)
- /77/ W. Lutze; HMI, private Mitteilung
- /78/ H. Lux: Z. Elektrochemie 45, 303 (1939)
- /79/ W.A.Weyl: The Glass Industry 5-1956, 264/288 (1956)
- /80/ W.A. Weyl: The Glass Industry 6-1956, 325/350 (1956)
- /81/ P. Csaki, A. Dietzel: Glastechn. Ber. 18, 33/45, 65/69 (1940)
- /82/ J.A. Duffy, M.D. Ingram: J. Non-Cryst. Solids 21, 373/410 (1976)

- /83/ H. Franz, H. Scholze: *Glastechn. Ber.* **36**, 347 / 356 (1963)
- /84/ M.L. Pearce: *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 342 (1964)
- /85/ S. Holmquist: *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 467/473 (1966)
- /86/ C. Keller, B. Kanellakopoulos: *Radiochim. Acta* **1**, 107/8 (1963)
- /87/ A. Magneli, G. Anderson: *Acta Chem. Scand.* **9**, 1378/81 (1955)
- /88/ O. Muller, W.B. White, R. Roy: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 2075/86 (1964)
- /89/ K.S. Chun: AERE-R 8735 (1977)
- /90/ R.H. Lamoreaux, D.L. Hildenbrand: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, No. 1, 151/173 (1984)
- /91/ C.C. Chapman: BNWL-2071, 15/16 (1976)
- /92/ J.E. Mendel, W.A. Ross: BNWL-2252, 9/64 (1977)
- /93/ W.A. Ross: PNL-2481, 19/20 (1978)
- /94/ H.O. Mulfinger: *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 462/467 (1966)
- /95/ A. Dietzel, H.O. Mulfinger: *Umschau*, 422/425 (1966)
- /96/ J.W. Cobble, W.T. Smith, G.E. Boyd: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5777/82 (1953)
- /97/ H.H. Pieper: Dissertation d. RWTH Aachen (1974)
- /98/ R.H. Sands: *Phys. Rev.* **99**, 1222/26 (1955)
- /99/ D. Loveridge, S. Parke: *Phys. a. Chem. of Gl.* **12**, 19/27 (1971)
- /100/ B. Camara, W. Lutze, J. Lux.: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 2*, 93/101, Plenum Press, New York / London (1980)
- /101/ C.R. Kurkjian, E.A. Sigety: *Phys. a. Chem. of Gl.* **9**, 73/83 (1968)
- /102/ J.M.F. Navarro, R. Brückner: *Glastechn. Ber.* **49**, 82/94 (1976)
- /103/ B. Camara: *Glastechn. Ber.* **51**, 87/95 (1978)
- /104/ Materials Characterization Center: *Nuclear Waste Materials Handbook*, DOE/TIC-11400, PNL, Richland, Washington (1981)
- /105/ N. Boukis: Dissertation Universität Heidelberg (1985)
- /106/ R.S. McDonald: *J. Phys. Chem.* **62**, 1168 (1958)
- /107/ G.Y. Onoda, J.A. Casey: *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, 374/390; ed. L.L. Hench, D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York 1984
- /108/ K.H. Lieser, C. Bauscher, T. Nakashima: *Radiochimica Acta* **42**, 191/200 (1987)
- /109/ K. Mayer: Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH) (1985)
- /110/ Y. Kanchiku: *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 2831/2835 (1969)
- /111/ K. Schwochau: *Angew. Chem.* **76**, 9/19 (1964)
- /112/ E. Freude, B. Grambow, W. Lutze, H. Rabe, R.C. Ewing : *Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 8*, 99/106

- /113/ B. Grambow: Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 5, 93/102, Elsevier Publ. Comp. Inc.; New York 1982
- /114/ Commission of the European Communities: Testing and Evaluation of Solidified High-Level Waste Forms, EUR 8424 31/40 (1983)
- /115/ G. Linker: KfK 3146, 20/27 (1981)
- /116/ W. Lukas, M. Gaune-Escard: J. Chem. Thermodynamics 14, 593/597 (1982)
- /117/ D.I. Marchidan: Rev. Roum. Chim. 20, 299/304 (1975)

9. ANHANG

zu 6.1.2.1 Tc-99

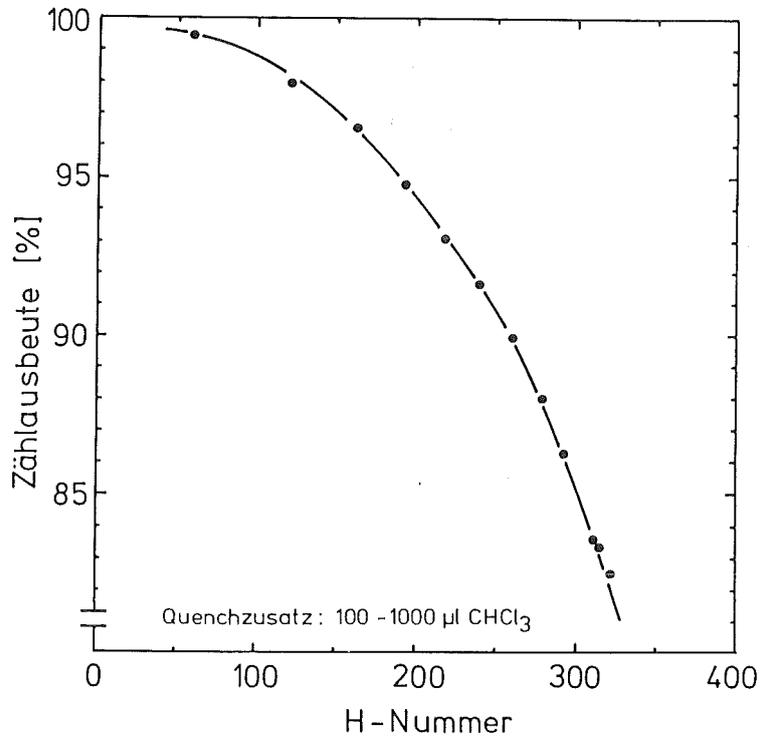


Abb. 9.1: Abhängigkeit der Zählausbeute vom Quencheffekt bei der LSC-Messung von Tc-99 als Funktion der H-Nummer.

zu 6.1.2.2 Anwendung von Tc-96 als Tracer

Zur Herstellung von Tc-96 wurden Mo-96-Plättchen mit einer Flächenbelegung von 99,57 mg/cm² im Zyklotron des KfK bestrahlt*. Die erforderliche Bestrahlungszeit t_1 für eine bestimmte Aktivität A errechnet sich nach der Gleichung:

$$A = \frac{m \cdot H \cdot N_L \cdot \Phi \cdot \sigma}{M'} \cdot (1 - e^{-\lambda_1 t_1}) \cdot e^{-\lambda_2 t_2} \quad (9.1)$$

*Die Bestrahlung wurde von Herrn K.H. Assmus durchgeführt.

m	= Targetmasse
H	= Häufigkeit des Nuklids
N_L	= Loschmidt'sche Zahl
Φ	= Teilchenflußdichte
σ	= Wirkungsquerschnitt
M'	= Massenzahl des Nuklids
λ	= Zerfallskonstante
t_1	= Bestrahlungszeit
t_2	= Abklingzeit

In Tabelle 9.1 sind die experimentellen Daten der Bestrahlung aufgeführt.

Tabelle 9.1: Zur Herstellung von Tc-96

Targetmasse:	$1,414 \cdot 10^{-2}$ g
Häufigkeit:	96,8 %
Bestrahlungszeit:	1 h
Abklingzeit:	-
Teilchenflußdichte:	$8,831 \cdot 10^{14}$ cm ⁻² s ⁻¹
Wirkungsquerschnitt:	10^{-24} cm ²
Bestrahlungsenergie:	13 MeV
Strahlstrom:	20 μ A
berechnete Aktivität:	$4,33 \cdot 10^8$ Bq
gemessene Aktivität:	$0,25 \cdot 10^7$ Bq

Zu 6.1.5 Darstellung von TcO₂

Tab. 9.2: Zur Struktur von TcO₂

Substanz: TcO₂
 Struktur: monoklin, MoO₂-Typ
 Gitterkonstanten: a = 55,2 ± 0,1 nm
 (Least-square-root-fit): b = 48,55 ± 0,07 nm
 c = 56,21 ± 0,09 nm
 β = 122,1 ± 0,1°
 Strahlung: Cu K_α

2θ	h	k	l	d [Å]	Intensität
26,74	1	1	0	3,334	vs
36,89	-2	0	2	2,436	s
37,86	0	0	2	2,376	w
38,39	1	1	1	2,345	w
53,92	0	2	2	1,700	s
54,46	-2	2	0	1,685	w
54,94	1	1	2	1,671	s
61,72	0	1	3	1,503	w
62,41	-3	1	0	1,488	w
65,73	2	2	1	1,421	w
67,60	1	3	1	1,386	w
68,68	2	0	2	1,367	vw
72,41	-3	1	4	1,305	vw
80,60	0	0	4	1,192	w
87,43	-1	4	2	1,116	w

Zu 6.1.8. Die Verwendung von Graphit-Tiegeln

Rutherford-Rückstreuung /115/

Ein paralleler Strahl von ${}^4\text{He}^+$ -Teilchen mit einer Energie von 2 MeV, der von einem Van de Graff-Beschleuniger geliefert wird, trifft senkrecht auf die Probe. Die He^+ -Ionen werden an den Atomen im Target gestreut. Die dabei rückgestreuten Teilchen werden in einem Oberflächensperrschichtzähler registriert, der unter einem Winkel von 165° gegen die Einfallsrichtung positioniert ist.

Der bekannte Energieverlust der gestreuten ${}^4\text{He}^+$ -Teilchen erlaubt im Rückstreupektrum eine Umrechnung der Energieskala in eine Tiefenskala, wobei mit der sogen. Oberflächennäherung gearbeitet wird, d.h. die Energieabhängigkeit des Energieverlustes dE/dx auf dem Weg bis zum Stoß und auf dem Weg nach dem Stoß bis zur Probenoberfläche wird vernachlässigt. Es gilt:

$$\Delta E = [S] \cdot x \quad (9.2)$$

ΔE = Energieverlust v. Teilchen, die in einer Tiefe x gestreut wurden

$[S]$ = Rückstreuenergieverlustparameter

x = Tiefe

Für die Rückstreausbeute, d.h. die Höhe H eines Rückstreupektrums, ergibt sich:

$$H = \sigma(E_0) \cdot \Omega \cdot N \cdot \frac{\Delta E}{[S]} \quad (9.3)$$

$\sigma(E_0)$ Rutherford-Streuquerschnitt σ bei der Einfallsenergie E_0

Ω Raumwinkel, in den gestreut wird

Q Ladung, die auf die Probe fließt

N Konzentration der Atome im Target

Enthält ein Target zwei Atomsorten A und B, so kann aus den experimentell abgelesenen H_A/H_B -Werten direkt das Konzentrationsverhältnis abgelesen werden.

Auswertung

Gegeben sind:

$$E_0 = 2 \text{ MeV};$$

$$[S_{Tc}^{Tc}] = 137 \text{ eV/\AA} \quad , \quad [S_c^c] = 48,9 \text{ eV/\AA}$$

$$\sigma_{Tc} = 3,8439 \cdot 10^{-2} \text{ barn}, \quad \sigma_c = 23,4719 \cdot \text{barn}$$

$$\text{Energie / Kanal} = 3,68 \text{ keV}$$

aus Abb. 6.4a (Spektrum d. schwach kontaminierten Deckels):

$$(H_{Tc}/H_c)_{\max} = 3,404 \quad \rightarrow \quad 6 \text{ at. \% Tc an der Oberfläche}$$

aus Abb. 6.4b (Spektrum d. stark kontaminierten Deckels):

$$(H_{Tc}/H_c)_{\max} = 7,86 \quad \rightarrow \quad 13 \text{ at. \% Tc an der Oberfläche}$$

$$[S_{Tc^{c0,87}Tc^{0,13}}] = 79 \text{ eV/\AA}$$

zu 6.2.1 Thermische Untersuchungen der Alkali-Perthentate

Mit der DTA-Waage "STA 400" (Fa. Netzsch) gemessenen Schmelzenthalpien von thermisch gut untersuchten Salzen wiesen eine mit steigender Schmelztemperatur zunehmende Abweichung von den Literaturwerten auf. Für die Bestimmung der Schmelzenthalpien der Alkaliperthentate war daher zuvor eine Eichung des Geräts erforderlich. Zur Eichung wurden Salze verwendet, die im gleichen Temperaturbereich wie die Alkali-Perthentate schmelzen und deren Schmelzenthalpien aus der Literatur bekannt sind.

Tab. 9.3: Eichung der DTA-Waage für die Schmelzenthalpie-Bestimmung anhand von Literaturwerten

Verbindung	T _M [°C]		ΔH _M [kJ/mol]		k = ΔH _M (Lit.) / ΔH _M (eig. Mess.)
	eig. Mess.	Lit.	eig. Mess.	Lit.	
NaReO ₄	421	420 /116/	49,0	33 ± 1 /116/	0,67
KReO ₄	555	555 /116/	62,1	36 ± 1 /116/	0,58
CsReO ₄	620	620 /116/	63,5	34 ± 1 /116/	0,54
CsCl	644	645 /117/	39,0	20,4 /117/	0,523

Lineare Regression aus der Auftragung von k über T_M ergibt für k:

$$k = -6,54 \times 10^{-4} \times T_M + 0,945$$

(Korr.Koeff. = -0,9999)

Tab. 9.4: Korrektur der gemessenen ΔH_M -Werte der Alkali-Perotechnete

Verbindung	ΔH_M (eig.Mess.) [J/g]	k	ΔH_M (korr.) [J/g]
LiTcO ₄	201,7	0,68	137,6
NaTcO ₄	162,7	0,70	113,5
KTcO ₄	253,2	0,60	151,1
RbTcO ₄	222,7	0,57	125,7
CsTcO ₄	210,8	0,56	117,1

zu Abschn. 6.2.3.2 Abhängigkeit des eingebauten Technetium-Anteils von der Schmelzzeit.

Tab.9.5: In Glas eingebauter Technetium-96-Anteil bei dreimaligem Erschmelzen von drei Glasproben (Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na, Tc-99-Gehalt = 0,41 Gew.% als NaTcO₄; jeweils 2 h bei 1200°C in Graphit-Tiegeln)

Fritteneinwaage [mg]	1.Schmelze Referenzprobe: 3,56x10 ² Bq Tc-96/mg Fritte			2. Schmelze Referenzprobe: 1,30x10 ² Bq Tc-96/mg Fritte			3. Schmelze Referenzprobe: 93,6 Bq Tc-96/mg Fritte		
	Glasmasse [mg]	A _{Tc-96} [Bq]	Tc-96 eingeb. [%]	Glasmasse [mg]	A _{Tc-96} [Bq]	Tc-96 eingeb. [%]	Glasmasse [mg]	A _{Tc-96} [Bq]	Tc-96 eingeb. [%]
140,5	137,76	2,040x10 ⁴	41,7 ± 2,9	136,85	6,982x 10 ³	39,8 ± 2,8	135,85	5,550x 10 ³	43,6 ± 3,1
121,9	119,49	1,787x 10 ⁴	42,1 ± 2,9	118,87	6,175x 10 ³	40,1 ± 2,8	118,00	4,636x 10 ³	42,0 ± 2,9
112,6	110,36	1,695x 10 ⁴	43,2 ± 3,0	109,06	6,027x 10 ³	42,7 ± 3,0	109,14	4,562x 10 ³	44,7 ± 3,1

Tab. 9.6 : Eingebauter bzw. verflüchtigter Technetium-96-Anteil bei zweimaligem Erschmelzen von zwei Glasproben
(Glaskeramikfritte C-31-3 EC-SPF-Na, Tc-99 Gehalt = 0,41 Gew.% als NaTcO₄; jeweils 30 min in Graphit-Tiegeln)

Fritteneinwaage [mg]	1.Schmelze Referenzprobe: $1,06 \times 10^2$ Bq Tc-96/mg Fritte					2. Schmelze Referenzprobe: 93,6 Bq Tc-96/mg Fritte				
	Glasmasse [mg]	A _{Tc-96} im Glas [Bq]	Tc-96 eingeb. [%]	A _{Tc-96} im Tiegel [Bq]	Tc-96 verflücht. [%]	Glasmasse [mg]	A _{Tc-96} im Glas [Bq]	Tc-96 eingeb. [%]	A _{Tc-96} im Tiegel [Bq]	Tc-96 verflücht. [%]
158,4	155,34	$1,0 \times 10^4$	$60,8 \pm 4,3$	-	-	153,75	$7,95 \times 10^3$	$55,2 \pm 3,9$	52	$0,36 \pm 0,03$
71,9	70,54	$2,85 \times 10^3$	$38,0 \pm 2,7$	-	-	70,18	$2,38 \times 10^3$	$36,2 \pm 2,5$	28	$0,42 \pm 0,03$

Tab. 9.7: Vergleich von mit Tc-96 und Tc-99 ermittelten Technetium Einbauanteilen

Glasmasse [mg]	Tc -96 eingeb. [%]	Tc-99 eingeb. [%]
118,00	42,0 ± 2,9	44,7 ± 0,4
109,14	44,7 ± 3,1	47,0 ± 0,5
70,18	36,2 ± 2,5	38,4 ± 0,4

zu 6.2.4.1 Das Technetium-Gleichgewicht zwischen Schmelze und Gasphase

Das nach der jeweiligen Wärmebehandlung verflüchtigte, an den Innenwänden der Quarzampulle kondensierte Technetium wurde nach dem vorsichtigen Öffnen der Ampullen mittels eines Glasschneiders durch mehrfaches Ausspülen der Ampullenhälften mit 1 Vol.% H₂O₂ enthaltender Flußsäure in 30 ml Polyäthylenfläschchen überführt. In Aliquoten der Lösungen wurde mittels Flüssigszintillation die Tc-Konzentration bestimmt. Die daraus resultierenden, bei den einzelnen Wärmebehandlungen verflüchtigten Technetium-Mengen sind in Tab. 9.8a, Spalte 3 wiedergegeben.

Aus Tab. 9.8a kann entnommen werden, daß nach der 7. Wärmebehandlung noch

$$\begin{aligned} & 1702,9 \mu\text{g Tc (in der Fritte vorgelegt)} \\ - & 1622,3 \mu\text{g Tc (nach dem 7. Schmelzen insgesamt verflüchtigt)} \\ \hline = & 80,6 \mu\text{g Tc in 619,2 mg Glas enthalten sind (Soll-Wert)} \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des tatsächlichen Tc-Gehalts der siebenmal jeweils 6 h erschmolzenen Glasprobe wurden 605,4 mg Glas für die Tc-Bestimmung eingewogen:

$$80,6 \mu\text{g Tc} / 619,2 \text{ mg Glas} \Rightarrow 78,8 \mu\text{g Tc} / 605,4 \text{ mg Glas (Soll)}$$

Gefunden wurden:

$$41,7 \mu\text{g Tc} / 605,4 \text{ mg Glas (Ist)}$$

bzw. bezogen auf die Glasauswaage nach dem 7. Schmelzen:

42,7 µg Tc / 619,2 mg Glas (Ist)

Durch Addition der analytisch ermittelten Tc-Menge von 42,7 µg Tc zu den in Spalte 3 bzw. 4 von Tab. 9.8a wiedergegebenen verflüchtigten Tc-Mengen läßt sich die Technetium-Bilanz in umgekehrter Richtung verfolgen und der Fehlerbereich abschätzen. Die auf diese Weise ermittelten Mittelwerte sind in Tab. 9.8b wiedergegeben.

Tab. 9.8a: Technetium-Verflüchtigung bei mehrfachem Erschmelzen des Borosilikatglases GP 98/12 unter Luftsauerstoff in Quarzampullen (6h bei 1200°C; Tc-Gehalt des Ausgangsfrittenmaterials 0,27 Gew.% als NaTcO₄; 630,7 mg Fritte enthalten 1702,9 µgTc)

	Glasmasse [mg]	Tc-99 verflüchtigt, differenziell [µg]	Tc-99 verflüchtigt, kumuliert [µg]	Tc-99 verflüchtigt, differenziell [%]	Tc-99 verflüchtigt, kumuliert [%]
Ausgangs- material	630,7	-	-	-	-
1. Schmelze	627,7	778,2	778,2	45,7	45,7
2. Schmelze	624,9	423,5	1201,7	45,8	70,6
3. Schmelze	623,4	187,7	1389,4	37,5	81,6
4. Schmelze	622,0	111,3	1500,8	35,5	88,1
5. Schmelze	621,0	60,3	1561,1	29,8	91,7
6. Schmelze	620,1	36,3	1597,4	25,6	93,8
7. Schmelze	619,2	24,9	1622,2	23,6	95,3

Tab. 9.8b: Technetium-Bilanz bei mehrfachem Erschmelzen des Borosilikatglases GP98/12 unter Luftsauerstoff in Quarzampullen (6 Stunden bei 1200°C; Tc-Gehalt des Ausgangsfrittenmaterials 0,27 Gew.% als NaTcO₄)

	Glasmasse [mg]	Tc-99-Menge im Glas [µg]	Tc-99-Gehalt des Glases [%]	Tc-99 verflüchtigt, differentiell [µg]	Tc-99 verflüchtigt, differentiell [%]	Tc-99 Konzentr. in d. Gasphase*) [mg/cm ³]
Ausgangs- material	630,7	1703	0,270	-	-	-
1. Schmelze	627,7	906 ± 27	0,144 ± 0,004	778,2	45,7	7,7x10 ⁻²
2. Schmelze	624,9	482 ± 27	0,077 ± 0,004	423,5	48,8 ± 1,4	3,85x10 ⁻²
3. Schmelze	623,4	295 ± 27	0,047 ± 0,004	187,7	39,0 ± 2,1	1,71x10 ⁻²
4. Schmelze	622,0	183 ± 27	0,029 ± 0,004	111,3	38,0 ± 3,5	1,01x10 ⁻²
5. Schmelze	621,0	123 ± 27	0,019 ± 0,004	60,3	33,3 ± 4,9	5,48x10 ⁻³
6. Schmelze	620,1	87 ± 27	0,014 ± 0,004	36,3	30,3 ± 6,6	3,30x10 ⁻³
7. Schmelze	619,2	43	0,0069	24,9	30,3 ± 9,4	2,26x10 ⁻³

*) Ampullenvolumen zu 11 cm³ angenommen

zu 7.2.2 Wechselwirkung von kristallinem TcO₂ mit verschiedenen wäßrigen Medien

Tabelle 9.9: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von kristallinem TcO₂ mit H₂O unter aeroben Bedingungen (TcO₂ bei 460°C ausgeheizt)

	TcO ₂ - Einwaage [mg]	Technetium-Gesamtkonzentration [mol/l]									
		1d	14d	15d	30d	63d	121d	303d	510d	716d	1871d
H ₂ O	0,6	4,11×10 ⁻⁶	4,58×10 ⁻⁶	4,18×10 ⁻⁶	4,34×10 ⁻⁶	4,70×10 ⁻⁶	6,82×10 ⁻⁶	7,20×10 ⁻⁶	8,12×10 ⁻⁶	8,07×10 ⁻⁶	9,14×10 ⁻⁶
	1,0	5,89×10 ⁻⁶	6,90×10 ⁻⁶	7,00×10 ⁻⁶	7,11×10 ⁻⁶	-	9,23×10 ⁻⁶	1,16×10 ⁻⁶	1,15×10 ⁻⁶	1,21×10 ⁻⁶	1,32×10 ⁻⁶
	1,0	6,32×10 ⁻⁶	5,76×10 ⁻⁶	5,71×10 ⁻⁶	5,88×10 ⁻⁶	5,84×10 ⁻⁶	6,05×10 ⁻⁶	6,56×10 ⁻⁶	6,80×10 ⁻⁶	7,1×10 ⁻⁶	7,82×10 ⁻⁶
	Mittelwert auf 1 mg normiert	(6,4 ± 0,5) × 10 ⁻⁶	(6,8 ± 0,9) × 10 ⁻⁶	(6,6 ± 0,7) × 10 ⁻⁶	(6,7 ± 0,8) × 10 ⁻⁶	(6,8 ± 1,4) × 10 ⁻⁶	(8,9 ± 2,7) × 10 ⁻⁶	(1,0 ± 0,3) × 10 ⁻⁶	(1,1 ± 0,4) × 10 ⁻⁵	(1,1 ± 0,3) × 10 ⁻⁵	(1,2 ± 0,4) × 10 ⁻⁵

Tabelle 9.10: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von kristallinem TcO₂ mit H₂O unter aeroben Bedingungen (TcO₂ bei 800°C ausgeheizt)

	TcO ₂ - Einwaage [mg]	Technetium-Gesamtkonzentration [mol/l]								
		1d	3d	5d	83d	131d	153d	232d	443d	1359d
H ₂ O	4,9	2,59×10 ⁻⁶	2,10×10 ⁻⁶	2,02×10 ⁻⁶	2,68×10 ⁻⁶	2,76×10 ⁻⁶	2,72×10 ⁻⁶	2,75×10 ⁻⁶	2,79×10 ⁻⁶	2,08×10 ⁻⁶
	0,8	5,39×10 ⁻⁷	4,56×10 ⁻⁷	4,62×10 ⁻⁷	4,33×10 ⁻⁷	4,45×10 ⁻⁷	4,42×10 ⁻⁷	4,35×10 ⁻⁷	4,40×10 ⁻⁷	4,40×10 ⁻⁷
	2,7	2,00×10 ⁻⁶	5,76×10 ⁻⁶	1,26×10 ⁻⁶	1,25×10 ⁻⁶	1,29×10 ⁻⁶	1,29×10 ⁻⁶	1,26×10 ⁻⁶	1,31×10 ⁻⁶	1,42×10 ⁻⁶
	Mittelwert auf 1 mg normiert	(6,5 ± 1,1) × 10 ⁻⁶	(4,9 ± 0,7) × 10 ⁻⁶	(4,9 ± 0,8) × 10 ⁻⁶	(5,2 ± 0,5) × 10 ⁻⁶	(5,3 ± 1,4) × 10 ⁻⁶	(5,3 ± 0,4) × 10 ⁻⁶	(5,3 ± 0,4) × 10 ⁻⁶	(5,3 ± 0,5) × 10 ⁻⁵	(5,5 ± 0,3) × 10 ⁻⁶

Tabelle 9.11: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von BaTcO₃ mit H₂O unter aeroben Bedingungen

	BaTcO ₃ - Einwaage [mg]	Technetium-Gesamtkonzentration [mol/l]							
		1d	3d	6d	16d	28d	59d	107d	318d
H ₂ O	2,03	1,07×10 ⁻⁴	1,11 × 10 ⁻⁴	1,13 × 10 ⁻⁴	1,21 × 10 ⁻⁴	1,28 × 10 ⁻⁴	1,42 × 10 ⁻⁴	1,50 × 10 ⁻⁴	1,64 × 10 ⁻⁴
	2,97	1,81 × 10 ⁻⁴	1,88 × 10 ⁻⁴	1,92 × 10 ⁻⁴	2,06 × 10 ⁻⁴	2,24 × 10 ⁻⁴	2,46 × 10 ⁻⁴	2,55 × 10 ⁻⁴	2,68 × 10 ⁻⁴
	2,57	1,83 × 10 ⁻⁴	1,92 × 10 ⁻⁴	1,96 × 10 ⁻⁴	2,16 × 10 ⁻⁴	2,42 × 10 ⁻⁴	2,42 × 10 ⁻⁴	2,84 × 10 ⁻⁴	2,45 × 10 ⁻⁴
	Mittelwert auf 1 mg normiert	(1,3 ± 0,2) × 10 ⁻⁴	(1,4 ± 0,2) × 10 ⁻⁴	(1,4 ± 0,2) × 10 ⁻⁴	(1,5 ± 0,3) × 10 ⁻⁴	(1,7 ± 0,3) × 10 ⁻⁴	(1,7 ± 0,3) × 10 ⁻⁴	(2,0 ± 0,4) × 10 ⁻⁴	(2,1 ± 0,4) × 10 ⁻⁴

Tabelle 9.12: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von TcO₂ mit HNO₃ unter aeroben Bedingungen (TcO₂ bei 460°C ausgeheizt)

HNO ₃ -Konzentr. [mol/l]	TcO ₂ -Einwaage [mg]	Technetium-Gesamtkonzentration [mol/l]							
		1d	10d	30d	63d	120d	303d	510d	716d
0,5	1,7	$3,34 \times 10^{-5}$	$1,65 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-4}$	$4,15 \times 10^{-4}$	$5,40 \times 10^{-4}$	$6,27 \times 10^{-4}$	$6,60 \times 10^{-4}$	$6,60 \times 10^{-4}$
	0,9	$1,64 \times 10^{-5}$	$7,76 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-4}$	$1,85 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-4}$	$2,77 \times 10^{-4}$	$3,01 \times 10^{-4}$	$3,18 \times 10^{-4}$
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$(9,2 \pm 0,8) \times 10^{-5}$	$(1,66 \pm 0,14) \times 10^{-4}$	$(2,25 \pm 0,27) \times 10^{-4}$	$(2,83 \pm 0,49) \times 10^{-4}$	$(3,39 \pm 0,43) \times 10^{-4}$	$(3,61 \pm 0,38) \times 10^{-4}$	$(3,71 \pm 0,25) \times 10^{-4}$
0,1	0,8	$6,42 \times 10^{-6}$	$2,64 \times 10^{-5}$	$4,83 \times 10^{-5}$	$6,98 \times 10^{-5}$	$8,87 \times 10^{-5}$	$1,23 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-4}$
	1,4	$1,17 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-5}$	$8,49 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4}$	$2,10 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-4}$
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	$(8,19 \pm 0,24) \times 10^{-6}$	$(3,17 \pm 0,19) \times 10^{-5}$	$(6,05 \pm 0,03) \times 10^{-5}$	$(8,60 \pm 0,17) \times 10^{-5}$	$(1,10 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	$(1,52 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(1,73 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{-4}$
10-2	1,1	$6,95 \times 10^{-6}$	$5,55 \times 10^{-6}$	$6,08 \times 10^{-6}$	$7,19 \times 10^{-6}$	$6,48 \times 10^{-6}$	$7,16 \times 10^{-6}$	$6,17 \times 10^{-6}$	$7,02 \times 10^{-6}$
	1,2	$1,87 \times 10^{-6}$	$6,04 \times 10^{-6}$	$6,31 \times 10^{-6}$	$6,64 \times 10^{-6}$	$7,15 \times 10^{-6}$	$7,36 \times 10^{-6}$	$7,47 \times 10^{-6}$	$8,50 \times 10^{-6}$
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	-	$(5,04 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	$(5,40 \pm 0,19) \times 10^{-6}$	$(6,03 \pm 0,71) \times 10^{-6}$	$(5,92 \pm 0,04) \times 10^{-6}$	$(6,32 \pm 0,26) \times 10^{-3}$	$(6,24 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(6,73 \pm 0,49) \times 10^{-6}$
10-3	1,4	$1,07 \times 10^{-6}$	$8,76 \times 10^{-6}$	$9,80 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-6}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$2,17 \times 10^{-5}$	$2,42 \times 10^{-5}$	$2,63 \times 10^{-5}$
	1,0	$7,09 \times 10^{-6}$	$6,48 \times 10^{-6}$	$6,66 \times 10^{-6}$	$7,26 \times 10^{-6}$	$8,87 \times 10^{-6}$	$1,16 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-5}$	$1,88 \times 10^{-5}$
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	$(7,36 \pm 0,38) \times 10^{-6}$	$(6,37 \pm 0,16) \times 10^{-6}$	$(6,83 \pm 0,25) \times 10^{-6}$	$(7,70 \pm 0,62) \times 10^{-6}$	$(9,78 \pm 1,26) \times 10^{-6}$	$(1,36 \pm 0,28) \times 10^{-5}$	$(1,47 \pm 0,97) \times 10^{-5}$	$(1,60 \pm 0,40) \times 10^{-5}$

Tabelle 9.13: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von TcO₂ mit HCl unter aeroben Bedingungen (TcO₂ bei 460°C angeheizt)

HCl-Konz [mol/l]	TcO ₂ - Einwaage [mg]	Technetium-Gesamtkonzentration [mol/l]										
		1d	3d	10d	23d	38d	57d	94d	217d	301d	476d	630d
1,0	1,0	7,15x10 ⁻⁶	3,81x10 ⁻⁶	3,15x10 ⁻⁶	2,80x10 ⁻⁶	2,32x10 ⁻⁶	2,36x10 ⁻⁶	22,59x10 ⁻⁶	3,04x10 ⁻⁶	2,99x10 ⁻⁶	3,50x10 ⁻⁶	4,14x10 ⁻⁶
	1,0	4,12x10 ⁻⁶	4,42x10 ⁻⁶	4,25x10 ⁻⁶	3,86x10 ⁻⁶	3,47x10 ⁻⁶	3,48x10 ⁻⁶	3,10x10 ⁻⁶	3,10x10 ⁻⁶	3,15x10 ⁻⁶	3,50x10 ⁻⁶	3,94x10 ⁻⁶
	Mittelwert auf 1 mg normiert	(5,6 ± 2,1) x10 ⁻⁶	(4,1 ± 0,4) x10 ⁻⁶	(3,7 ± 0,8) x10 ⁻⁶	(3,3 ± 0,8) x10 ⁻⁶	(2,9 ± 0,8) x10 ⁻⁶	(2,9 ± 0,8) x10 ⁻⁶	(2,8 ± 0,4) x10 ⁻⁶	(3,11 ± 0,09) x10 ⁻⁶	(3,07 ± 0,11) x10 ⁻⁶	3,50x10 ⁻⁶	(4,0 ± 0,1) x10 ⁻⁶
0,5	0,7	4,17x10 ⁻⁶	3,26x10 ⁻⁶	2,54x10 ⁻⁶	2,58x10 ⁻⁶	2,33x10 ⁻⁶	2,40x10 ⁻⁶	2,43x10 ⁻⁶	-	2,61x10 ⁻⁶	2,77x10 ⁻⁶	3,24x10 ⁻⁶
	1,4	6,14x10 ⁻⁶	5,80x10 ⁻⁶	5,05x10 ⁻⁶	5,07x10 ⁻⁶	4,83x10 ⁻⁶	4,96x10 ⁻⁶	5,05x10 ⁻⁶	5,21x10 ⁻⁶	5,25x10 ⁻⁶	5,72x10 ⁻⁶	6,36x10 ⁻⁶
	Mittelwert auf 1 mg normiert	(5,2 ± 1,1) x10 ⁻⁶	(4,4 ± 0,4) x10 ⁻⁶	(3,62 ± 0,01) x10 ⁻⁶	(3,66 ± 0,05) x10 ⁻⁶	(3,40 ± 0,089) x10 ⁻⁶	(3,49 ± 0,07) x10 ⁻⁶	(3,5 ± 0,1) x10 ⁻⁶	3,7x10 ⁻⁶	(3,74 ± 0,01) x10 ⁻⁶	(4,03 ± 0,09) x10 ⁻⁶	(4,59 ± 0,06) x10 ⁻⁶
0,1	1,1	5,36x10 ⁻⁶	5,56x10 ⁻⁶	4,88x10 ⁻⁶	5,03x10 ⁻⁶	5,05x10 ⁻⁶	5,28x10 ⁻⁶	5,33x10 ⁻⁶	5,73x10 ⁻⁶	5,55x10 ⁻⁶	6,06x10 ⁻⁶	6,68x10 ⁻⁶
	3,1	1,32x10 ⁻⁵	1,44x10 ⁻⁵	1,37x10 ⁻⁵	1,61x10 ⁻⁵	1,56x10 ⁻⁵	1,25x10 ⁻⁵	1,48x10 ⁻⁵	1,56x10 ⁻⁵	1,60x10 ⁻⁵	1,64x10 ⁻⁵	1,71x10 ⁻⁵
	Mittelwert auf 1 mgnormiert	(4,6 ± 0,4) x10 ⁻⁶	(4,9 ± 0,3) x10 ⁻⁶	(4,42 ± 0,03) x10 ⁻⁶	(4,9 ± 0,5) x10 ⁻⁶	(4,8 ± 0,3) x10 ⁻⁶	(4,7 ± 0,1) x10 ⁻⁶	(4,81 ± 0,06) x10 ⁻⁶	(5,1 ± 0,1) x10 ⁻⁶	(5,11 ± 0,0) x10 ⁻⁶	(5,4 ± 0,2) x10 ⁻⁶	(5,8 ± 0,4) x10 ⁻⁶
10-2	1,0	6,12x10 ⁻⁶	5,80x10 ⁻⁶	5,44x10 ⁻⁶	5,87x10 ⁻⁶	5,88x10 ⁻⁶	6,04x10 ⁻⁶	6,24x10 ⁻⁶	6,67x10 ⁻⁶	6,75x10 ⁻⁶	7,22x10 ⁻⁶	7,64x10 ⁻⁶
	1,6	7,61x10 ⁻⁶	7,65x10 ⁻⁵	6,90x10 ⁻⁶	7,57x10 ⁻⁶	7,73x10 ⁻⁶	8,11x10 ⁻⁶	8,37x10 ⁻⁶	9,16x10 ⁻⁶	9,40x10 ⁻⁶	1,01x10 ⁻⁵	1,16x10 ⁻⁵
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(5,4 ± 1,0) x10 ⁻⁶	(5,3 ± 0,7) x10 ⁻⁶	(4,9 ± 0,8) x10 ⁻⁶	(5,3 ± 0,8) x10 ⁻⁶	(5,4 ± 0,7) x10 ⁻⁶	(5,6 ± 0,7) x10 ⁻⁶	(5,70,7) x10 ⁻⁶	(6,2 ± 0,7) x10 ⁻⁶	(6,3 ± 0,6) x10 ⁻⁶	(6,8 ± 0,6) x10 ⁻⁶	(7,5 ± 0,3) x10 ⁻⁶
10-3	1,2	8,69x10 ⁻⁶	6,53x10 ⁻⁶	5,59x10 ⁻⁶	6,10x10 ⁻⁶	5,60x10 ⁻⁶	5,73x10 ⁻⁶	6,00x10 ⁻⁶	6,42x10 ⁻⁶	6,55x10 ⁻⁶	6,88x10 ⁻⁶	7,16x10 ⁻⁶
	1,3	8,80x10 ⁻⁶	7,21x10 ⁻⁶	6,68x10 ⁻⁶	7,65x10 ⁻⁶	6,44x10 ⁻⁶	6,98x10 ⁻⁶	6,75x10 ⁻⁶	7,24x10 ⁻⁶	7,37x10 ⁻⁶	7,76x10 ⁻⁶	8,00x10 ⁻⁶
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(7,0 ± 0,3) x10 ⁻⁶	(5,5 ± 0,08) x10 ⁻⁶	(4,9 ± 0,3) x10 ⁻⁶	(5,5 ± 0,6) x10 ⁻⁶	(4,8 ± 0,2) x10 ⁻⁶	(5,1 ± 0,4) x10 ⁻⁶	(5,1 ± 0,1) x10 ⁻⁶	(5,5 ± 0,2) x10 ⁻⁶	(5,6 ± 0,2) x10 ⁻⁶	(5,9 ± 0,2) x10 ⁻⁶	(6,0 ± 0,1) x10 ⁻⁶

Tab. 9.14: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von TcO₂ mit NaOH unter aeroben Bedingungen (TcO₂ bei 460°C ausgeheizt)

NaOH-Konz. [mol/l]	TcO ₂ -Einwaage	Technetium-Gesamtkonzentration [mol/l]								
		1d	14d	15d	35d	65d	126d	303d	573d	843d
1,0	1,5	1,20x10 ⁻⁵	2,88x10 ⁻⁵	2,78x10 ⁻⁵	3,39x10 ⁻⁵	3,95x10 ⁻⁵	4,77x10 ⁻⁵	6,89x10 ⁻⁵	7,96x10 ⁻⁵	8,52x10 ⁻⁵
	0,9	8,11x10 ⁻⁶	1,73x10 ⁻⁵	1,50x10 ⁻⁵	2,26x10 ⁻⁵	2,12x10 ⁻⁵	2,76x10 ⁻⁵	3,68x10 ⁻⁵	4,54x10 ⁻⁵	5,02x10 ⁻⁵
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(8,5 ± 0,7) x10 ⁻⁶	1,92x10 ⁻⁵	(1,76 ± 0,13) x10 ⁻⁵	(2,13 ± 0,18) x10 ⁻⁵	(2,49 ± 0,20) x10 ⁻⁵	(3,12 ± 0,08) x10 ⁻⁵	(4,34 ± 0,35) x10 ⁻⁵	(5,18 ± 0,19) x10 ⁻⁵	(5,63 ± 0,07) x10 ⁻⁵
0,5	1,8	1,45x10 ⁻⁶	3,13x10 ⁻⁶	3,03x10 ⁻⁶	4,01x10 ⁻⁵	5,31x10 ⁻⁵	7,24x10 ⁻⁵	1,24x10 ⁻⁴	1,83x10 ⁻⁴	1,75x10 ⁻⁴
	1,7	1,13x10 ⁻⁶	2,21x10 ⁻⁶	2,18x10 ⁻⁵	2,92x10 ⁻⁵	3,88x10 ⁻⁵	5,37x10 ⁻⁵	9,71x10 ⁻⁴	1,15x10 ⁻⁴	1,27x10 ⁻⁴
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(7,4 ± 1,0) x10 ⁻⁶	(1,52 ± 0,31) x10 ⁻⁵	(1,48 ± 0,29) x10 ⁻⁵	(2,0 ± 0,5) x10 ⁻⁵	(2,6 ± 0,5) x10 ⁻⁵	(3,6 ± 0,6) x10 ⁻⁵	(6,3 ± 0,8) x10 ⁻⁵	(8,8 ± 2,4) x10 ⁻⁵	(8,6 ± 1,6) x10 ⁻⁵
0,1	1,3	9,06x10 ⁻⁶	2,04x10 ⁻⁵	2,04x10 ⁻⁵	2,89x10 ⁻⁵	3,75x10 ⁻⁵	5,00x10 ⁻⁵	8,04x10 ⁻⁵	1,11x10 ⁻⁴	1,25x10 ⁻⁴
	0,9	6,26x10 ⁻⁶	1,45x10 ⁻⁵	1,50x10 ⁻⁵	2,06x10 ⁻⁵	2,43x10 ⁻⁵	3,20x10 ⁻⁵	5,23x10 ⁻⁵	6,07x10 ⁻⁵	6,86x10 ⁻⁵
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(6,96 ± 0,05) x10 ⁻⁶	(1,59 ± 0,03) x10 ⁻⁶	(1,62 ± 0,07) x10 ⁻⁵	(2,26 ± 0,05) x10 ⁻⁵	(2,8 ± 0,1) x10 ⁻⁵	(3,7 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(6,0 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(7,6 ± 1,3) x10 ⁻⁵	(8,6 ± 1,4) x10 ⁻⁵
0,01	1,5	1,59x10 ⁻⁵	2,05x10 ⁻⁵	1,98x10 ⁻⁵	2,55x10 ⁻⁵	3,37x10 ⁻⁵	3,99x10 ⁻⁵	4,46x10 ⁻⁵	4,72x10 ⁻⁵	5,03x10 ⁻⁵
	1,3	1,56x10 ⁻⁵	1,74x10 ⁻⁵	1,82x10 ⁻⁵	2,15x10 ⁻⁵	2,65x10 ⁻⁵	3,55x10 ⁻⁵	4,65x10 ⁻⁵	4,89x10 ⁻⁵	5,03x10 ⁻⁵
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(1,1 ± 0,1) x10 ⁻⁵	(1,35 ± 0,02) x10 ⁻⁵	(1,36 ± 0,05) x10 ⁻⁵	(1,68 ± 0,03) x10 ⁻⁵	(2,2 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(2,70 ± 0,05) x10 ⁻⁵	(3,3 ± 0,4) x10 ⁻⁵	(3,5 ± 0,4) x10 ⁻⁵	(3,6 ± 0,4) x10 ⁻⁵

Tabelle 9.15: Zeitlicher Verlauf der Wechselwirkung von TcO₂ mit Na₂CO₃ unter aeroben Bedingungen (TcO₂ bei 460°C ausgeheizt)

Na ₂ CO ₃ -Konzentr. [N]	TcO ₂ -Einwaage [mg]	Technetium-Gesamtkonzentration [mol/l]										
		1d	17d	41d	1d	79d	91d	127d	189d	307d	573d	843d
1,0	1,9	1,202x10 ⁻⁵	3,50x10 ⁻⁵	7,35x10 ⁻⁵	6,19x10 ⁻⁵	9,94x10 ⁻⁵	7,52x10 ⁻⁵	8,59x10 ⁻⁵	9,98x10 ⁻⁵	1,38x10 ⁻⁴	1,83x10 ⁻⁴	8,19x10 ⁻⁴
	1,4	7,3x10 ⁻⁶	1,98x10 ⁻⁵	3,57x10 ⁻⁵	3,69x10 ⁻⁵	6,63x10 ⁻⁵	4,38x10 ⁻⁵	5,54x10 ⁻⁵	5,86x10 ⁻⁵	7,83x10 ⁻⁵	1,07x10 ⁻⁴	1,27x10 ⁻⁴
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(5,8 ± 0,8) x10 ⁻⁶	(1,6 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(3,4 ± 0,6) x10 ⁻⁵	(3,0 ± 0,5) x10 ⁻⁵	(5,0 ± 0,4) x10 ⁻⁵	(3,6 ± 0,6) x10 ⁻⁵	(4,2 ± 0,4) x10 ⁻⁵	(4,7 ± 0,8) x10 ⁻⁵	(6,5 ± 1,2) x10 ⁻⁵	(8,6 ± 1,4) x10 ⁻⁵	(1,0 ± 0,2) x10 ⁻⁴
0,5	1,3	6,84x10 ⁻⁶	1,87x10 ⁻⁵	3,27x10 ⁻⁵	3,11x10 ⁻⁵	4,39x10 ⁻⁵	3,99x10 ⁻⁵	4,65x10 ⁻⁵	5,00x10 ⁻⁵	6,74x10 ⁻⁵	9,17x10 ⁻⁵	1,02x10 ⁻⁴
	1,3	7,26x10 ⁻⁶	1,93x10 ⁻⁵	3,57x10 ⁻⁵	3,55x10 ⁻⁵	4,65x10 ⁻⁵	4,25x10 ⁻⁵	5,20x10 ⁻⁵	5,88x10 ⁻⁵	7,96x10 ⁻⁵	9,90x10 ⁻⁵	1,12x10 ⁻⁴
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(5,4 ± 0,2) x10 ⁻⁶	(1,46 ± 0,84) x10 ⁻⁵	(2,6 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(2,6 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(3,5 ± 0,1) x10 ⁻⁵	(3,2 ± 0,1) x10 ⁻⁵	(3,8 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(4,2 ± 0,5) x10 ⁻⁵	(5,7 ± 0,7) x10 ⁻⁵	(7,3 ± 0,4) x10 ⁻⁵	(9,23 ± 0,5) x10 ⁻⁵
0,1	1,3	7,51x10 ⁻⁶	1,20x10 ⁻⁵	2,01x10 ⁻⁵	2,07x10 ⁻⁵	2,58x10 ⁻⁵	2,63x10 ⁻⁵	2,90x10 ⁻⁵	3,19x10 ⁻⁵	4,26x10 ⁻⁵	5,65x10 ⁻⁵	7,69x10 ⁻⁵
	1,4	7,54x10 ⁻⁶	1,32x10 ⁻⁵	2,31x10 ⁻⁵	2,63x10 ⁻⁵	3,25x10 ⁻⁵	3,07x10 ⁻⁵	3,57x10 ⁻⁵	4,07x10 ⁻⁵	5,33x10 ⁻⁵	7,05x10 ⁻⁵	8,23x10 ⁻⁵
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(5,6 ± 0,3) x10 ⁻⁶	(9,3 ± 0,2) x10 ⁻⁶	(1,60 ± 0,08) x10 ⁻⁵	(1,7 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(2,2 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(2,1 ± 0,1) x10 ⁻⁵	(2,4 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(2,7 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(3,6 ± 0,4) x10 ⁻⁵	(4,7 ± 0,5) x10 ⁻⁵	(5,90 ± 0,03) x10 ⁻⁵
10-2	0,8	1,89x10 ⁻⁵	1,16x10 ⁻⁵	1,12x10 ⁻⁵	1,02x10 ⁻⁵	1,15x10 ⁻⁵	1,25x10 ⁻⁵	1,39x10 ⁻⁵	1,42x10 ⁻⁵	1,75x10 ⁻⁵	2,21x10 ⁻⁵	2,40x10 ⁻⁵
	1,3	1,01x10 ⁻⁵	1,15x10 ⁻⁵	1,32x10 ⁻⁵	1,32x10 ⁻⁵	1,51x10 ⁻⁵	1,44x10 ⁻⁵	1,65x10 ⁻⁵	1,90x10 ⁻⁵	2,49x10 ⁻⁵	3,12x10 ⁻⁵	3,49x10 ⁻⁵
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(1,6 ± 1,1) x10 ⁻⁵	(1,2 ± 0,4) x10 ⁻⁵	(1,2 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(1,2 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(1,3 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(1,3 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(1,5 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(1,6 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(2,1 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(2,6 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(2,8 ± 0,2) x10 ⁻⁵
10-3	2,4	1,73x10 ⁻⁵	2,26x10 ⁻⁵	3,10x10 ⁻⁵	2,55x10 ⁻⁵	3,75x10 ⁻⁵	3,19x10 ⁻⁵	2,95x10 ⁻⁵	2,88x10 ⁻⁵	2,95x10 ⁻⁵	3,25x10 ⁻⁵	3,39x10 ⁻⁵
	1,7	1,23x10 ⁻⁵	1,36x10 ⁻⁵	1,52x10 ⁻⁵	1,43x10 ⁻⁵	1,85x10 ⁻⁵	1,68x10 ⁻⁵	1,73x10 ⁻⁵	1,82x10 ⁻⁵	1,89x10 ⁻⁵	2,10x10 ⁻⁵	2,16x10 ⁻⁵
	Mittelwert, auf 1 mg normiert	(7,22 ± 0,04) x10 ⁻⁵	(8,7 ± 1,0) x10 ⁻⁶	(1,1 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(2,5 ± 1,6) x10 ⁻⁵	(1,3 ± 0,3) x10 ⁻⁵	(1,2 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(1,1 ± 0,2) x10 ⁻⁵	(1,14 ± 0,09) x10 ⁻⁵	(1,17 ± 0,08) x10 ⁻⁵	(1,3 ± 0,08) x10 ⁻⁵	(1,3 ± 0,1) x10 ⁻⁵

zu 7.2.3 Auslaugung von technetiumhaltigem Glas

Der "normalized elemental mass loss", $(NL)_{Tc}$, wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$(NL)_{Tc} = \frac{[Tc] \cdot M \cdot V}{f_{Tc} \cdot SA} \text{ [g/m}^2\text{]} \quad (9.5)$$

- [Tc] = Technetium-Konzentration in der Auslauglösung
- M = Atomgewicht von Tc
- V = Volumen der Auslauglösung
- f_{Tc} = Massenbruchteil von Tc im Probekörper
- SA = Oberfläche des Probekörpers

Tabelle 9.16: Zum zeitlichen Verlauf der Auslaugung von Technetium aus der reduzierend erschmolzenen Glaskeramik C-31-3 EC-SPF-Na (5 Schmelzperlen, Gesamtmasse 855,1 mg, Gesamtoberfläche = 352,6 mm², Auslaugvolumen = 35,3 ml H₂O, Tc-Gehalt des Glases = 0,165 Gew.%)

Zeit [d]	Tc-Konzentration in d. Auslauglösung [mol/l]	$(NL)_{Tc}$ [g/m ²]
3	1,04 x 10 ⁻⁶	6,25
7	3,29 x 10 ⁻⁶	19,8
10	6,32 x 10 ⁻⁶	38,0
14	1,15 x 10 ⁻⁵	69,1
17	1,48 x 10 ⁻⁵	88,9
24	2,10 x 10 ⁻⁵	126,1
28	2,32 x 10 ⁻⁵	139,4
35	2,49 x 10 ⁻⁵	149,7
44	2,66 x 10 ⁻⁵	159,9
84	3,01 x 10 ⁻⁵	180,9
113	3,10 x 10 ⁻⁵	186,7
213	3,30 x 10 ⁻⁵	197,9
282	3,37 x 10 ⁻⁵	202,6

(zu Tabelle 9.16):

Insgesamt ausgelaugt:	0,118 mg Tc
In den Schmelzperlen und der Gelschicht nach der Auslaugung verbliebene Tc-Menge:	1,295 mg Tc

Vor der Auslaugung in den Schmelzperlen vorhandene Tc-Menge:	1,413 mg Tc
durchschn. Tc-Gehalt der Schmelzperlen:	0,165 Gew. %
Massenverlust der Schmelzperlen d. Auslaugung:	3,0 mg = 0,35%
ausgelaugter Technetium-Anteil:	8,4%

Tabelle 9.17: Zum zeitlichen Verlauf der Auslaugung von Technetium aus dem oxidierend erschmolzenen Borosilikatglas VG 98/12 Glasquader, Masse = 350,0 mg, Oberfläche = 160,2 mm², Auslaugvolumen = 16,0 ml H₂O, Tc-Gehalt des Glases = 0,135 Gew.%)

Zeit [d]	Tc-Konzentration in d. Auslauglösung [mol/l]	(NL) _{Tc} [g/m ²]
3	2,00 x 10 ⁻⁷	1,47
7	4,87 x 10 ⁻⁷	3,57
10	6,29 x 10 ⁻⁷	4,61
17	9,22 x 10 ⁻⁷	6,76
21	9,22 x 10 ⁻⁷	6,76
28	1,26 x 10 ⁻⁶	9,20
37	1,40 x 10 ⁻⁶	10,3
77	2,46 x 10 ⁻⁶	18,0
106	3,63 x 10 ⁻⁶	26,6
206	5,90 x 10 ⁻⁶	43,2
274	6,44 x 10 ⁻⁶	47,2

(zu Tabelle 9.17):

Insgesamt ausgelaugt:	0,010 mg Tc
Im Glasquader nach der Auslaugung verbliebene Tc-Menge:	0,462 mg Tc

Vor der Auslaugung in dem Glasquader vorhandene Tc-Menge:	0,472 mg Tc
--	-------------

Tc-Gehalt des Glasquaders:	0,135 Gew.%
----------------------------	-------------

Massenverlust des Glasquaders durch Auslaugung:	4,4 mg = 1,3%
---	---------------

ausgelaugter Technetium-Anteil:	2,1%
---------------------------------	------

Mein großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. B. Kanellakopulos für seine ständige Hilfsbereitschaft, aufschlußreiche Diskussionen und wertvolle Anregungen.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. C. Keller für die Überlassung des Themas und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. K. Ebert danke ich, daß er mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit am Institut für Heiße Chemie durchzuführen.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei allen Kollegen und Mitarbeitern des Instituts, die durch ihre Unterstützung zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, besonders bei den Herren E. Dornberger und J. Müller.