

ohne Einfluß. Auch die übrigen vom letztgenannten Autor aufgeführten Fehlerquellen dürften bei sorgfältigem Arbeiten nur geringe Bedeutung haben. So ist z. B. in der vorliegenden Untersuchung die Übereinstimmung der mit Cu-Strahlung einerseits und der mit Mo-Strahlung andererseits aufgenommenen Streukurven

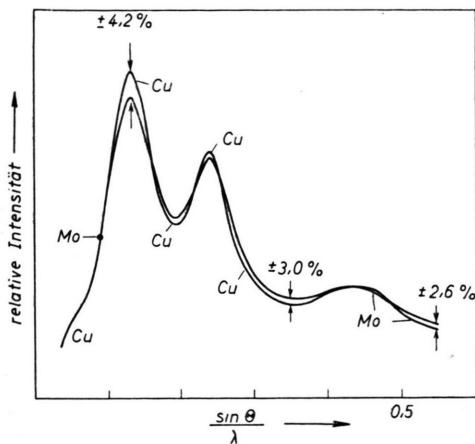


Abb. 3. Die mit Cu-Strahlung und Mo-Strahlung aufgenommenen Streukurven des Glases mit 16 Mol-% (nach Absorptions- und Polarisations-Korrektur).

wesentlich besser als in dem von GRJOTHEIM<sup>3</sup> angeführten Beispiel (siehe Abb. 3).

Die vorliegenden Ergebnisse stimmen mit denen der gleichartigen Untersuchungen von BISCOE und WARREN sowie von GREEN<sup>12</sup> gut überein, so daß eine allzu kritische Einschätzung der Methode nicht am Platze ist. Die Vortäuschung einer Koordinationsänderung durch ein zufälliges Zusammenwirken verschiedener Fehler darf angesichts der drei voneinander unabhängigen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Ein gemeinsamer systematischer Fehler mit einer derartigen Auswirkung (gleichzeitige Vergrößerung der Abstände und der Koordinationszahlen) ist wenig wahrscheinlich. Überdies wäre dann das gleichlautende Ergebnis der von SILVER und BRAY<sup>14</sup> durchgeföhrten magnetischen Kernresonanzmessungen unverständlich. Die zuerst von WARREN beobachtete Koordinationsänderung ist daher als real anzusehen.

Eine ausführliche Darstellung wird in der Zeitschrift „Silikattechnik“ erscheinen.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Institut von Herrn Prof. Dr. MESSERSCHMIDT durchgeföhr, dem wir zu Dank verpflichtet sind. Ferner danken wir Herrn Dr. W. VOGEL, Jena, für die Überlassung der Glasproben und Herrn Dr. H. FIEDLER für wertvolle Anregungen.

<sup>14</sup> A. H. SILVER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **29**, 984 [1958].

## Diffusion von Kr-85 in ThO<sub>2</sub>

Von HANSJOACHIM MATZKE

Kernchemisches Institut der Technischen Hochschule  
Göteborg, Schweden

(Z. Naturforsch. **16 a**, 1255—1257 [1961]; eingeg. am 21. Oktober 1961)

Nachdem in einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> die Diffusion der Spaltprodukte J-131 und Xe-133 sowie des Edelgases Rn-222 in ThO<sub>2</sub> untersucht worden war, sollen im folgenden Ergebnisse von Messungen der Diffusion von Kr-85 besprochen werden.

### Material

Das verwendete Thoriumoxydpulver Matthey „Specpure“ wurde vor den Versuchen zur Stabilisierung der Korngröße während 24 h bei 1400 °C (die höchste Versuchstemperatur betrug 1200 °C) vorerhitzt. Die mittlere Korngröße ergab sich bei (der durch die Versuchsergebnisse bestätigten) Annahme kugelförmiger Kristalle aus der Messung der spezifischen Oberfläche durch Adsorption von Stickstoff nach der BET-Methode (s. Anm.<sup>2</sup>) zu 0,09 μ. Das spektralreine Präparat ent-

hielt als wesentliche Verunreinigungen: Si ~ 3 ppm, Mg und Cu ~ 1 ppm. Alle übrigen Elemente waren spektroskopisch nicht nachweisbar. Die Probe (100 mg) wies nach der Bestrahlung (32 Tage) im Reaktor DIDO eine Aktivität von ca. 2 Curie auf. Nach einer Wartezeit von 17 Monaten waren alle leichtflüchtigen Spaltprodukte zerfallen bis auf Kr-85 (Halbwertszeit 10,3 Jahre). Die Proben (ca. 5 mg) ergaben in 5 cm Abstand eine Strahlenleistung von 0,1 r/h. Die erhaltene Dosis von ca. 10<sup>20</sup> nvt (schnelle Neutronen) führte zu einer dunkelgelben Farbe des Pulvers und diese Verfärbung verschwand selbst bei einer Erhitzung auf 1200 °C während 72 h nicht. Ebenso wie bei den Versuchen<sup>1</sup> mit Xe-133 verlief die Diffusion der Theorie folgend, d. h. der Diffusionskoeffizient war unabhängig von der Versuchszeit (siehe Abb. 2).

### Methodisches

Unter den üblichen Annahmen (homogene Indizierung, Diffusion während Bestrahlung und vor Versuch vernachlässigbar, Gasabgabe vom Festkörper in die Gasphase schnell gegenüber geschwindigkeitsbestimmender Diffusion) ergibt sich als Lösung der Diffusions-

<sup>1</sup> H.J. MATZKE u. R. LINDNER, Z. Naturforsch. **15 a**, 647 [1960], übersetzt als CEA-tr-A 934.

<sup>2</sup> S. BRUNAUER, P. H. EMMET u. E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 [1938].



gleichung für kugelförmige Kristallite<sup>3</sup>:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( -\frac{\pi^2 n^2}{a^2} D t \right)$$

( $F$  = Bruchteil des Edelgases, der entwichen ist,  $a$  = Kornradius,  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $t$  = Versuchszeit). Folgt die Edelgasabgabe dem theoretischen Verlauf, so spricht dies für die Richtigkeit obiger Annahmen.

### Versuchsverlauf

Es wurde der in Abb. 1 wiedergegebene Aufbau benutzt; die Probe befindet sich in einem Quarzrohr, über das ein auf die Versuchstemperatur vorgewärmer Ofen,

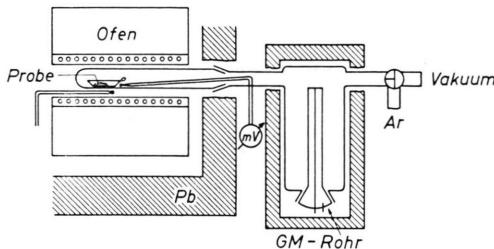


Abb. 1. Apparatur zur Messung der Diffusion von Kr-85.

der auf  $\pm 5^\circ\text{C}$  reguliert wird, geschoben wird. Die Temperatur der Probe wird mit einem gesonderten Pt/Pt-Rh-Thermoelement auf  $\pm 1^\circ\text{C}$  genau abgelesen. Das entweichende Krypton diffundiert in die mit 5 cm dicken Bleiwänden abgeschirmte Meßkammer (Nulleffekt 12 Ipm), wo es mit einem in die Meßkammer eingeschliffenen GM-Rohr gemessen wird. An das Zählgerät angeschlossen ist ein Counting-Rate-Meter mit schreibendem Milliampermeter. Während der Versuche wurde ein Druck von ca. 200 Torr Ar in der Apparatur eingestellt. Die gemessenen Gesamtaktivitäten ( $F=1$ ) betrugen etwa 3 – 6000 Ipm.

### Ergebnisse

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, verlief die Diffusion von  $F=0$  bis  $F \rightarrow 1$  praktisch der Theorie entsprechend, was auf eine einheitliche und stabile Korngroße hinweist und eine befriedigende Genauigkeit in der Ermittlung der Diffusionskoeffizienten gestattet. Außer bei kleinen  $F$ -Werten stimmt der experimentelle Verlauf der Counting-Rate-Meter-Kurven gut mit dem in Abb. 2 gestrichelt eingezeichneten theoretischen Verlauf überein. Die Kurven wurden bis  $F \rightarrow 1$  verfolgt, in Abb. 2 ist jedoch der letzte Teil mit sehr langsamem Diffusion weggelassen. Die Rate-Meter-Kurve stimmte hier sehr gut mit dem theoretischen Verlauf überein. Die Abweichung bei kleineren  $F$ -Werten wurde auch bei Versuchen mit  $\text{UO}_2$  festgestellt und kann durch ungenaue Festlegung des Zeitpunktes  $t=0$  auf Grund der erst inner-

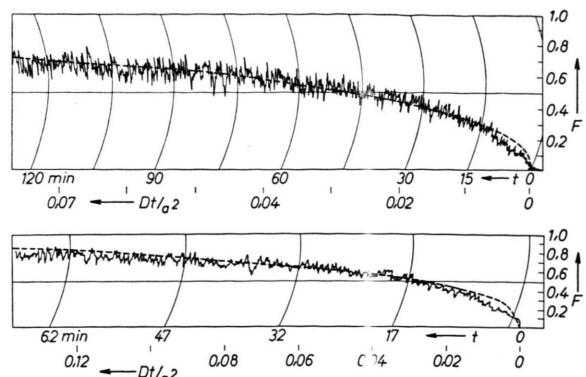


Abb. 2. Versuche bei 1015 und 1195 °C: Counting-Rate-Meter-Kurven mit theoretischem Verlauf.

halb einiger Minuten völlig erreichten Versuchstemperatur erklärt werden.

Trägt man die zu den jeweiligen gemessenen  $F$ -Werten gehörenden Werte von  $D t / a^2$  (abzulesen etwa aus Abb. 2 oder aus Anm.<sup>4</sup>) gegen die Versuchszeit  $t$  auf, so erhält man Geraden über den ganzen Meßbereich, aus deren Anstieg sich der Diffusionskoeffizient  $D$  ergibt. Verwendet man dagegen Näherungslösungen<sup>4</sup> der Diffusionsgleichung, so erhält man nur für gewisse Bereiche einen geradlinigen Verlauf. Auf diese Art wurden die Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen mit 20 – 30 Meßpunkten über Versuchszeiten von 1 h bis 3 d ermittelt. Die Temperaturfunktion der Diffusion gemäß

$$D = D_0 \exp(-Q/R T)$$

( $D$  = Diffusionskoeffizient in  $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ,  $Q$  = Aktivierungsenergie in kcal/Mol,  $R$  = Gaskonstante in  $\text{cal}/^\circ\text{K}$  Mol,  $T$  = absolute Temperatur in  $^\circ\text{K}$ ) ist in Abb. 3 im Temperaturbereich 600 – 1200 °C wiedergegeben. Daraus ergeben sich:

$$\log D_0 = 9,6 \pm 0,2 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$\text{und} \quad Q = 32,3 \pm 0,8 \text{ kcal Mol}^{-1}.$$

Die wahrscheinlichen Fehler wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate errechnet. Abb. 3 enthält zum Vergleich außerdem frühere Ergebnisse<sup>1</sup> der Diffusion von Xe-133, J-131 und Rn-222. Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt, die die bisherigen Resultate der Diffusionsmessungen von Kr-85 und Xe-133 an einem System enthält.

Offensichtlich unterscheiden sich die Aktivierungsenergien für die in der Größe recht ähnlichen Edelgase Kr und Xe in allen Fällen nicht wesentlich. Es erscheint unwahrscheinlich, daß die Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten für Kr kleiner sind als diejenigen für Xe. Da für die Diffusionsversuche am Thoriumoxyd für Messungen mit Xe-133 und Kr-85 die gleiche Probe verwendet wurde, können die hohen Werte für Xe-133

<sup>3</sup> Z. B.: H. DÜNWALD u. C. WAGNER, Z. phys. Chem. (B) **24**, 53 [1934].

<sup>4</sup> R. LINDNER u. H. MATZKE, Z. Naturforsch. **15a**, 1082 [1960].

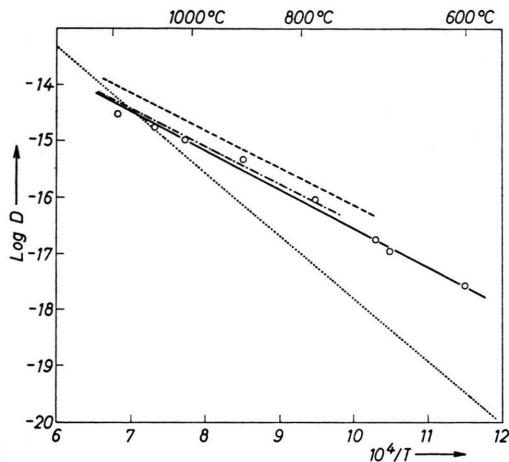


Abb. 3. Temperaturfunktion der Diffusion von Kr-85 in ThO<sub>2</sub> (gestrichelt: Xe-133, strichpunktiert: J-131, punktiert: Rn-222).

vielleicht durch einen Fehler in der Bestimmung der Gesamtaktivität ( $F=1$ ) an Xe-133 erklärt werden, der durch die sehr hohe Aktivität der Probe bedingt sein

- <sup>5</sup> R. LINDNER u. H.J. MATZKE, Z. Naturforschg. **14 a**, 1074 [1959].
- <sup>6</sup> R. LINDNER u. H.J. MATZKE, Z. Naturforschg. **14 a**, 582 [1959], übersetzt als AERE-Trans 845 und CEA-tr-A 856.
- <sup>7</sup> J. BELLE, A. B. AUSKERN, W. A. BOSTROM u. F. S. SUSKO, WAPD-T-1155 [1960].

System	Kr-85	Xe-133	Literaturhinweis
ThO <sub>2</sub>	32	30	vorl. Arbeit, <sup>1</sup>
UO <sub>2</sub> a)	47	49	5, 6
	66; 74	72	7, 7
UO <sub>2.12</sub>	48	48	5, 6
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	17	20	5, 6
Ag exp.	34	37	8, 9
Ag theor.	35	36	10, 10

Tab. 1. Aktivierungsenergien (kcal/Mol) der Diffusion von Kr-85 und Xe-133.

a) Für die Diffusion in UO<sub>2</sub> wurden von verschiedenen Autoren praktisch gleiche Aktivierungsenergien für die Diffusion von Kr-85 und Xe-133 gefunden. Eine Zusammenstellung der bisherigen Meßergebnisse findet sich in Ann.<sup>11</sup>. Die großen Unterschiede zwischen den Ergebnissen verschiedener Forschungsgruppen erklären sich wohl durch verschiedene Versuchsmaterial und den markanten Einfluß des Sauerstoffgehalts des verwendeten Oxyds; Oxyde mit Sauerstoffüberschuß weisen geringere, Oxyde mit Sauerstoffunterschuß höhere Aktivierungsenergien auf.

könnte. Die relativ geringe Gesamtkonzentration an Kr-85 konnte jedoch genau gemessen werden.

Prof. Dr. R. LINDNER danke ich für wertvolle Anregungen und Förderungen, dem Schwedischen Rat für Atomforschung für Unterstützung. Der Gastaufenthalt am hiesigen Institut wurde durch Mittel des Bundesministerium für Atomkernenergie, Bad Godesberg, ermöglicht.

<sup>8</sup> J. M. TOBIN, Acta Metall. **5**, 398 [1957].

<sup>9</sup> J. M. TOBIN, Acta Metall. **7**, 701 [1959].

<sup>10</sup> J. M. TOBIN, Acta Metall. **8**, 781 [1960].

<sup>11</sup> H.J. MATZKE u. R. LINDNER, Z. Naturforschg. **16 a**, 845 [1961].

### Mittlere Geschwindigkeit der bei der Kathodenerstreuung von Metallen ausgesandten Partikel

Von KONRAD KOPITZKI und HANS-ERHART STIER

Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn (Z. Naturforschg. **16 a**, 1257—1259 [1961]; eingeg. am 24. Oktober 1961)

Zur theoretischen Klärung der Kathodenerstreuung ist es von Interesse, experimentelle Ergebnisse über die Geschwindigkeit des zerstäubten Materials zu besitzen. Wir haben für eine Reihe von Metallen, die mit Edelgasionen einer Energie von 35 keV beschossen wurden, die mittlere Geschwindigkeit der dabei emittierten Metallatome gemessen. Das verwendete Meßverfahren<sup>1</sup> soll an Hand von Abb. 1 erläutert werden.

Ein Strahl monoenergetischer Edelgasionen trifft im Hochvakuum auf eine Kathode K aus dem zu untersuchenden Metall, deren Oberflächenschicht bei dem Auftreffen der Ionen zerstäubt wird. Hierbei werden Metallatome in alle Richtungen des oberen Halbraumes

ausgesandt. Ein Teil von ihnen trifft auf ein Aluminiumplättchen W, das die eine Waagschale einer empfindlichen Mikrowaage ist. Dadurch wird auf diese Waagschale eine Kraft

$$K_I = \dot{M} \bar{v}_n$$

ausgeübt, wenn  $\dot{M}$  die pro Zeiteinheit auftreffende Masse und  $\bar{v}_n$  die Komponente der mittleren Geschwindigkeit der auftreffenden Partikel senkrecht zur Oberfläche der Waagschale W ist. Die Waagschale wird also zunächst beim Einsetzen der Kathodenerstreuung nach oben ausgelenkt. Durch die auftreffenden Metallatome, die an der Waagschale haften bleiben, wird aber gleichzeitig das Aluminium-Plättchen allmählich schwerer. Diese Vergrößerung seines Gewichtes treibt das Plättchen mit der Kraft

$$K_G = \dot{M} g t$$

nach unten, die der Zeit  $t$  proportional ist. In dem Zeitpunkt  $t_0$ , in dem das langsam wieder nach unten sinkende Plättchen seine Ausgangsstellung von neuem erreicht, kompensiert das Gewicht der auf die Waagschale aufgestäubten Masse gerade die Kraft, die auf Grund des Impulses der ankommenen Partikel die

<sup>1</sup> G. K. WEHNER, Phys. Rev. **114**, 1270 [1959].