

- seiner Stellung in der Geschichte der Botanik. Bot. Zentralbl., Beih., Abt. A 60 (1940) S. 157–222.
- [5] GICKLHORN, R.: Thaddäus Haenkes Reisen und Arbeiten in Südamerika. Acta Humboldtiana, Ser. Historica, Nr. 1. Wiesbaden: Steiner 1966.
- [6] GICKLHORN, R.: Neue Dokumente zur Klärung von Thaddäus Haenkes Tod. Anz. math.-naturwiss. Kl. Österr. Akad. Wiss. (1968) Nr. 4, S. 1–10.
- [7] GROUSSAC, P.: Noticia de la vida y trabajos científicos de Tadeo Haenke. An. Biblioteca Buenos Aires 1 (1900) S. 17–192.

- [8] NOVO Y COLSON, P.: Viaje político científico alrededor del Mundo por las Corbetas „Descubierta“ y „Atrevida“ al mando de los capitanes Don Alejandro Malaspina y D. José Bustamante y Guerra desde 1789 á 1794. Madrid 1885.
- [9] SCHADEWALDT, H.: Thaddäus Haenke (1761—1817), österreichischer Arzt und Naturforscher, und seine Beobachtungen während der Weltreise Malaspinas in den Jahren 1789—1794 in Südamerika und im Pazifik. Med. Welt (1964) Nr. 15, S. 883–893.

71-1328

Kurzbeitrag

DK 621.039.736:666.11:666.112.7:666.123.3:552.323.5

Fixierung von radioaktiven Abfällen in Glas

VON EDWIN SCHIEWER, WERNER LUTZE
und WILFRIED HEIMERL, Berlin

(Mitteilung aus dem Hahn-Meitner-Institut
für Kernforschung, Sektor Kernchemie, Berlin)

(Eingegangen am 24. Juni 1970)

Zur Fixierung radioaktiver Abfälle in Glas müssen die Gläser bestimmte Eigenschaften aufweisen. Hierzu gehören u. a. eine möglichst hohe Erweichungstemperatur ($> 600^\circ\text{C}$) und hohe Wärmeleitfähigkeit. Außerdem interessieren noch die Auslaugresistenz und das Kristallisationsverhalten. Es hat sich gezeigt, daß sowohl Phosphat- als auch Silicatgläser für die Spaltprodukt-Fixierung geeignet sind.

Für die Verfestigung der in der WAK (Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe) anfallenden radioaktiven Lösungen sind Borosilicatgläser vorgesehen, die aus B_2O_3 und „Filtrolit“ erschmolzen werden. Filtrolit ist ein in der Eifel vorkommendes vulkanisches Tuffgestein, das im wesentlichen aus basaltischem Gesteinsglas, Schichtsilicaten, Zeolithen, Calcit, Magnesit und Olivin besteht. Die chemische Zusammensetzung ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Auffällig und für die Abfallfixierung günstig sind die niedrigen Alkaligehalte.

Tabelle 1. Zusammensetzung von Filtrolit
in Gew.-%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
37,4	14,9	9,1	5,3	12,0	3,5	3,4	2,3	10,7

1. Herstellung von Filtrolitgläsern

Um aus Filtrolit ein für die Spaltproduktfixierung geeignetes Glas zu erhalten, sind Zusätze von 120 bis 180 g B_2O_3 pro kg Filtrolit erforderlich. Kleinere Bormengen ergeben keine Gläser, bei größeren Bormengen entstehen Produkte mit zu niedrigen Erweichungstemperaturen ($< 400^\circ\text{C}$). Mit Ausnahme von Mo können in einem aus 1 kg Filtrolit und 160 bis 180 g B_2O_3 hergestelltem Glas die Rückstände von 6 bis 7 l WAK-Lösung (76 g Spaltprodukt-oxide + 31 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$) eingeschmolzen werden. Diese Gläser würden etwa 25 bis 28 Gew.-% Spaltprodukt-oxide enthalten. Zur vollständigen Inkorporierung von Mo in die Glasphase müßte der Spaltproduktanteil auf etwa die Hälfte reduziert oder das Glas mit geeigneten Zusätzen versehen werden. Hierfür kämen z. B. ZrO_2 oder TiO_2 in Frage.

2. Eigenschaften

Alle Abfallgläser weichen in ihrer Zusammensetzung derart stark von den herkömmlichen Gläsern ab, daß von

deren Eigenschaften kaum Rückschlüsse auf das Verhalten der Abfallgläser möglich sind. Dies gilt sogar für die Grundgläser der Spaltproduktfixierung, d. h. die Gläser, die keine zusätzlichen Bestandteile aus den Abfalllösungen enthalten, weder Spaltprodukte noch Substanzen, die durch den Wiederaufarbeitungsprozeß in die Lösungen gelangen, wie z. B. Natriumionen.

Im Rahmen der durchzuführenden Grundlagenuntersuchungen an Gläsern wurden einige wesentliche Eigenschaften, wie z. B. Kristallisationsverhalten und Auslaugresistenz der Grundgläser und der Abfallgläser sowie die Ionenbeweglichkeit in den Gläsern ermittelt.

2.1. Kristallisationsverhalten

Tabelle 2 enthält die Zusammensetzungen von fünf Filtrolitgläsern, deren Eigenschaften sowie die ihrer Kristallisationsprodukte untersucht werden. Nr. 1 und 2 sind Grundgläser für die Fixierung der WAK-Lösungen, Nr. 3 bis 5 enthalten zusätzlich die Natriummenge, die bei der Herstellung eines Glases mit 27,5 Gew.-% Spaltprodukt-oxiden in das Glas gelangt. Nr. 5 entspricht Nr. 3 mit einem zusätzlichen Al-Gehalt, der 50 % der bereits im Filtrolit vorhandene Al-Menge ausmacht.

Tabelle 2. Zusammensetzung und Wasserbeständigkeit von Filtrolitgläsern

Glas-Nr.	Zusatz in g/kg Filtrolit			Wasserbeständigkeit in ml 0,01 n HCl/g	
	Na_2O	B_2O_3	Al_2O_3	glasig	kristallin
1	—	120	—	0,2	0,2 (Diopsid)
2	—	160	—	0,5	0,4 (Diopsid)
3	220	160	—	1,4	9,0 (Nephelin)
4	220	80	—	1,0	21,2 (Nephelin)
5	220	160	75	1,2	9,2 (Nephelin)

In den Gläsern Nr. 1 und 2 bildet sich erst durch längere Wärmebehandlung dicht unterhalb des Schmelzbereiches von 800°C Diopsid ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$). Aus den Gläsern Nr. 3 bis 5 scheidet sich während der Wärmebehandlung Nephelin ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ab, dessen größte Kristallisationsgeschwindigkeit bei $\sim 700^\circ\text{C}$ liegt. Der höchste Nephelingeht wurde in dem borarmen Produkt Nr. 4 erhalten, obgleich nach der Zusammensetzung aus Glas Nr. 5 rund 52 Gew.-%, aus Glas Nr. 4 aber nur 35 % Nephelin gebildet werden könnten. Zur Herstellung der Kristallisationsprodukte für die folgenden Untersuchungen wurden die Gläser Nr. 1 und 2 fünf Tage bei 780°C und die Gläser Nr. 3 bis 5 18 h bei 700°C wärmebehandelt.

2.2. Auslaugresistenz

Für die Ermittlung des Auslaugmechanismus werden Langzeitversuche durchgeführt, bei denen die Auslaugung

aller Bestandteile der Substanzen erfaßt wird. Als Versuche hierfür wurde die Wasserbeständigkeit der Gläser und Kristallisationsprodukte nach DIN 12111 untersucht. Hierbei wird der mit Wasser extrahierte Alkalianteil acidimetrisch bestimmt. Tabelle 2 zeigt, daß Na die Wasserbeständigkeit aller Produkte verringert. Die nephelinhaltigen Kristallisationsprodukte sind weniger resistent als die entsprechenden Gläser, die diopsidhaltigen unterscheiden sich dagegen kaum von den Gläsern. Steigende B-Gehalte verringern die Beständigkeit der Gläser, zusätzliches Al führt weder bei den glasigen noch bei den kristallinen Produkten zu einer nennenswerten Veränderung der Wasserbeständigkeit.

Außer den Filtrolitprodukten wurden auch die in Frankreich und Großbritannien konzipierten Abfallgläser hinsichtlich ihrer Wasserbeständigkeit nach DIN 12111 untersucht. Das englische Glas enthält ähnliche Anteile der Hauptkomponenten Si und B wie Glas Nr. 1, das französische jedoch wesentlich mehr Si und weniger B. Die Auslaugwerte liegen zwischen denen von Glas Nr. 1 und 2. Die Kristallisationsprodukte wurden nicht untersucht, da die Gläser bereits bei $\sim 650^\circ\text{C}$ völlig geschmolzen waren. Ihr Aufnahmevermögen für radioaktive Spaltprodukte dürfte damit geringer sein als das der Filtrolitgläser.

Tabelle 3. Na-Selbstdiffusion in glasigen und kristallinen Substanzen (D in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

Temperatur in $^\circ\text{C}$	Glas	Krist.- prod.	Glas	Krist.- prod.	Nephelin- glas	Nephelin- Glaskeramik
	Nr. 4	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 5		
600	$8 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	10^{-7}	$6 \cdot 10^{-9}$
700	$6 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$

2.3. Ionenbeweglichkeit

Es wurde die Na-Selbstdiffusion in den in Tabelle 3 aufgeführten Substanzen untersucht. Die Werte für die Gläser Nr. 4 und 5 unterscheiden sich nur wenig von den Diffusionskoeffizienten eines reinen Nephelings. In der mikrokristallinen Nephelin-Glaskeramik (durch gezielte Kristallisation aus Nephelingsglas erhalten) ist die Beweglichkeit der Na-Ionen erheblich kleiner als im Nephelingsglas. Dagegen sind die D-Werte für die grober kristallinen Substanzen Nr. 4 und 5 entweder praktisch gleich (Nr. 5) oder sogar größer (Nr. 4) als die Werte der entsprechenden Gläser. In der Substanz mit dem höchsten Gehalt an grobkristallinem Nephelin ist die Na-Beweglichkeit am größten. Eine gezielte Kristallisation der Abfallgläser, die zu mikrokristallinem Nephelin führt, könnte die Auslaugresistenz der Gläser verbessern.

71-1276

Referate

1b. Physikalische Chemie, Glasstruktur, Mineralogie

DK 539.319:535.55:541.133.1:666.1.036.9:669-154
BRÜCKNER, ROLF und NAVARRO, JOSÉ FERNÁNDEZ:
Spannungen und Ionentransport im Floatglas. — Glastechn. Ber. **44** (1971) Nr. 9, S. 361 – 368. 71-1275

DK 621.039.736:666.11:666.112.7:666.123.3:552.323.5
SCHIEWER, EDWIN, LUTZE, WERNER und HEIMERL, WILFRIED: **Fixierung von radioaktiven Abfällen in Glas.** — Glastechn. Ber. **44** (1971) Nr. 9, S. 377 – 378. 71-1276

DK 621.3.038.825.3:546.657:621.375.826:535.374
Polarisation stimulierter Strahlung von Neodymionen in einer Glasmatrix. (Orig. russ. mit engl. Zsfsg.)
V. M. PODGAECKIJ und A. N. ČERNEC. — *Ž. éksp. teoret. Fiz. **54** (1968) S. 1292 – 1296.

Zwischen dem Wirkungsgrad und der polarisierten Strahlung eines Neodymglass-Lasers besteht eine Beziehung, die unter Hinweis auf die Wechselwirkung zwischen Moden und aktiven Nd^{3+} -Ionen in der Glasmatrix qualitativ untersucht wird. 71-1277

DK 666.113.31'27:666.112.9:546.881:535.343.2-31
539.213.1

UV-Absorption von 5-wertigem Vanadium in binären Alkaliboratgläsern (Ultraviolet absorption of pentavalent vanadium in binary alkali borate glasses). A. PAUL und J. M. RUSIN. — J. Amer. ceram. Soc. **52** (1969) Nr. 12, S. 657 – 660. 17 Lit.

Die UV-Absorption von Alkaliboratgläsern mit sehr geringem Vanadiumgehalt und verschiedenen $\text{R}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen wurde im Bereich von 220 bis 310 nm gemessen und mit derjenigen von wäßrigen gepufferten Vanadiumlösungen mit pH 2,5 bis 12,5 verglichen. Die in den Gläsern bei Veränderung des $\text{R}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses beobachtete Änderung der spektralen Absorptionskurven zeigt Ähnlichkeit mit der beim Übergang $[\text{VO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-}$ in der Lösung bei pH 7 \rightarrow pH 8 festgestellten. Daraus wird geschlossen, daß Vanadium in diesen Gläsern in analogen Strukturgruppen vorliegt. H. Schröder 71-1278

DK 535.343.2:666.113.45'16:546.65'16
Absorptionsspektren von Fluor-Beryllium-Gläsern, die mit Fluoriden der Seltenen Erden aktiviert sind. (Orig. russ.) A. A. MARGARYAN. — *Armjanskij chimiceskij Ž. **22** (1969) Nr. 8, S. 651. 71-1279

DK 666.113.77'623'18:535.343:535.371:546.77
Absorptions- und Fluoreszenzspektren des dreiwertigen Molybdäns in Aluminium-Borat-Phosphatgläsern (Absorption and fluorescence spectra of trivalent molybdenum in aluminoboro-phosphate glasses). S. PARKE und A. I. WATSON. — Physics Chem. Glasses **10** (1969) Nr. 2, S. 37 – 42. 17 Lit.

In einem weiten Bereich der Gläser wurden die optischen Eigenschaften von Molybdän untersucht. In Silicat- und Boratgläsern wurde nur fünfwertiges Molybdän festgestellt, während in Phosphatgläsern das dreiwertige Ion auftrat. Sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Mo^{3+} gemessen. Anregungsmessungen wurden ebenfalls durchgeführt. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, daß die Emission nahe $1 \mu\text{m}$ mit einem Übergang von ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ verbunden ist. Autorref. 71-1280

DK 666.192:539.58:666.1.038.1:536.66
Über das Energiespektrum von verdichtetem Kieselglas (On the energy spectrum of densified silica glass). R. M. KIMMEL und D. R. UHLMANN. — Physics Chem. Glasses **10** (1969) Nr. 1, S. 12 – 17. 19 Lit.

Ein Spektrum der Aktivierungsenergie, die mit der Kühlung von Kieselglas bei hohem Druck auftritt, wird unter Verwendung der Analyse nach PRIMAK abgeleitet. Das Spektrum umfaßt den Energiebereich von 34 bis 76 kcal/mol und zeigt ein scharf ausgeprägtes Maximum bei etwa 41 kcal/mol und breitere Maxima bei etwa 54 und 70 kcal/mol. Dieses Spektrum wird mit früheren Berechnungen der Aktivierungsenergie, wie sie im Zusammenhang mit Nachwirkungserscheinungen im molekularen Bereich in Kieselglas angestellt wurden, verglichen. Die beiden Spektren haben in dem Energiebereich, den sie überdecken, ähnliche Form. Ein Vergleich der Werte bei Kühlung mit den vorhandenen Dichtewerten bei hoher Temperatur zeigt, daß der Kurvenverlauf bei Kühlung die extrapolierte Temperatur-Volumenkurve für die Flüssigkeit nicht schneidet. Autorref. 71-1281