

Zur Diffusion homogen verteilter Edelgase aus Festkörpern

Von HJ. MATZKE und R. LINDNER

Aus dem Kernchemischen Institut der Technischen Hochschule, Göteborg, Schweden
(Z. Naturforschg. 16 a, 845–849 [1961]; eingegangen am 25. April 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Methoden zur Messung der Diffusion von Edelgasen aus Festkörpern und ihre Fehlerquellen werden kritisch betrachtet. Durch neue Versuche wird der Befund bestätigt, daß die Diffusion von Xe-133 in annähernd stöchiometrisch zusammengesetztem UO_2 mit der Aktivierungsenergie von ca. 50 kcal/Mol verläuft.

Die Diffusion der durch Uranspaltung entstehenden Edelgase in Verbindungen des Urans ist neuerdings mehrfach untersucht worden^{1–10}. Hierbei ergaben sich Unterschiede zwischen den in verschiedenen Laboratorien erhaltenen Werten. Daher erschien es uns wünschenswert, die experimentellen Methoden und die Auswertungsverfahren dieser Arbeiten einer näheren Betrachtung zu unterziehen, die im folgenden mitgeteilt sei:

Nach der jeweiligen Fragestellung läßt sich die Literatur auf diesem Gebiet in zwei Gruppen einteilen:

In einer Gruppe von Arbeiten wird versucht, den Diffusionskoeffizienten durch geeignete Wahl eines physikalisch und chemisch streng definierbaren Materials zu messen und aus seiner Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie der Diffusion zu bestimmen. Hierbei ist es wesentlich, daß der Festkörper in Form von Einkristallen eines engen Korngrößenbereiches vorliegt, der sich während des Versuches nicht verändern darf.

Andere Arbeiten wurden begonnen in möglicher Annäherung an kerntechnische Verhältnisse (aus Sintertabletten aufgebaute Brennstoffelemente). Man begnügte sich zunächst mit der Feststellung temperaturabhängiger Diffusionsparameter, gelangte jedoch im Laufe der Untersuchung durch strengere Reproduktion der Korngrößenverhältnisse ebenfalls zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten.

Methode

Im folgenden soll gezeigt werden, wie weit die zeitliche Konstanz des Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Versuchsanordnungen bewahrt bleibt. Hierbei werden zwei verschiedene Verfahren miteinander verglichen:

1. Bei dem „isothermen Versuch“ wird bei konstanter Temperatur nach verschiedenen Zeiten die aus den Kristallen entwichene Gasmenge durch radioaktive Messung festgestellt, und es wird z. B. F (entwischener Bruchteil der Gesamtedelgasmenge) als Funktion von $\sqrt{\pi^2 D t / r^2}$ aufgetragen. In Abb. 1 ist als Kurve A die Lösung der Diffusionsgleichung für homogen indizierte Kugeln des Radius r

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

in dieser Art wiedergegeben¹¹. Die Wahl der Abszisse erlaubt es, Versuche bei verschiedenen Temperaturen (Meßwerte der Diffusion von Xe-133 in UO_2 bei 1000, 1080 und 1200 °C längs Kurve A) in die gleiche Kurve aufzunehmen. Der theoretisch geforderte Verlauf ist also bei diesen Versuchen bis zu Werten von $F \sim 1$ gut erfüllt.

Trägt man dagegen F gegen \sqrt{t} auf, so erhält man für kleine F -Werte näherungsweise¹¹ für jede Versuchstemperatur eine Gerade, (Beispiele u. a. in Arbeiten^{2, 11, 12}) aus deren Anstieg sich D errechnen läßt.

¹ R. LUSTMAN, WAPD-173 [1957].

² A. H. BOOTH u. G. T. RYMER, CRDC-720 [1958].

³ J. A. L. ROBERTSON et al., 2. UN Conf. Genf, pap. 193 [1958].

⁴ J. BELLE, 2. UN Conf. Genf, pap. 2404 [1958].

⁵ R. LINDNER u. HJ. MATZKE, Z. Naturforschg. 14 a, 582 [1959].

⁶ R. LINDNER u. HJ. MATZKE, Z. Naturforschg. 14 a, 1074 [1959].

⁷ J. BELLE, A. B. AUSKERN, W. A. BOSTRÖM u. F. S. SUSKO, WAPD-T-1155 [1960].

⁸ A. B. AUSKERN, WAPD-TM-185 [1960].

⁹ G. LONG, zitiert in W. B. LEWIS, DM-58 [1960].

¹⁰ A. B. AUSKERN, WAPD-TM-225 [1960].

¹¹ R. LINDNER u. HJ. MATZKE, Z. Naturforschg. 15 a, 1082 [1960].

¹² HJ. MATZKE u. R. LINDNER, Z. Naturforschg. 15 a, 947 [1960].



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.

2. Mitunter erscheint es wünschenswert (zwecks Ersparnis von Material und Zeit) die Bestimmung der Diffusion an der gleichen Probe in einer zusammenhängenden Versuchsreihe über einen ganzen Temperaturbereich durchzuführen. („Temperaturstufenversuch“; hierbei wird nach gewissen Zeitabschnitten die Versuchstemperatur jeweils sprunghaft erhöht.) Dieses Verfahren ist an sich zulässig und auswertbar. Dabei wird jedoch mitunter folgendes beobachtet: Während in der Darstellung $F = f(\sqrt{t})$ bei kleinen Werten von F und bei sukzessiver Erhöhung der Versuchstemperatur eine Reihe von Geraden mit zunehmender Steigung aneinander anschließen sollte, scheint die Kurve in jeder Stufe einem Sättigungswert zuzustreben. (Beispiele u. a. in Arbeit⁸). Zur Erklärung dieses Befundes können u. a. die folgenden Möglichkeiten herangezogen werden:

a) Es ist denkbar, daß beim Vorliegen eines nicht weitgehend idealen Kristalles die Diffusion sowohl durch das Gitter wie auch, wahrscheinlich erheblich schneller, längs innerer Grenzflächen verläuft (besonders bei Versuchen an Sinterkörpern).

b) Falls die Korngrößenverteilung der Elementarkristallite sich über einen *breiten* Bereich erstreckt, muß damit gerechnet werden, daß zunächst ein erheblicher Beitrag zur gesamten Gasaktivität aus den *kleinen* Körnern entweicht und dann eine Verlangsamung der Gasabgabe dadurch eintritt, daß die größeren Radien der noch verbleibenden Körner sich geltend machen.

c) Ferner ist mit einer Änderung der Korngrößenverteilung und einer Erhöhung der durchschnittlichen Korngrößen durch Sintervorgänge während eines Versuches zu rechnen, falls nicht durch ausreichende Vorsinterung bei noch höheren Temperaturen die Kristallgröße stabilisiert worden ist.

d) Schließlich kann sich der Einfluß einer geringen Oxydation bemerkbar machen, die die Diffusionsgeschwindigkeit wesentlich beeinflusst⁵. Da UO_2 schon bei niedrigsten Temperaturen Überschußsauerstoff aufnimmt, kann eine geringe Oxydation (z. B. während der Bestrahlung der Probe) auch schon bei Zimmertemperatur eintreten. Beim Stufenversuch in reduzierender Atmosphäre oder bei sehr hohen Temperaturen kann eine schrittweise Reduktion eintreten, ohne als solche erkannt zu werden.

Man hat versucht, die Einflüsse b und c rechnerisch zu behandeln: Aus einer Darstellung der theoretischen Diffusionsfunktion (ähnlich Abb. 1, Kurve A) wird der zu einem bestimmten Wert von F ge-

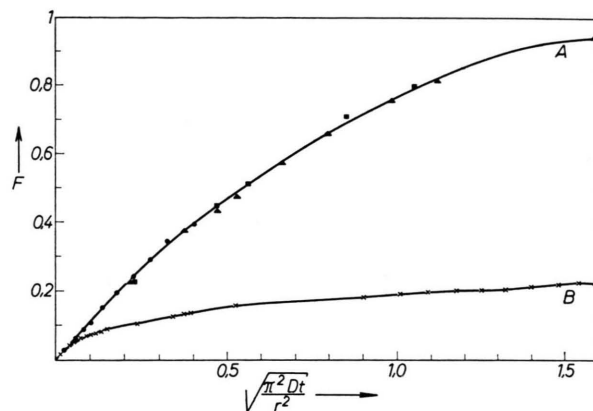


Abb. 1. Kurve A: Exakte Lösung der Diffusionsgleichung sowie Versuchsergebnisse. Diffusion von Xe-133 in UO_2 bei 1000 °C (gefüllte Kreise), bei 1080 °C (Quadrate), bei 1200 °C (Dreiecke). Kurve B: Verhalten des Materials der Geraden b in Abb. 2.

hörende Wert von $D t / r^2$ entnommen. Bei fortschreitender Diffusionszeit müssen diese Werte, aufgetragen gegen die Zeit, bei konstantem D und r^2 eine Gerade ergeben. Wenn dies nicht erfüllt ist, sondern ein mit zunehmender Zeit immer kleiner werdender Anstieg vorliegt, wird dies so gedeutet, daß der Wert von r zunimmt (durch Erschöpfung der kleinsten Körner oder durch Zusammensintern des Versuchsmaterials). Die Neigung, die beim Abschluß einer Versuchsstufe vorliegt, wird zur Ermittlung des zu jenem Zeitpunkt vorliegenden Kornradius benutzt, und dieser Wert wird als für den Beginn der nächsten Versuchsstufe maßgeblich angenommen. Auf diese Art wird durch den ganzen Stufenversuch hindurch verfahren und man erhält eine Reihe zunehmender Kornradien, die zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten benutzt werden. In unseren Versuchen wurde ein Verhältnis des am Ende der Versuchsreihe diffusionsbestimmenden „Emanationsradius“ zum Mittelwert nach einer BET-Bestimmung am ganzen Pulver von maximal 20 : 1 (Material in Kurve B bei Abb. 1), in Anm.⁸ ein Verhältnis von 7 : 1 festgestellt. Hierbei führen geringe Fehler bei einer Aktivitätsbestimmung zu Fehlern bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten *aller* darauffolgenden Stufen.

Noch bedenklicher wird dieses Verfahren, wenn das Erreichen eines scheinbaren Sättigungswertes statt dessen auf die oben unter a und d genannten Einflüsse zurückzuführen ist, da durch die Rechnung ein zu großer effektiver mittlerer Kornradius im Laufe des Stufenversuches eingeführt und damit

(hauptsächlich bei höheren Temperaturen) auch eine zu große Diffusionskonstante berechnet wird, und die Aktivierungsenergie sich auf diese Art ebenfalls zu hoch ergibt.

Da die oben angeschnittene Frage, ob die Aktivierungsenergie der Diffusion der Spaltgase in reinem UO_2 ca. 50 (l. c. ^{2, 3, 4, 5, 6}) oder ca. 70–80 (l. c. ^{7–10}) kcal/Mol beträgt, von praktischer Bedeutung ist, erschien uns eine Variation unserer Untersuchungsmethode zur Kontrolle unserer bisherigen Ergebnisse zweckmäßig. Hierbei veränderten wir gegenüber früheren Versuchsreihen ^{5, 6} folgende Faktoren:

Ergänzende Versuche

1. Das Material

Während bei früheren Versuchen hauptsächlich ein Uranoxyd des A.E.R.E., Harwell, England, verwendet wurde, benutzen wir diesmal ein Uranoxydpulver der AB Atomenergi, Stockholm, mit folgenden wesentlichen Verunreinigungen:

Co, Mn, V, Ni, Cr, Cu, Sn:	< 3 ppm.
P:	< 30 ppm.
Fe:	~ 7 ppm.
Mg, Pb:	< 10 ppm.
Na, Ca:	< 100 ppm.

Nähere Angaben über die Korngrößen sind im Text zu Abb. 2 enthalten. Alle Proben wurden 10–24 h im $(\text{Ar} + \text{H}_2)$ -Strom bei 1200 °C (das „4 μ -Material“ bei 1700 °C) vorerhitzt.

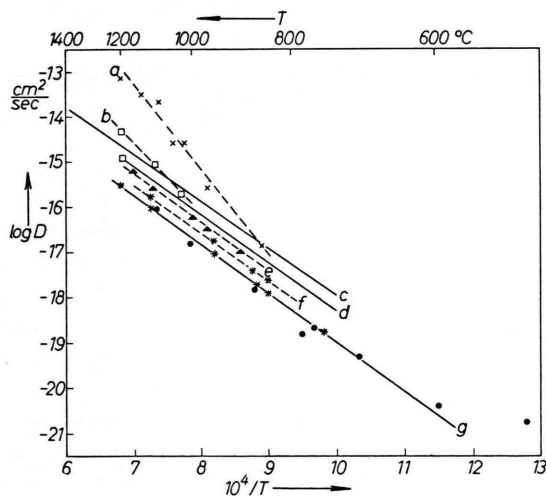


Abb. 2. Diffusion von Xe-133 in UO_2 (Korngrößen: \times ca. 6 μ , \square 0,8 μ , \blacktriangle 4 μ , \bullet 0,13 μ , \ast 0,1 μ).

Das Material wurde durch Sedimentation mit der ANDREASEN-Pipette ¹³ fraktioniert. (Angaben über die primäre Korngrößenverteilung ¹⁴ und elektronenmikroskopische Aufnahmen sowie eine Analyse der „äußeren“ Korngröße eines in Abb. 2 bezeichneten Materials ¹⁵ sind der Literatur zu entnehmen.)

2. Versuchsaufbau

Während bei früheren Versuchen die Messung der radioaktiven Edelgase laufend erfolgte, wurde diesmal das entwichene Xenon an Aktivkohle adsorbiert in einer Reihe von Kühlfallen (Kohlensäureschnee/Alkohol), die nacheinander eine gewisse Zeit in den Kreislauf des Versuchsaufbaus ⁵ geschaltet und dann am γ -Szintillationszähler gemessen wurden. Da auf diese Art praktisch das ganze Gas gemessen werden konnte, waren die Messungen sehr kleiner Diffusionskonstanten ($10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$) möglich.

3. Korngröße

Die bisher hauptsächlich verwendete Bestimmung der Oberfläche mittels der BET-Methode, die naturgemäß nur einen Durchschnittswert der Korngröße ergibt, wurde diesmal ergänzt mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen des zum Versuch verwendeten Uranoxydpulvers. Es zeigte sich, daß ungeachtet des Zusammenballens der Elementarkristallite während des Versuches (und während der elektronenmikroskopischen Aufnahme) die einzelnen Körner noch deutlich zu erkennen waren. Aus Bildern der linearen Vergrößerung 1 : 70 000 wurden etwa 80 bis 130 Körner in ihren mittleren Radien ausgemessen, wonach die Korngrößenverteilung aufgezeichnet werden konnte (vgl. Abb. 3). Der so erhaltene Mittelwert stimmt bei den im folgenden als „ideal“ bezeichneten Pulvern mit dem durch die BET-Methode erhaltenen Mittelwert gut überein. Es zeigt sich, daß die Streuung der Korngröße verhältnismäßig gering ist und daß mit dem oben unter b genannten Einfluß nicht im größeren Maße zu rechnen ist.

Die mit diesen experimentellen Neuerungen erhaltenen Diffusionswerte sind in Abb. 2 wiedergegeben. Dabei bedeuten gestrichelte Geraden Ergebnisse von Temperaturstufenversuchen, ausgezogene Geraden Ergebnisse von isothermen Versuchen. Die Geraden c und d stellen alte Resultate ^{5, 6} für die Diffusion von Xe-133 bzw. Kr-85 dar. Es zeigt sich, daß diese beiden Gase sich in bezug auf die Diffusion in Uranoxyd nicht nennenswert unterscheiden (von ver-

¹³ A. H. M. ANDREASEN u. V. LUNDBERG, Ber. dtsh. Keram. Ges. **11**, 249 [1930].

¹⁴ U. RUNFORS, N. SCHÖNBERG u. R. KIESSLING, 2. UN Conf. Genf, pap. 142 [1958].

¹⁵ R. LINDNER, J. O. LILJENZIN u. H. REINHARDT, Z. Naturforsch. **15a**, 1110 [1960].

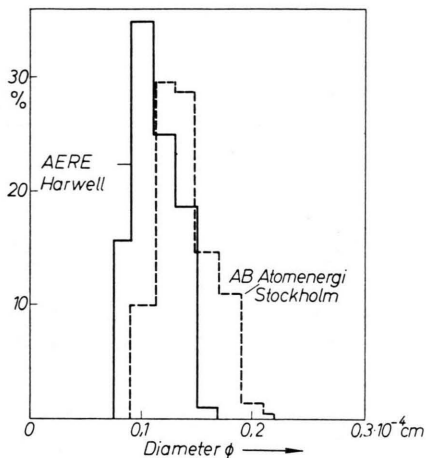


Abb. 3. Korngrößenverteilung von zwei UO_2 -Proben gemäß elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

gleichbarer Größe und Aktivierungsenergie ist auch die Diffusion von J-131 in UO_2 , in Übereinstimmung mit früher mitgeteilten Ergebnissen¹² an ThO_2 . Die einzelnen Meßwerte sind der Übersichtlichkeit halber nicht mit in Abb. 2 eingetragen). Interessant ist die Feststellung, daß „ideales“ Material (Dreiecke und Sterne auf Geraden e und f) in Stufenversuchen die selbe Aktivierungsenergie (ca. 50 kcal/Mol) zeigt wie in isothermen Versuchen (Gerade g), während „nicht ideales“ Material bei Stufenversuchen eine höhere Aktivierungsenergie (Geraden a und b mit 70 bzw. 80 kcal/Mol) als bei – allerdings nur zwei – isothermen Versuchen (mit Quadraten bezeichnetes Material, erster Meßpunkt bei 1080 °C und unterer Wert bei 1200 °C) ergibt.

Zusammenfassende Betrachtung

Wir haben festgestellt, daß bei gewissen Uranoxydpulvern enger Korngrößenverteilung und stabiler Korngröße („ideales“ Material) die Auswertung nach der Stufenmethode mit „isothermen Einschnittversuchen“ übereinstimmende Resultate für die Diffusion von Xe-133 ergibt [siehe Abb. 2, gestrichelte Geraden e und f sowie ausgezogene Gerade g]. Wir haben aber auch festgestellt, daß bei anderen Pulvern („nicht ideales“ Material) dieses Auswertungsverfahren abweichende Ergebnisse gibt (Abb. 2, Geraden a und b). Diese Substanzen zeigen jedoch schon bei ein und derselben Temperatur Abweichungen von

dem theoretisch zu erwartenden Diffusionsverlauf (vgl. Abb. 1, Kurve B, Versuchsdauer 94 h).

Wenn man dennoch mit letzterem Material Stufenversuche durchführt, erhält man, wie erwartet, eine höhere Aktivierungsenergie (70 – 80 kcal/Mol). Dies zeigen auch neue Ergebnisse¹⁶ an U_3O_8 mit $Q = 40$ kcal/Mol gegenüber 20 kcal/Mol bei Einschnittversuchen⁵.

Bei dem Versuch, Diffusionskoeffizienten durch Messungen an größeren Sinterkörpern genau festzustellen, ist zu beachten, daß bei zunehmender Größe der Sinterkörper nur ein sehr kleiner Bruchteil (in einigen Fällen der Literatur $< 10^{-6}$) der gesamten Aktivität zur Messung gelangt. Nach INTHOFF und ZIMEN¹⁷ muß man bei hinreichend großen Körpern [$(R/l \ll 1)$; R : Spaltrückstoßreichweite, l : kleinster Krümmungsradius des Festkörpers, abgesehen von Kanten], in der Anfangsbedingung der Diffusionsgleichung die „Randverarmung“ durch Rückstoß berücksichtigen, wenn die herausdiffundierte Menge kleiner ist als die Edelgasmenge, die durch Rückstoß bei der Bestrahlung den Probekörper verlassen hat. In der angegebenen Arbeit wird auch ein Korrekturfaktor für D abgeleitet, der bei kleinen Edelgasmengen (tiefen Temperaturen) 4 beträgt und bei größeren Mengen (höheren Temperaturen) gegen 1 geht. Diese Effekte treten also bei höherer Temperatur weniger in Erscheinung; beachtet man sie nicht, kann eine zu hohe Aktivierungsenergie vorgetäuscht werden.

Ferner ist bekannt, daß Sinter- UO_2 geschlossene Poren enthält, in denen sich das Gas ansammeln kann⁹, so daß es der Messung entzogen wird. Weiter treten gerade hier störende Effekte, wie Edelgasabgabe aus Poren, Korngrenzen oder von inneren Oberflächen, auf sowie – bei höheren Temperaturen – ein nicht leicht festzustellendes Kristallwachstum, manchmal verbunden mit Porenwanderung⁹.

Schließlich eine Bemerkung zum Sauerstoffgehalt: bei den von uns verwendeten kleinen Korngrößen ist schon innerhalb kurzer Zeiten auch bei Zimmertemperatur mit einer gewissen Sauerstoffaufnahme zu rechnen, wenn die Proben mit Luft in Berührung kommen. Ferner liefert unsere Methode der Sauerstoffbestimmung (Oxydation zu U_3O_8 und genaue Wägung) eine Genauigkeit von etwa 10^{-6} , d. h. zwischen $\text{UO}_{2,000}$ und $\text{UO}_{2,002}$ ist nicht sicher ein Unter-

¹⁶ T. J. KENNETT u. H. G. THODE, *Canad. J. Phys.* **38**, 962 [1960].

¹⁷ W. INTHOFF u. K. E. ZIMEN, *Trans. Chalmers Univ. Techn.* No. 176 [1956].

schied festzustellen. Extrapoliert man jedoch den von uns gefundenen linearen Zusammenhang⁵ zwischen D_0 und dem Sauerstoffüberschuß zu dem hier gefundenen Wert D_0 der Geraden g ($Q = 46,1 \pm 2$ kcal/Mol, $\log D_0 = 8,9 \pm 0,4 \cdot 10^{-9}$), so erhält man eine Zusammensetzung von ca. $\text{UO}_{2,0005}$, was mit unserer Sauerstoffsbestimmungsmethode nicht festzustellen ist. Allerdings kann man den oben erwähnten linearen Zusammenhang nicht bedenkenlos zu $\text{UO}_{2,000}$ extrapolieren. Nähme man z. B. an, daß die Überschußsauerstoffmenge vergleichbar mit der Menge der im Gitter erzeugten Xe-Atome sei, so ergibt eine lineare Extrapolation einen Wert von $\log D_0 = -13$, und solche kleine Diffusionskoeffizienten sind bisher noch nicht festgestellt worden.

Abschließend sollen die für die Spaltgasdiffusion in UO_2 angegebenen Werte noch einmal zusammengestellt werden (vgl. Abb. 4). Hierbei sind die innerhalb der Versuchsfehlergrenzen miteinander übereinstimmenden Versuchsreihen in Form von „Bändern“ zusammengefaßt: die Autoren der einzelnen Versuchsreihen sind dem Abbildungstext und dem Literaturverzeichnis zu entnehmen.

Auf Grund der vorangegangenen Ausführungen können wir uns nicht der Annahme anderer Autoren anschließen, daß die Aktivierungsenergien für die

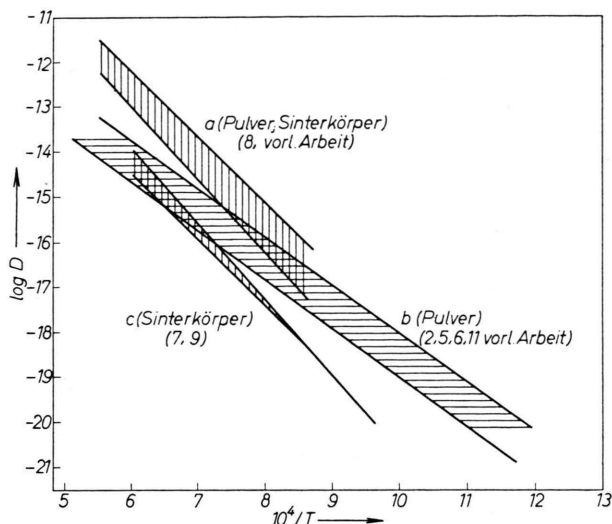


Abb. 4. Spaltgasdiffusion in UO_2 nach bisherigen Arbeiten. Die Ziffern an den Kurven weisen auf die Literaturzitate hin.

Selbstdiffusion von Uran¹⁸ und Sauerstoff sowie die Fremddiffusion der Edelgase von praktisch gleicher Größe seien. Dagegen zeigt die Fremddiffusion der Spaltprodukte¹⁹ Y-91, Zr-95 und Pm-147 sowohl für die Volumen- als auch für die Korngrenzendiffusion vergleichbare Werte der Aktivierungsenergie.

¹⁸ F. SCHMITZ u. R. LINDNER, Z. Naturforsch. **16 a**, [1961], im Druck.

¹⁹ F. SCHMITZ, private Mitteilung.

Austrittswahrscheinlichkeit von Rückstoßkernen bei α , γ -Reaktionen

Von J. BIRSACK und K. E. ZIMEN

Aus dem Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie
(Z. Naturforsch. **16 a**, 849–853 [1961]; eingegangen am 3. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Ausgehend von der schon bekannten Austrittswahrscheinlichkeit eines Rückstoßkerns mit bestimmter Energie und Reichweite aus der Oberflächenschicht eines Festkörpers wird die Austrittswahrscheinlichkeit abgeleitet für solche Fälle, bei denen ein Spektrum von Rückstoßreichweiten vorliegt, wie z. B. bei n,p -Reaktionen mit Reaktor-neutronen. Die allgemeinen Ableitungen werden auf die Spezialfälle $\text{Al}(n,p)\text{Mg}$ und $\text{Al}(n,\alpha)\text{Na}$ angewandt.

1. Austrittswahrscheinlichkeit eines Rückstoßkerns

Bei α -Umwandlungen und bei binuklearen Reaktionen ohne Impulsübertragung erhalten alle Rückstoßkerne die gleiche Energie E_R und damit eine bestimmte Rückstoßreichweite R . Für die Austrittswahrscheinlichkeit eines Rückstoßkerns ε_R gilt

dann nach FLÜGGE und ZIMEN¹:

$$\varepsilon_R = \frac{1}{4} \frac{F}{V} R \quad (\text{für } \varepsilon_R \lesssim 0,4). \quad (1)$$

F : Oberfläche, V : Volumen. Die Beziehung gilt unabhängig von der Form des Festkörpers, solange nur R klein ist gegen die charakteristische Abmes-

¹ S. FLÜGGE u. K. E. ZIMEN, Z. phys. Chem. **42**, 179 [1939].