

Diffusion von Radon in Oxyden nach Rückstoßindizierung

Von ROLAND LINDNER und HANSJOACHIM MATZKE

Aus dem Kernchemischen Institut der Technischen Hochschule Göteborg, Schweden
(Z. Naturforsch. 15 a, 1082–1086 [1960]; eingegangen am 5. September 1960)

Die Diffusion von Radon in den Oxyden von Aluminium, Titan, Eisen, Thorium und Uran wurde mittels der neuen Methode der Rückstoßindizierung (homogene Verteilung von Rn-222 mittels α -Rückstoß von an der Kornoberfläche adsorbiertem Ra-226) gemessen. Die Aktivierungsenergien der Gasdiffusion liegen bei höheren Temperaturen im Bereich 40–70 kcal Mol⁻¹. Beziehungen dieser Ergebnisse zu Werten des Emaniervermögens und der Kationen- und Anionenselbstdiffusion in den Oxyden werden diskutiert.

Für die Messung der Diffusion von Gasen in festen Stoffen werden in der Literatur mehrere Methoden beschrieben:

1. *Permeationsmethode*: Einige Messungen des Durchgangs von Edelgasen durch Glas sind mit dieser Methode ausgeführt worden¹. Bei der Ermittlung der Diffusionskonstante aus der Permeationskonstante geht die Löslichkeit des Gases ein, die mitunter schwierig zu bestimmen ist, worauf schon ZIMEN² hingewiesen hat. Die Permeationsmethode wird für die Messung der Durchlässigkeit von Membranen verwendet, ist dagegen wohl weniger für die Messung der Diffusion in Kristallen geeignet.

2. Die *Hahnsche Emaniermethode* ist hervorragend geeignet zur Untersuchung schneller Strukturveränderungen im Inneren und auf der Oberfläche von Festkörpern. Aus dem Emaniervermögen EV (definiert als der aus dem Festkörper gelangende Bruchteil der entstehenden Emanation) und seiner Temperaturabhängigkeit sollte laut FLÜGGE und ZIMEN³ die Diffusionskonstante des Edelgases und ihre Temperaturabhängigkeit abgeschätzt werden können, was aber in der Praxis auf Schwierigkeiten stößt. Zunächst ist der notwendige homogene „Einbau“ durch Mischkristallbildung des Mutternuklids in das System nicht immer verwirklicht. Weiter liegt zwischen dem überwiegend benutzten Rn-222 (Thoron) und dem eingebauten Th-228 in der Zerfallsreihe das Nuklid Ra-224, welches nach ANDERSON⁴ bei höheren Temperaturen bevorzugt an die Oberfläche des Festkörpers diffundieren kann. In diesem Fall wird ein zu hohes EV vorgetäuscht.

3. Eine weitere Möglichkeit ist die *homogene Indizierung* des Festkörpers *mittels einer Kernreaktion*^{5,6}, eine Methode, die besonders bei der Untersuchung der Diffusion von Spaltgasen in Uranverbindungen benutzt worden ist. Allerdings werden bei der Kernspaltung auch andere Spaltprodukte erzeugt, die einerseits als Fremdatome im Festkörper auftreten, andererseits im Falle von Leichtflüchtigkeit mit besonderen Mitteln abgefangen werden müssen, um die Gasdiffusionsuntersuchung nicht zu stören. Außerdem läßt sich bei der Reaktorbestrahlung die Möglichkeit eines Strahlenschadens nicht immer ausschließen und es ist in manchen Fällen zweifelhaft, ob die gemessenen Werte der reversiblen Fehlordnung des Gitters entsprechen.

4. Aus all diesen Gründen haben wir nach einer Möglichkeit gesucht, die die Nachteile der voranstehenden Methoden weitgehend vermeidet. Hierbei wurde der schon früher festgestellte Befund⁷ verwendet, daß bei Adsorption von Radium an feinkörnigen Festkörpern die entstehende Radiumemanation sich zum Teil nicht mehr aus dem Festkörper entfernen läßt, da sie durch den α -Rückstoß in eine Tiefe von etwa 150 bis 300 Å (je nach Dichte des festen Stoffes) getrieben worden ist. Es handelt sich also darum, die Oberfläche des Festkörpers durch Adsorption (oder gleichmäßiges Eintrocknen von Radiumsalzlösungen) mit Radium zu belegen, das Gemisch ausreichende Zeit (einige Tage) stehen zu lassen, um nach Ablösen des Radiums beim Vorliegen ausreichend kleiner Körner (Radius entsprechend der Rückstoßreichweite) eine *homogene Indizierung*

¹ F. C. NORTON, J. Amer. Ceram. Soc. **36**, 90 [1953].

² K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Techn. No. **175** [1956].

³ S. FLÜGGE u. K. E. ZIMEN, Z. phys. Chem. (B) **42**, 179 [1938].

⁴ J. ANDERSON, Proc. Int. Symp. Reactivity of Solids, Gothenburg **I**, 37 [1952].

⁵ K. E. ZIMEN, Z. phys. Chem. (A) **191**, 1 [1942].

⁶ O. HAHN, Ann. Phys., Lpz. **36**, 368 [1939].

⁷ R. LINDNER, Naturwiss. **53**, 119 [1946].



mit Radiumemanation mittels α -Rückstoß als Diffusionsausgangsbedingung zu erhalten.

Methodisches

Von den untersuchten Oxyden wurde eine Fraktion ausreichend geringer Korngröße, wie beschrieben, durch Rückstoßindizierung mit Radiumemanation „imprägniert“. Nach Ablösen des Radiums mit 0,1 M HCl bzw. HNO₃ in der Wärme und Trocknen des Oxydpulvers wurde die spezifische Aktivität bestimmt und durch Verfolgen der Zerfallskurve festgestellt, daß kein Radium am Oxyd verblieben war, da der Abfall mit der Halbwertszeit von Rn-222 (3,82 d) erfolgte. Bei Verwendung einer RaCl₂-Lösung der Konzentration $3 \cdot 10^{-4}$ mg/ml wurden nach etwa einer Woche Exposition die folgenden Aktivitäten erhalten: Al₂O₃: ca. 15 000 ipm pro mg; Al₂O₃ (vorgeglüht): ca. 1800 ipm/mg; TiO₂: ca. 5000 ipm/mg; Fe₂O₃: ca. 1500 ipm/mg; ThO₂: ca. 800 ipm/mg und UO₂: ca. 1300 ipm/mg. (Alle Meßwerte mittels γ -Zählung im 2-Zoll-Bohrloch-Kristall erhalten.) Die Maximalwerte sind mit etwa 50% Rückstoßausbeute gleichzusetzen.

Zur Apparatur

Die benutzte Apparatur ist im wesentlichen früher beschrieben worden⁸. Eine Umlaufpumpe drückt einen Trägergasstrom über das erhitzte Oxydpulver und überführt so das entweichende radioaktive Gas in eine Kammer zur Messung der Radioaktivität. Vor die Meßkammer sind zwei Drahtnetze geschaltet, die auf -300 bzw. -400 V gegen Erde liegen und die positiven Ionen

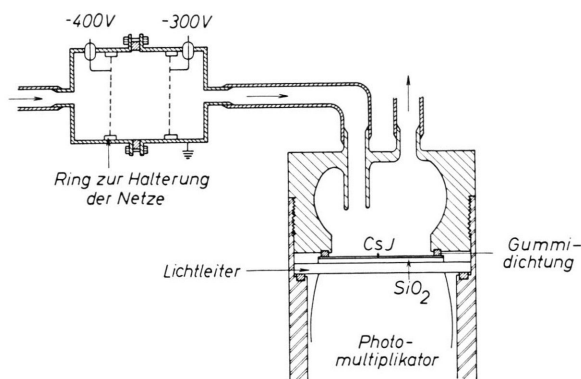


Abb. 1. Meßteil der Apparatur. Vorrichtung zum Abfangen der radioaktiven Folgeprodukte des Rn-222 und Meßkammer zur Messung von Rn-222.

der radioaktiven Folgeprodukte des Rn-222 zurückhalten (Abb. 1). Der Emanationsgehalt des Trägergases wird dann in der Meßkammer mittels CsJ- α -Szintillationskristall und Photomultiplikator bestimmt. Diese Anordnung hat als Vorteil: 1. Beliebige Trägergase können gewählt werden. 2. Der geringe Nulleffekt (~ 3 ipm) erlaubt eine sichere Bestimmung sehr kleiner Emanationsgehalte im Gasraum und damit sehr kleiner Diffusionskonstanten ($\sim 10^{-20}$ cm² sec⁻¹ im Falle des Thoriumoxyds⁹).

Zur Auswertung der Diffusionsversuche

Obwohl beim Verwenden geringer Mengen Radon und einer großen Anzahl Körner keine homogene Indizierung des Einzelkornes vorliegt, kann die Summe der Körner vom Radius $r \leq R$ (Rückstoßreichweite) wie ein homogen indiziertes System behandelt werden⁴. Für Kugeln gilt in diesem Fall als Lösung der Diffusionsgleichung^{10, 11}

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ -n^2 \cdot D t \pi^2 / r^2 \right\}, \quad (1)$$

wobei F der entwichene Bruchteil, r der Kornradius, D der Diffusionskoeffizient und t die Versuchszeit ist.

Folgende Näherungslösungen können benutzt werden:

- I. für $F > 0,8$ kann obige Reihe nach dem ersten Term abgebrochen werden¹⁰:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp \left\{ - \left(\frac{D t \pi^2}{r^2} \right) \right\}; \quad (2)$$

- II. im gesamten Bereich gilt¹²⁻¹⁴

$$F = 6 \sqrt{\frac{D t}{\pi r^2}} - \frac{3 D t}{r^2}; \quad (3)$$

- III. für $F < 0,2$ kann der zweite Term von (3) vernachlässigt werden und es gilt¹³⁻¹⁶

$$F = 6 \sqrt{D t / \pi r^2}. \quad (4)$$

Die exakte Lösung und die drei Näherungen sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Es empfiehlt sich, bei jedem Versuch mehrere Werte bei verschiedenen Zeiten aufzunehmen, um die Konstanz des gemessenen Diffusionskoeffizienten zu überprüfen. Einige typische Ergebnisse sind in

⁸ R. LINDNER u. HJ. MATZKE, Z. Naturforschg. **14 a**, 582 [1959].

⁹ HJ. MATZKE u. R. LINDNER, Z. Naturforschg. **15 a**, 647 [1960].

¹⁰ H. DÜNWALD u. C. WAGNER, Z. phys. Chem. (B) **24**, 53 [1934].

¹¹ B. SERIN u. R. T. ELLICKSON, J. Chem. Phys. **9**, 742 [1941].

¹² J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956.

¹³ A. H. BOOTH u. J. M. KENNEDY, CRDC-720 [1957].

¹⁴ J. BELLE u. J. M. MARKOWITZ, 2. UN-Conf., Genf 1958, paper 2404.

¹⁵ G. E. BOYD, A. W. ADAMSON u. L. S. MYERS JR., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2823 [1947].

¹⁶ W. INTHOFF u. K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Techn. No. **176** [1956].

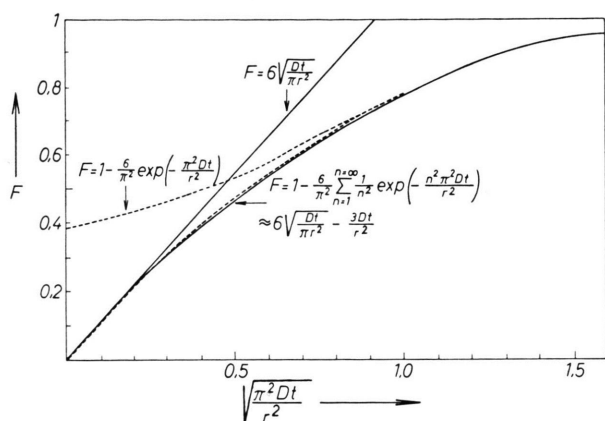


Abb. 2. Exakte Lösung und Näherungslösungen der Diffusionsgleichung.

Abb. 3 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Linearität der Kurven: $F = f(\sqrt{t})$ mitunter länger erhalten bleibt, als die Theorie es fordert. Dieses gibt einen Hinweis auf die Begrenzung der Methode in ihrer jetzigen Form: wegen der geringen Rückstoßreichweite (s. u.) müssen sehr kleine Körner aktiviert werden, die bei hohen Temperaturen sehr schnell ihre Aktivität abgeben. Dabei erhalten die ersten Meßpunkte eine verhältnismäßig große relative zeitliche Ungenauigkeit; überdies können Schwierigkeiten mit der völligen Durchmischung des Gases in der Umlaufapparatur auftreten.

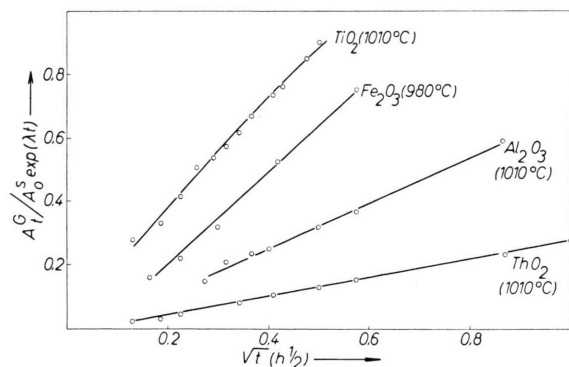


Abb. 3. Durch Diffusion entwichener Bruchteil der im Festkörper vorhandenen Edelgasmenge als Funktion der Zeit.

Zur Berechnung des Gasdiffusionskoeffizienten aus Emanationsversuchen³

Das Emanationsvermögen zerfällt in einen Rückstoßanteil und einen Diffusionsanteil

$$EV = (EV)_R + (EV)_D. \quad (5)$$

$(EV)_R$ ist temperaturunabhängig und wird bei Zimmertemperatur gleich EV gesetzt. Bei $EV < 30\%$ gilt

$$(EV)_R = \frac{3}{4} R/r. \quad (6)$$

Die Rückstoßreichweite R ist für Thoron zu berechnen gemäß

$$R = \frac{83}{\rho} \left(\frac{A}{B} \right) \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \quad (7)$$

wobei A die Massenzahlen der eingehenden Elemente und B ihr relatives Bremsvermögen für α -Strahlen ist. Für $(EV)_D$, hiernach aus (5) zu entnehmen, gilt

$$(EV)_D = \frac{3}{r} \sqrt{\frac{D}{\lambda}}, \quad (8)$$

wobei λ die Zerfallskonstante der Emanation in sec^{-1} ist. Also ist

$$(EV)_D \sim \sqrt{D} \quad \text{und} \quad Q_D = 2 Q_{(EV)_D} \quad (9), (10)$$

(Q : Aktivierungsenergie).

R beträgt für Al_2O_3 : 390 Å; Fe_2O_3 : 290 Å; TiO_2 : 330 Å; ThO_2 : 230 Å und UO_2 : 210 Å.

(Beim Vergleich von Diffusionsmessungen und $(EV)_D$ -Bestimmungen am gleichen Material ergibt sich, daß $(EV)_D$ und $F_{(1 \text{ Minute})}$ zahlenmäßig gleich sind.)

Versuche und Ergebnisse

Diffusion in Al_2O_3

Zur Verwendung gelangte reines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Degussa: a) mit einer mittels der BET-Methode bestimmten spezifischen Oberfläche von $51 \text{ m}^2/\text{g}$, also einem durchschnittlichen Kornradius von 170 Å; b) mit $100 \text{ m}^2/\text{g}$, entsprechend 90 Å Radius.

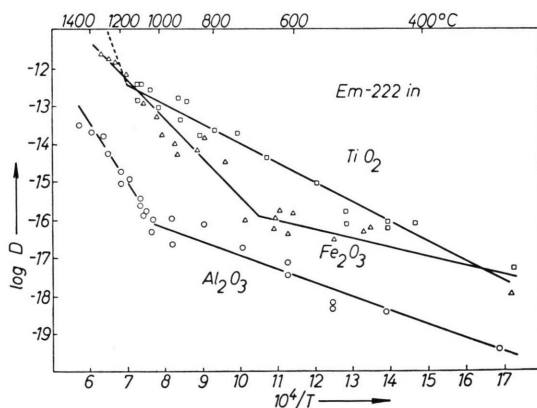


Abb. 4. Diffusion von Rn-222 in Oxyden: Al_2O_3 (Kreise), TiO_2 (Quadrate) und Fe_2O_3 (Dreiecke).

Die Radondiffusion an diesem Material wurde im Temperaturbereich 450–1400 °C in Luft untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 wiedergegeben. Die Kurve zeigt einen Knickpunkt bei etwa 1000 °C in Übereinstimmung mit mittels der Emaniermethode (s. Anm. ^{17, 18}) erhaltenen Befunden. Auch die Aktivierungsenergien unterhalb (ca. 18 kcal Mol⁻¹) und oberhalb des Knickpunktes (ca. 70 kcal Mol⁻¹) stehen in annähernder Übereinstimmung mit (EV)_D-Werten.

Diffusion in TiO₂

Zu den Versuchen wurde TiO₂ pro analysi Merck verwendet, mit einer spezifischen Oberfläche von 8 m²/g. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 4 enthalten. Bei tieferer Temperatur stimmt die Aktivierungsenergie (ca. 22 kcal Mol⁻¹) annähernd mit den aus EV-Messungen von SCHRÖDER ¹⁹ zu berechnenden Werten (ca. 20 kcal Mol⁻¹) überein. Oberhalb von 1150 °C verläuft die Diffusion so schnell, daß weder über die Absolutwerte noch über die Aktivierungsenergie etwas Genaues ausgesagt werden kann.

Diffusion in Fe₂O₃

Es wurde ein pro analysi Präparat der Firma Merck verwendet mit der spezifischen Oberfläche von 2,85 m²/g. Die Werte sind ebenfalls in Abb. 4 wiedergegeben. Bei etwa 660 °C liegt ein Knickpunkt vor in Übereinstimmung mit EV-Untersuchungen von COOK ²⁰. Unterhalb dieser Temperatur beträgt die Aktivierungsenergie 12 kcal Mol⁻¹, oberhalb beträgt sie 45 kcal Mol⁻¹. Die entsprechenden Werte nach der Emaniermethode sind 8,4 bzw. 42,2 kcal; also auch in diesem Fall eine beachtenswerte Übereinstimmung.

Diffusion in ThO₂

Einzelheiten der Versuche sind in einer vorangegangenen Mitteilung ⁹ gegeben, die Werte sind in Abb. 5 wiedergegeben, die Aktivierungsenergie beträgt 51 kcal Mol⁻¹.

Diffusion in UO₂

Zu diesen Versuchen wurde ein schon früher beschriebenes ⁸ reaktorreines Material vom durch-

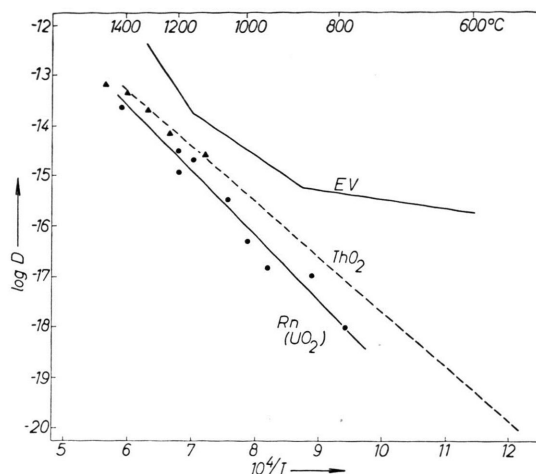


Abb. 5. Diffusion von Em-222 in ThO₂ (gestrichelte Linie) und UO₂ (gefüllte Kreise) sowie Werte berechnet aus EV: obere Gerade ²¹ und Dreiecke ²².

schnittlichen Kornradius $5 \cdot 10^{-6}$ cm und der annähernden Zusammensetzung UO_{2,00} verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 wiedergegeben.

Der Vergleich mit Bestimmungen mittels der Emaniermethode ist an Hand der in der Abb. wiedergegebenen Geraden nach ANDERSON ²¹ möglich. Die dort angegebenen Knickpunkte sind von uns nicht beobachtet worden. Die von uns beobachtete Aktivierungsenergie von etwa 59 kcal Mol⁻¹ liegt zwischen den von ANDERSON für den mittleren und den höchsten Temperaturbereich (40 bzw. 80 kcal Mol⁻¹) angegebenen Werten. Neuere EV-Messungen von CLAYTON ²² stimmen besser mit unseren Gasdiffusionsmessungen überein und sind ebenfalls in Abb. 5 als Dreiecke wiedergegeben.

Zusammenfassende Betrachtung

1. In Tab. 1 sind bisher bekannte Werte für Kationen- und Anionenselbstdiffusion sowie Gasdiffusion in Oxyden vergleichend zusammengestellt.

Mit Ausnahme des Al₂O₃ und einiger Messungen am UO₂ ist keine Übereinstimmung der drei Größen festzustellen, sondern die Aktivierungsenergien für Selbstdiffusion sind durchgehend größer als für Gasdiffusion.

¹⁷ W. SCHRÖDER, Z. Elektrochem. **52**, 133 [1948].

¹⁸ J. N. GREGORY u. S. MOORBATH, Trans. Faraday Soc. **344** (Vol. 47, part 8), 844 [1951].

¹⁹ W. SCHRÖDER, Z. Elektrochem. **52**, 166 [1948].

²⁰ L. COOK, Z. physik. Chem. **42**, 221 [1939].

²¹ J. S. ANDERSON, E. A. HARPER, S. MOORBATH u. L. J. ROBERTS, AERE C/R 886 [1952].

²² J. C. CLAYTON, zitiert in WAPD-T-1155 [1960].

Verbindung	Q_{Kation}	$Q_{\text{Sauerstoff}}$	Q_{Edelgas}	$2 Q_{\text{EVd}}$	Ref.			
Al_2O_3	(180)	57, 152	70	65	23	24	*	18
TiO_2	—	73	22	20	—	25	*	19
Fe_2O_3	112	146	45	42	26	24	*	20
Cr_2O_3	100	—	—	50	27	—	—	18
UO_2	110	30	55 (Rn)	80, 43	28	22	*	21, 22
UO_2	88	65	72, 48 (Xe) 70, 48 (Kr)	—	22	22	22, 8	—
					—	—	29, 30	—

* = vorliegende Arbeit.

Tab. 1. Aktivierungsenergien (in kcal Mol⁻¹) für Diffusion in Oxyden.

2. Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien für Gasdiffusion, ermittelt durch direkte Messung nach Rückstoßindizierung bzw. aus dem Diffusionsanteil des Emaniervermögens nach FLÜGGE und ZIMEN ist befriedigend, wenn auch die Absolutwerte gemäß der ersten Methode meistens tiefer liegen.

3. Die hier beschriebene Methode, durch α -Rückstoß ein Edelgas (ohne nennenswerten Strahlenschaden) in Festkörper einzuführen, ist offenbar geeignet, die übliche Ausgangsbedingung zur Messung

der Diffusion herzustellen. Eine analoge Indizierung mit Radioisotopen von Krypton und Xenon ist zu verwirklichen durch Vermischung der entsprechenden Substanz mit einer Uranverbindung und folgender Neutronenbestrahlung. Neon und Argon können analog durch Rückstoß, etwa durch (n, p)-Reaktionen oder Spallation eingeführt werden.

Wir danken dem Schwedischen Rat für Atomforschung für Unterstützung, Fr. G. Lowzow (Kjeller) für Bestimmungen der spezifischen Oberfläche der Oxydpulver mit der BET-Methode.

²³ R. CHANG, J. Nucl. Mat. **1**, 174 [1959].²⁴ W. D. KINGERY, Vortrag gehalten beim IV. Int. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam 1960.²⁵ R. HAUL, Vortrag gehalten beim IV. Int. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam 1960.²⁶ R. LINDNER, Ark. Kemi **4**, 26 [1952].²⁷ R. LINDNER u. Å. ÅKERSTRÖM, Z. phys. Chem. N.F. **6**, 162 [1956].²⁸ R. LINDNER, HJ. MATZKE u. F. SCHMITZ, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, im Druck.²⁹ A. B. AUSKERN, WAPD-TM-185 [1960].³⁰ R. LINDNER u. HJ. MATZKE, Z. Naturforschg. **14 a**, 1074 [1959].

Zur Chemie bei Kernprozessen

I. Die Szilard-Chalmers Reaktion an Di-benzol-chrom (0)

Von F. BAUMGÄRTNER

Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München

U. ZAHN und J. SEEHOLZER

Anorganisch Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **15 a**, 1086—1090 [1960]; eingegangen am 10. Juli 1960)

In the (n, γ)-reaction in crystalline dibenzene chromium(0) the retention is 11,8%. This value increases to 19,4% if the irradiated sample is sublimated or if it is heated for about 30 minutes to 110 °C. It is shown, that the increase of the retention by annealing is not caused only by a reaction of electrons on the skeleton of dibenzene chromium. Beside this, benzene, added as a solvens, cannot replace the recombination-components of ⁵¹Cr in the post irradiation process. From these facts and from the independence of the annealing effect of the irradiation-dose can be concluded, that the mechanism of the fast annealing is not a recombination of separated fragments, but taken place between reaction-components, which are correlated from the very beginning.

Di-benzol-chrom(0), $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, hat seit seiner Entdeckung¹ aus bindungstheoretischen Gründen besondere Aufmerksamkeit gefunden². Darüber

hinaus bietet es aber, zusammen mit anderen π -Komplexen, auch für radiochemische Untersuchungen auf dem Gebiet der „heißen“ Atome interes-

¹ E. O. FISCHER u. W. HAFNER, Z. Naturforschg. **10 b**, 665 [1955]; Z. anorg. allg. Chem. **286**, 146 [1956].

² Vgl. E. O. FISCHER, H. P. FRITZ, Compounds of Aromatic

Ring Systems and Metals, in: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Vol. **I**, 55—115; Academic Press Inc., New York 1959.