

Messungen mit und ohne Bleiabsorber D die Zahl der in der Zeiteinheit im Absorber abgestoppten  $\mu$ -Mesonen bestimmt. Die beim Einfang der negativen  $\mu$ -Mesonen entstehenden Neutronen wurden durch Rückstoßprotonen mit den Detektoren  $S_1-S_4$  nachgewiesen, die in Koinzidenz mit der Antikoinzidenzstufe AB—C geschaltet waren. Ein (AB—C) N-Koinzidenzimpuls repräsentiert demnach ein Zählereignis, bei dem in den Bleiabsorber D ein  $\mu$ -Meson ein- aber nicht ausgetreten ist, und ein oder mehrere Zähler des Neutronendetektors innerhalb der Koinzidenzauflösezeit angesprochen haben.

Die Protonen wurden durch Al-Folien<sup>4</sup> absorbiert, die zwischen Paraffin und Leuchtschirm der Neutronendetektoren eingeschoben waren. In der Tabelle sind die für verschiedene Al-Absorberdicken registrierten Rückstoßprotonen-Zählraten mit dem einfachen statistischen Fehler aufgeführt.

1 $\mu$ -Mesonen- absorber	2 Al-Absorber in mg/cm <sup>2</sup>	3 Energie der Rückstoß- protonen in MeV	4 Gemessene Rück- stoßprotonen- zählrate pro Stunde
Pb	4,05	> 1,7	0,045 ± 0,033 0,041 ± 0,030 0,046 ± 0,013
Pb	4,05	> 1,7	Summe: 0,045 ± 0,011
Pb	5,40	> 1,9	0,029 ± 0,013
Pb	6,75	> 2,1	0,022 ± 0,014
Pb	8,10	> 2,3	0,006 ± 0,012

Die Tabelle zeigt, daß der größte Teil aller nach dem Einfang negativer  $\mu$ -Mesonen in Blei emittierten Neu-

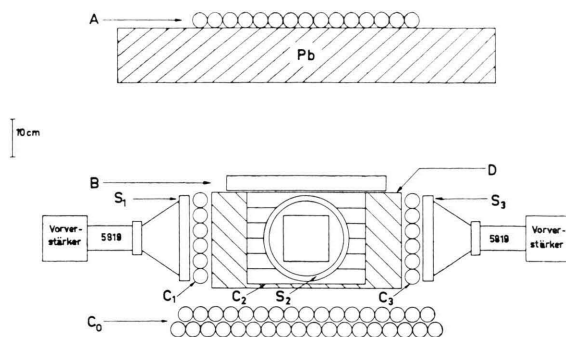


Abb. 1. Versuchsanordnung. A, B, C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> (und C<sub>4</sub> verdeckt) Zählrohrgruppen des Höhenstrahlenteleskopes, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> (und S<sub>4</sub> verdeckt) Szintillationszähler des Neutronendetektors, D  $\mu$ -Mesonenabsorber.

tronen Energien kleiner als 3 MeV hat<sup>5,6</sup>. Da Neutronen die entsprechend ihrem Entstehungsort große Wegstrecken im  $\mu$ -Mesonenabsorber zu durchlaufen haben, auf Grund ihres Energieverlustes durch unelastische Stöße den Bleiabsorber als niederenergetische Neutronen verlassen, ist die Gesamtintensität der Rückstoßprotonen, obwohl im Mittel 25 Einfangprozesse/min registriert wurden, sehr klein. Die Rückstoßprotonenzählrate würde jedoch größer sein, wenn bevorzugt Neutronen mit Energien größer als 25 MeV zu erwarten wären<sup>7</sup>.

<sup>3</sup> W. BALL u. K. H. LAUTERJUNG, im Druck.

<sup>4</sup> E. SEGRÈ, *Experimental Nuclear Physics*, Vol. I, New York, London 1952, p. 219.

<sup>5</sup> M. WIDGOTT, *Phys. Rev.* **90**, 891 [1953].

<sup>6</sup> C. T. COFFIN, A. M. SACHS u. D. H. TYCKO, *Bull. Amer. Phys. Soc.* II, **3**, 52 [1958].

<sup>7</sup> L. NIKLAS u. K. H. LAUTERJUNG, *Z. Naturforsch.* **8a**, 214 [1953].

## Diffusion von Xe-133 in Uranoxyd verschiedenen Sauerstoffgehaltes

Von R. LINDNER und HJ. MATZKE

Kernchemisches Institut \* der Technischen Hochschule,  
Göteborg, Schweden

(*Z. Naturforsch.* **14a**, 582—584 [1959]; eingegangen am 24. April 1959)

Nachdem in einer vorangegangenen Mitteilung<sup>1</sup> die grundsätzliche Möglichkeit der Messung der Diffusion radioaktiven Xenons in Uranoxyden bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen gezeigt wurde, sollen hier genauere Werte für die Diffusion in Urandioxyd *verschiedenen* Sauerstoffgehaltes (sowie in U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) bei verschiedenen Temperaturen gegeben werden.

Zu diesen Versuchen wurde eine neu aufgestellte Apparatur verwendet (vgl. Abb. 1). Mit ihr ist die kontinuierliche Messung des aus der Diffusionsprobe entweichenden Xenons möglich mit Hilfe eines Zirkula-

tionsystemes, wobei Argon (mitunter mit Wasserstoffzusatz) als Trägergas benutzt wurde.

Die Diffusionsproben (etwa 5—20 mg im Reaktor mit  $\sim 10^{17}$  n. cm<sup>-2</sup> in argongefüllten Quarzampullen bestrahlten Uranoxydes bekannter Korngröße) wurden in einem Quarzschiffchen in das Reaktionsgefäß (1) eingeführt, und dieses mittels Schliff an die Apparatur angeschlossen. Mit einem konventionellen Pumpstand mit zugehörigen Vakuumetern (6) wurde die gesamte Apparatur evakuiert (10<sup>-5</sup> Torr) und mehrfach mit gereinigtem Argon gespült. Der verbleibende Argondruck in der Apparatur wurde so gewählt, daß bei Versuchstemperatur ein Überdruck von 10—20 Torr vorlag. Die Temperatur der Versuchsprobe wurde durch ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement in unmittelbarem Kontakt mit dem Quarzschiffchen gemessen; die Temperatur des überschiebbaren Ofens (13) wurde mit einem zweiten

\* Betrieben vom Schwedischen Atomkomitee.

<sup>1</sup> R. LINDNER u. HJ. MATZKE, *Z. Naturforsch.* **13a**, 294 [1958].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Thermoelement gemessen und mittels Fallbügelregulator innerhalb  $\pm 5^\circ\text{C}$  reguliert. Vorher war die Zirkulation des Gasgemisches durch die Umlaufpumpe (10) in Gang gesetzt worden. Die Fördermenge war 2 l/min, das Gesamtvolumen der Apparatur betrug 600 ml. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mittels Rotameter (12) kontrolliert und als konstant befunden.

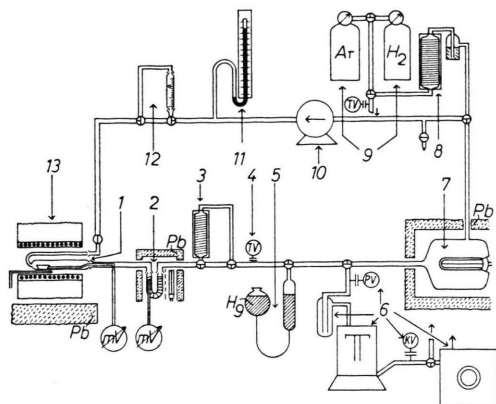


Abb. 1. Diffusionsapparatur (Beschreibung im Text).

Bei Versuchen, bei denen langsame Diffusionsvorgänge mit geringen Mengen entweichenden radioaktiven Gases erwartet wurden, geschah die Überführung des radioaktiven Gases in die Meßkammer (7) durch „Töplern“, wobei ein Teil der Apparatur abgeschlossen und das gesamte Volumen um etwa 30% verringert wurde.

Das entweichende Spaltgas passierte zunächst eine Jodfalle (2) (Silberwolle bei  $400^\circ\text{C}$ ), wodurch J-131 zurückgehalten wurde. Die Aktivität dieser Falle konnte mittels GM-Rohr gemessen werden. Etwaige noch in der Apparatur vorhandene oder entstehende Spuren von Sauerstoff wurden durch einen „Kupferturm“ nach MEYER und RONGE<sup>2</sup> zurückgehalten (3). Das thermoelektrische Vakuummeßgerät (Pirani-Vakumeter) (4) diente bei abgeschalteter Diffusionspumpe zur Dichtigkeitskontrolle der Apparatur. Hierauf folgt erwähnte „TÖPLER“-Pumpe (5). Das Gas passiert nun die Meßkammer von etwa 150 ml Volumen, in die mittels Schliff konzentrisch ein auswechselbares GM-Zählrohr eingebracht war. Der Gasvorrat (9) wurde zur Füllung der Apparatur verwendet, wobei das käufliche Argon durch einen weiteren Kupferturm (8) gereinigt wurde. Der Druck innerhalb der Apparatur wurde durch das Quecksilberbarometer (11) festgestellt.

Als Versuchsmaterial wurden folgende Proben verwendet:

1.  $\text{UO}_2$  von annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung und  $0,63\ \mu$  durchschnittlicher Korngröße, geliefert von der AB Atomenergi, Stockholm.
2. Das gleiche Material wie 1), aufoxydiert zu stöchiometrischem  $\text{U}_3\text{O}_8$ .
3.  $\text{U}_3\text{O}_8$  unbekannter Herkunft von  $0,65\ \mu$  mittlerer Korngröße.

4.  $\text{UO}_{2,08}$ , von  $0,14\ \mu$  mittlerer Korngröße, geliefert von der Metallurgy Division des AERE Harwell, reduziert bzw. oxydiert zu der jeweiligen Zusammensetzung des entsprechenden Versuches.

5. Ein ebenfalls aus Harwell geliefertes Material von  $\text{UO}_{2,16}$  Anfangszusammensetzung und  $0,05\ \mu$  mittlerer Korngröße.

Sämtliche Proben waren reaktorrein. Für Angaben bezüglich Verunreinigung wird auf die vorangegangene Mitteilung<sup>1</sup> verwiesen.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wurde nach entsprechender Vorbehandlung des jeweiligen Materials vor und nach dem jeweiligen Versuch durchgeführt und nur Versuche ausgewertet, bei denen die Zusammensetzung sich während des Versuches nicht geändert hatte. Der Sauerstoffpartialdruck während des jeweiligen Versuches wurde nach Überschlagsberechnung durch eine entsprechende Anzahl von Füllungen mit reinem Argon, jeweils gefolgt von Evakuieren, hergestellt. Die Diffusionsprobe wurde erst nach völligem Erkalten aus der Apparatur genommen, und durch gesonderte Versuche wurde festgestellt, daß bei Zimmertemperatur innerhalb entsprechender Zeit keine nennenswerte Änderung der Zusammensetzung auftrat. Die Bestimmung wurde auf folgende Art durchgeführt:

Vor dem Versuch wurde das entsprechende Material durch Oxydation oder Reduktion annähernd auf die gewünschte Zusammensetzung gebracht. Ein auf der Mikrowaage mit einer Genauigkeit von  $10^{-6}$  gewogener Anteil wurde in Luft bei  $600^\circ\text{C}$  zu stöchiometrischem  $\text{U}_3\text{O}_8$  oxydiert (vollständige Oxydation durch gesonderte Versuche und RÖNTGEN-Aufnahmen sichergestellt) und aus der Gewichtszunahme die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials berechnet. Nach dem Versuch konnten Sauerstoffaufnahmen durch die Diffusionsproben analog durch genaue Wägungen quantitativ festgestellt werden.

Bezüglich der weiteren Versuchsmethodik sei auf die vorangegangene Mitteilung<sup>1</sup> verwiesen. Darüber hinaus wurde bei der neuen Apparatur die Möglichkeit kontinuierlicher Messung mittels „Countingrate-meter“ und schreibendem Milliamperemeter ausgenutzt, insbesondere bei sehr kurzen Versuchszeiten. Der theoretisch geforderte Verlauf: Freiwerdende Xenonmenge als Funktion der Wurzel der Zeit konnte so schon eine Minute nach Erreichen der Versuchstemperatur sichergestellt werden.

Die Ergebnisse sind in der üblichen Darstellung in Abb. 2 wiedergegeben. Die Aktivierungsenergien der Diffusion in  $\text{UO}_{2,00}$ ,  $\text{UO}_{2,02}$  und  $\text{UO}_{2,12}$  sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und betragen  $48,9 \pm 5,0$ ;  $51,0 \pm 5,0$  und  $48,0 \pm 6,1$  kcal.

Die Absolutwerte von  $D$  und somit auch die prä-exponentiellen Faktoren der Gleichung

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (D, D_0 \text{ in } \text{cm}^2 \text{ sec}^{-1})$$

nehmen mit zunehmendem Sauerstoffgehalt innerhalb der  $\text{UO}_2$ -Phase zu. Für  $\text{UO}_{2,00}$  gilt im Temperaturbereich  $750 - 1150^\circ\text{C}$ :  $D = 2 \cdot 10^{-8} \exp(-48\,900/RT)$ , in guter Übereinstimmung mit BOOTH<sup>3</sup> [ $D = 1,5 \cdot 10^{-8} \exp(-46\,000/RT)$  bei  $1000 - 1500^\circ\text{C}$ ].

<sup>2</sup> F. R. MEYER u. G. RONGE, Angew. Chem. 52, 637 [1939].

<sup>3</sup> A. H. BOOTH, CRDC-720 [1957].

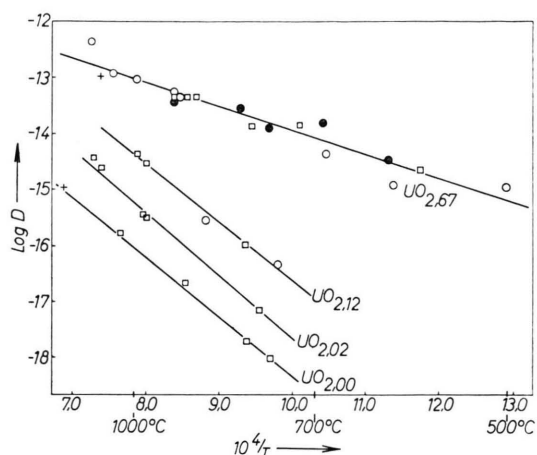


Abb. 2. Temperaturfunktion der Diffusionskonstanten. (Offene Kreise: Mat. 1 bzw. 2; gefüllte Kreise: Mat. 3; Quadrate: Mat. 4; Kreuze: Mat. 5.)

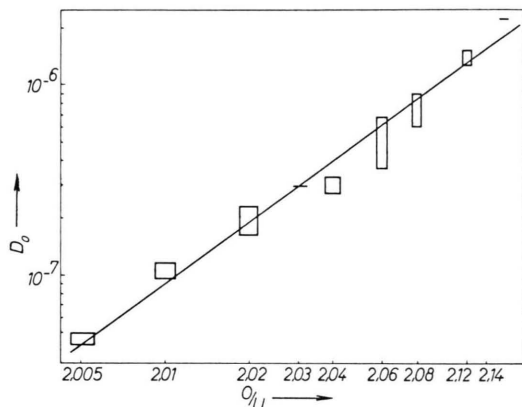


Abb. 3. Abhängigkeit der Diffusion von Xe-133 von der Zusammensetzung von „Urandoxyd“.

<sup>4</sup> J. BELLE, 2. UN-Conf., Genf 1958, paper 2404.

Die Diffusion in  $U_3O_8$  ist gegenüber der vorangegangenen Mitteilung<sup>1</sup> durch weitere Messungen sichergestellt, es resultiert:

$$\log D_0 = -9,6 \pm 0,1; \quad Q = 19,7 \pm 0,9 \text{ (kcal)}.$$

Die angegebenen Fehler sind nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Abb. 3 gibt die Sauerstoffabhängigkeit der Diffusionskonstante in der  $UO_2$ -Phase wieder. Hierbei wird die Unsicherheit in der stöchiometrischen Zusammensetzung aus den Maximalfehlern der obenerwähnten Bestimmungsmethode abgeschätzt; die Unsicherheit in der Angabe der Diffusionskonstante wird folgendermaßen abgeschätzt: Unter Verwendung einer aus der Gesamtzahl der Versuche berechneten mittleren (sauerstoffunabhängigen) Aktivierungsenergie von 49,7 kcal werden alle experimentellen Werte auf eine Bezugstemperatur umgerechnet. Die so für eine bestimmte Zusammensetzung erhaltenen Werte werden als gleichgewichtige Messungen einer Meßserie behandelt und der Fehler nach  $\Delta D = \sqrt{\sum D^2/n(n-1)}$  berechnet. Es ergibt sich innerhalb dieser Fehlergrenzen eine lineare Abhängigkeit der Diffusionskonstante von Xe-133 in  $UO_2$  vom Sauerstoffüberschuß über die Zusammensetzung  $UO_{2,00}$  hinaus.

Ein ähnliches Verhalten wurde andeutungsweise von BELLE und Mitarbb.<sup>4</sup> für die Diffusion von Sauerstoff in  $UO_2$  angegeben, und hiernach wäre ein Zusammenhang zwischen Sauerstoffselbstdiffusion und Edelgasfremddiffusion in  $UO_2$  möglich.

Die Messungen der „Jodfalle“ ergaben Diffusionskonstanten für J-131 von vergleichbarer Größe mit ähnlicher Aktivierungsenergie wie für Xe-133. Genauere Werte werden u. U. später mitgeteilt werden.

Wir gedenken unsere Versuche fortzusetzen, wobei die Diffusion anderer radioaktiver Edelgase in Uranverbindungen untersucht werden soll.

Wir danken dem Schwedischen Atomkomitee für Unterstützung, der AB Atomenergi (Doc. R. KIESSLING und Civ.-Ing. U. RUNFORS) für Überlassung von reinem  $UO_2$ , der Metallurgy-Abteilung der AERE Harwell (J. WILLIAMS) ebenfalls für Überlassung von Uranoxydproben, dem Reaktorpersonal R 1 Stockholm (Ing. T. PETERSÉN) für Bestrahlung.

## Thermodynamische Deutung der großen Perioden in kristallinen Hochpolymeren

Von E. W. FISCHER

Laboratorium für Physik der Hochpolymeren am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz  
(Z. Naturforschg. **14 a**, 584–587 [1959]; eingegangen am 19. April 1959)

Wie vor einiger Zeit festgestellt wurde, kristallisiert Polyäthylen aus verdünnter Lösung in Form dünner Lamellen, in denen die Achsen der Makromoleküle senkrecht zur Lamellenebene stehen<sup>1–3</sup>. Die Ausdeh-

nung dieser Einkristalle in Kettenrichtung beträgt etwa 120 Å, wie sich aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen und aus der RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung<sup>4</sup> ergibt. Da die Moleküle etwa 50–100-mal so lang sind, muß man nach KELLER<sup>2</sup> daraus folgern, daß sie bei der Kristallisation nach je 120 Å eine Schlaufe bilden und mit rückläufigem Richtungssinn ankrystallisieren. Dies

<sup>1</sup> P. H. TILL, J. Polym. Sci. **24**, 301 [1957].

<sup>2</sup> A. KELLER, Phil. Mag. **2**, 1171 [1957].

<sup>3</sup> E. W. FISCHER, Z. Naturforschg. **12 a**, 753 [1957].

<sup>4</sup> A. KELLER u. A. O'CONNOR, Nature, Lond. **180**, 1289 [1957]