

sind überall dort gesetzt, wo entweder Elektronenmehnteilchenglieder auftreten oder die Kopplung an die Kernschwingungen solche Verhältnisse schafft, daß man in keinem Zeitintervall die Übergangswahrscheinlichkeiten der Elektronengleichungen als näherungsweise konstant und von den Gitterparametern unabhängig betrachten kann. Im weiteren wird sich zeigen, daß eine konsequente Phosphortheorie nicht allein durch die phänomenologischen

Reaktionsgleichungen beschreibbar ist, sondern daß hierzu die allgemeinen Reaktionsgleichungen (50) notwendig sind.

Herrn Prof. Dr. FUES danke ich herzlich für andauernde kritische Beurteilung der Arbeit und einen Zusatz in § 4. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. SCHÖN vielmals für seine ausführliche Besprechung der experimentellen Fragen eines solchen Phosphormodells. Dies wird seinen Niederschlag in den Teilen II, III und IV finden.

## Die Diffusion von Spaltungs-Xenon aus Uranmetall

Von K. E. ZIMEN \* und L. DAHL

Aus dem Institut für Kernchemie \*\*, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, Schweden

(Z. Naturforschg. 12 a, 167—169 [1957]; eingegangen am 1. Februar 1957)

Die Diffusion von Xenon-133 aus neutronenbestrahltem, reaktor-reinem Uranmetall wurde im Temperaturbereich von 570—1000° C untersucht. Der Diffusionsprozeß läßt sich mit einer Aktivierungsenergie von 2,6 eV/Atom (60 kcal/Mol) durch  $D = 2,4 \cdot \exp(-2,6/RT)$  cm<sup>2</sup>/s beschreiben.

Edelgase sind unlöslich in metallischem Uran, können aber durch Neutronenbestrahlung im Metall erzeugt werden. Nach der Bestrahlung sind die einzelnen Xe-Atome homogen im Gitter verteilt und diffundieren schließlich heraus. Die Vorteile und der Anwendungsbereich dieser „Aktivierungsmethode“ für Diffusionsmessungen wurden schon in einer früheren Arbeit diskutiert<sup>1</sup>, ebenso die Kinetik dieses Diffusionsproblems<sup>2</sup>. Eine Untersuchung der Diffusion von Spaltungs-Xenon aus Uran wurde wegen der Bedeutung der Xenon-Vergiftung beim Reaktorbetrieb unternommen<sup>3</sup>.

Die Auswertung der ersten Versuchsergebnisse<sup>3</sup> erfolgte fälschlicherweise nach einer Gleichung, die nur für große Zeiten gilt, während im Experiment gerade der entgegengesetzte Fall realisiert ist, daß während der Meßzeit nur ein kleiner Bruchteil des Edelgases herausdiffundiert. Für diesen Fall gilt nach Anm. <sup>2</sup> die Beziehung:

$$A_t^G/A_0^S = 2 e^{-\lambda t} \sqrt{D t / \pi} \frac{F}{V}; \quad (1)$$

$A_t^G$  Xe-Aktivität in der Gasphase zur Zeit  $t$ ,  $A_0^S$  Xe-Aktivität im Festkörper zur Zeit  $t = 0$ ,  $\lambda$  Umwandlungskonstante,  $D$  Diffusionskoeffizient,  $F$  Oberfläche und  $V$  Volumen der festen Phase. Gl. (1) gilt

solange  $D t / l^2 \ll 1$ , wo  $l$  die kleinste lineare Ausdehnung bzw. der kleinste Krümmungsradius des Festkörpers ist, unabhängig von der speziellen Form des Körpers. — Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß während der Bestrahlung in den randnahen Zonen infolge des Rückstoßeffektes eine Verarmung an Edelgas auftritt. Mit einer Rückstoßreichweite für Xe-133 in U von 4,5  $\mu$  errechnet sich (s. Anm. <sup>4</sup>) der Xe-Verlust zu 0,135%. Diese Verarmung ist bei den aktuellen Versuchen neben dem durch Diffusion entweichenden Bruchteil nicht zu vernachlässigen. Bei der Auswertung der Meßresultate muß die Randverarmung daher mit Hilfe der früher<sup>2</sup> entwickelten Theorie berücksichtigt werden. Die erneute Auswertung der bereits mitgeteilten Diffusionsmessungen ergab nun:

$$D = 2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ bei } 400^\circ \text{ C}$$

$$\text{und } D = 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ bei } 570^\circ \text{ C}.$$

Im folgenden werden die Resultate für weitere Versuche bei höheren Temperaturen mitgeteilt.

### Experimentelles

Drei Uranproben verschiedenen Ursprungs wurden benutzt<sup>5</sup>. Uran A: in Frankreich hergestellt, nicht va-

<sup>3</sup> K. E. ZIMEN u. P. SCHMELING, Z. Elektrochem. 58, 599 [1954].

<sup>4</sup> S. FLÜGGE u. K. E. ZIMEN, Z. phys. Chem. 42, 179 [1939].

<sup>5</sup> Für die Überlassung der analytischen Daten und der Mikrophotographie (Abb. 1) danken wir Dr. R. KIESSLING, AB Atomenergi, Stockholm.

\* Jetzige Adresse: Institut für Kernforschung Berlin, Berlin-Wannsee.

\*\* Betrieben von der Schwedischen Atomkommission.

<sup>1</sup> K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technology, No. 175, 1956.

<sup>2</sup> W. INTHOFF u. K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technology, No. 176, 1956.



kuumgeschmolzen, Hauptverunreinigungen 280 ppm Fe,  $\sim 140$  ppm Si, 79 ppm C; Uran B: In Schweden hergestellt, nicht vakuumgeschmolzen, Hauptverunreinigungen  $\sim 350$  ppm Si, 60 ppm C, 42 ppm Fe; Uran C: Uran B, aber zweimal im Vakuum umgeschmolzen, Korngröße  $\lesssim 500 \mu$ , vgl. Abb. 1\*.

Die Uranproben waren kleine Zylinder, 5 mm hoch und 5 mm im Durchmesser. Die Proben wurden im KJELLER-Reaktor 2 Tage lang bestrahlt in einem Neutronenfluß von etwa  $10^{11}$  n/cm<sup>2</sup> s (also  $\cong 1,7 \cdot 10^{16}$  n pro cm<sup>2</sup>). Die bestrahlten Präparate wurden mindestens 5 Tage „geköhlt“, wonach das hauptsächlich aus J-133 (22 h) gebildete Xe-133 (5,27 d) im Gleichgewicht ist. Die Erhitzung erfolgte in reinem Argon und die Messung des Xe-133 durch Einsaugen in jedesmal drei Zählkammern von je 23 ml Volumen. Diese Kammern waren mit einem Fenster von 20 mg/cm<sup>2</sup> versehen, und die Gasaktivität wurde mit einem Endfenster-GM-Zählrohr gemessen. Bei höheren Temperaturen diffundieren in zunehmendem Maße auch andere Spaltprodukte aus dem Uran heraus, insbesondere die Jodisotope. Diese werden mit dem Edelgas durch einen Gasstrom in die Zählkammern geführt und täuschen eine zu hohe Aktivität vor. Durch Verfolgung der Abklingkurve in jeder Zählkammer kann aber das Xenon auf Reinheit geprüft und die Aktivität eventueller Beimengungen eliminiert werden.

Die Gesamtaktivität in der festen Phase zur Zeit  $t=0(A_0^S)$  wurde ermittelt, indem ein kleines Stück Uran oder eine kleine Tablette von  $U_3O_8$  gleichzeitig mit den Uranzylindern bestrahlt wurde. Diese  $U_3O_8$ -Proben wurden nach einigen Wochen aufgelöst und das Xe-133 in den gleichen Zählkammern und in der gleichen Anordnung wie die anderen Proben gemessen. Im Falle der Anwendung von  $U_3O_8$  muß dabei ein Korrekturfaktor angebracht werden, da während der Bestrahlung das  $U_3O_8$  durch den Rückstoßeffect stärker an Xe verarmt als das kompakte Uranmetall.

## Ergebnisse und Diskussion

Bei 607° C diffundierten in 13,5 Tagen 0,137% des Xenon, bei 1000° C in 0,126 Tagen 2,90% heraus. Der herausdiffundierte Bruchteil  $A_t^G/A_0^S$  war innerhalb der Fehlergrenzen eine lineare Funktion von  $\sqrt{t}$ , wie es die Theorie fordert [vgl. Gl. (1)]. Alle Meßergebnisse zwischen 570 und 1000° C sind in Abb. 2 dargestellt. Die Gerade wird beschrieben durch

$$D = 2,4 \exp(-59\,600/RT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}; \quad (2)$$

d. h., die Aktivierungsenergie für den beobachteten Diffusionsvorgang ist 60 kcal/Mol oder 2,6 eV pro Atom. Der eingangs genannte Meßpunkt bei 400° C mit  $D = 2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  liegt wesentlich zu hoch im

Verhältnis zu der Geraden in Abb. 2 und ist in der Abb. nicht eingetragen. Es könnte sein, daß der Diffusionskoeffizient bei tiefen Temperaturen infolge „eingefrorenen Gleichgewichts“ (vgl. Anm. 4) relativ zu hoch liegt. Für eine sichere Aussage darüber müßten aber weitere Versuche angestellt werden.

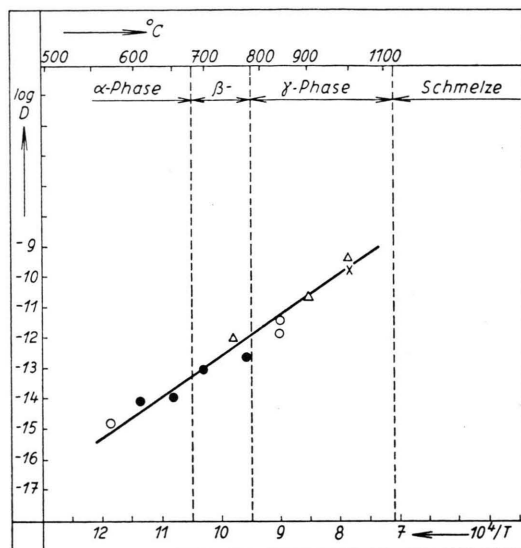


Abb. 2. Diffusionskoeffizient von Xe-133 in Uran als Funktion der Temperatur. ○ Uran A, ● Uran B, △ Uran C, × nach SPEDDING et al.

Die Streuung der Meßpunkte in Abb. 2 ist ziemlich groß. Infolgedessen ist keine Aussage darüber möglich, ob Unterschiede in der Aktivierungsenergie bei den drei verschiedenen Uranproben oder bei den drei Strukturphasen des Urans auftreten. Mit verbesserter Meßmethodik ließe sich die Genauigkeit weitertreiben.

Besonders sei folgendes betont:

1. Korngrenzendiffusion ist nach allen Erfahrungen wesentlich schneller als Gitterdiffusion. Eine Berechnung von  $D$  unter Benutzung der makroskopischen Probendimensionen muß daher bei Vorkommen vieler Korngrenzen zu hohe Werte ergeben. Die errechneten und in Abb. 2 angegebenen Diffusionskoeffizienten sind also Maximalwerte, und die Diffusionskoeffizienten für die Volumendiffusion im Urangitter sind sicher noch wesentlich kleiner. Für eine mittlere Korngröße, die 10–100-mal kleiner als die Probengröße ist, würden um 2–4 Größenordnungen kleinere Diffusionskoeffizienten resultieren. Die Anwendung der hier errechneten „Brutto-Diffu-

\* Abb. 1 auf Tafel S. 126 a.

sionskoeffizienten“ auf andere Uranproben wird daher nur dann zulässig sein, wenn bei den anderen Proben das Verhältnis zwischen äußeren Dimensionen und mittlerer Korngröße sowie die Korngrößenverteilung eine ähnliche ist wie bei den hier benutzten Proben. Der gefundene Wert von 2,6 eV für die Aktivierungsenergie ist dagegen von dem Verhältnis zwischen Proben- und Korngröße unabhängig und charakterisiert den beobachteten Diffusionsprozeß. Für die Aktivierungsenergie gilt andererseits folgende Einschränkung:

2. Es ist mit den vorliegenden Versuchen noch nicht sichergestellt, daß der durch die gefundene Aktivierungsenergie gekennzeichnete Diffusionsprozeß die Volumendiffusion von Xenonatomen im ungestörten Urangitter ist. Dies deshalb, weil nur ein kleiner Bruchteil der gesamten Xenonmenge (max. rund 3% bei den 1000° C-Versuchen) während der Versuchszeiten herausdiffundiert. Der weitaus größte Teil der Xenonatomate wird natürlich im homogenen Urangitter gebildet (etwa 1 Xe-Atom auf 10<sup>6</sup> U-Atome). Einige Prozent der Xenonatomate könnten sich aber in stark gestörten Gitterbereichen mit wesentlich höherem Diffusionskoeffizienten und geringerer Aktivierungsenergie befinden. Weitere Versuche mit länger ausgedehnten Versuchszeiten, in denen ein größerer Teil der insgesamt vorhandenen Xenonatomate herausdiffundiert, können diese Frage entscheiden, und es ist beabsichtigt, die Versuche mit verbesserter Meßmethodik fortzusetzen.

Das praktische Ergebnis der vorliegenden Versuche für die Reaktortechnik ist, daß die bei der

Spaltung gebildeten Xenonatomate unterhalb des Schmelzpunktes des Urans nur sehr langsam durch Diffusion zu entfernen sind. Mit dem aus Abb. 2 für z. B. 1000° C abgelesenen Diffusionskoeffizienten von  $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  berechnet man [mit Hilfe von Gl. (11) der früheren Arbeit<sup>2</sup>], daß aus den benutzten Uranproben 80% der Xenonmenge erst in 490 Tagen herausdiffundieren würde. Selbst für eine Temperatur dicht unterhalb des Schmelzpunktes von 1133° C ergibt sich, wenn man Abb. 2 extrapoliert, für den gleichen Effekt noch eine Zeit von 55 Tagen.

SPEDDING und Mitarbeiter<sup>6</sup> haben schon vor Jahren die Diffusion von Spaltprodukten, darunter auch der Edelgase, aus Uran untersucht. Sie fanden dabei, daß aus zylindrischen Uranstäben von 1,4 cm Durchmesser und 1 cm Länge die Xenonisotope bei 1000° C in 30 Stunden zu 2,12% herausdiffundieren. Daraus errechnet sich mit unserer Gl. (1) ein Diffusionskoeffizient von  $D = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ , was überraschend gut übereinstimmt mit unserem Meßwert von  $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  (vgl. auch Abb. 2). Dagegen hat REYNOLDS<sup>7</sup> kürzlich Messungen der Krypton-Diffusion aus Uran durchgeführt und dabei völlig andere Resultate erhalten, nämlich vernachlässigbar geringe Diffusion unterhalb von 1000° C und bei höherer Temperatur keine Proportionalität mit  $\sqrt{t}$ , sondern ein unregelmäßiges Ansteigen der Gasaktivität mit der Zeit. Eine Deutung dieser widersprechenden Ergebnisse steht noch aus.

Die Arbeit wurde von der AB Atomenergi, Stockholm, unterstützt.

<sup>6</sup> F. H. SPEDDING et al., The diffusion of fission products from cast uranium at 1000° C. USAEC-Bericht CC-594, April 1943. Vgl. auch die Berichte CC-327, CC-354 und CC-390.

<sup>7</sup> M. B. REYNOLDS, The diffusion of fission krypton from metallic uranium, Nuclear Sci. Eng. 1, 374 [1956].

## NOTIZEN

### Ein elektrostatisches Energiefilter

VON R. TAUBERT

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (Z. Naturforschg. 12 a, 167—171 [1957]; eingegangen am 5. Januar 1957)

Das Prinzip des periodischen Wechsels von Fokussierung und Defokussierung (sog. „starke“ Fokussierung) wurde vor einiger Zeit von PAUL und STEINWEDEL<sup>1, 2</sup>

zum Bau eines lichtstarken elektrischen Massenfilters benutzt. Eine einfache Überlegung zeigt nun, daß man durch den Übergang von der von PAUL und STEINWEDEL benutzten zeitlichen Periodizität zu einer räumlichen Periodizität fokussierender und defokussierender Bereiche ein elektrostatisches Energiefilter erhält, das den üblichen Energiefiltern mit räumlicher Dispersion in elektrischen und magnetischen Feldern auf Grund der zu erwartenden größeren Lichtstärke überlegen sein dürfte.

Beim Massenfilter ist die von außen angelegte Frequenz der HF-Amplitude entscheidend dafür, ob für

<sup>1</sup> W. PAUL u. H. STEINWEDEL, Z. Naturforschg. 8 a, 448 [1953].

<sup>2</sup> W. PAUL u. M. RAETHER, Z. Phys. 140, 262 [1955].