

Diffusion von Uran-233 in Urandioxyd

Von ROLAND LINDNER und FRANZ SCHMITZ

Aus dem Kernchemischen Institut der Technischen Hochschule Göteborg
(Z. Naturforsch. 16 a, 1373—1378 [1961]; eingegangen am 7. Dezember 1961)

Die Selbstdiffusion von Uran in UO_2 -Sinterkörpern wurde mit Hilfe der α -Strahlungsabsorption sowie durch direkte Messung der (durch Diffusion sich einstellenden) Konzentrationsverteilung von U-233 bestimmt. Für Wasserstoffatmosphäre und im Temperaturbereich $1300\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$ gilt: $D=0,23 \exp(-104,6 \text{ kcal}/R T) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Orientierende Versuche in Argonatmosphäre zwischen 900 und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ergaben eine Aktivierungsenergie von nur 52 kcal/Mol .

Wegen der zunehmenden Verwendung von UO_2 als Kernbrennstoff ist in neuerer Zeit die atomare Beweglichkeit in und auf dem Kristallgitter dieses Oxydes eingehend untersucht worden. Während die Selbstdiffusion von Sauerstoff¹ und die Diffusion einiger Spaltprodukte² gut bekannt sind, erschien es wünschenswert, vorläufige Werte³ für die Selbstdiffusion von Uran einer Überprüfung zu unterziehen, besonders im Hinblick auf den etwaigen Zusammenhang mit mechanischen Eigenschaften (Sinterung, plastische Deformation) von Uranoxyd bei höheren Temperaturen⁴ sowie dem Oxydationsverhalten von Uranmetall und tieferen Uranoxyden.

Methoden

Bei der Wahl des Leitisotopes eröffnen sich verschiedene Möglichkeiten:

Das Isotop U-235 (Halbwertszeit: $7,1 \cdot 10^8 \text{ a}$) unterscheidet sich in der spezifischen Aktivität vom Hauptisotop U-238 (HWZ: $4,5 \cdot 10^9 \text{ a}$) nur wenig und ist deshalb als radioaktives Leitisotop ungeeignet. Seine Konzentrationsverteilung nach erfolgter Diffusion (s. u.) muß entweder massenspektrometrisch oder durch Messung der — nach Neutronenbestrahlung durch Spaltung entstehenden — summarischen Aktivität bestimmt werden (evtl. durch Autoradiographie entsprechender Fraktionen während oder nach der Bestrahlung).

Eine Lokalisierung von durch Diffusion geringfügig verschobenen U-235-Atomen durch Messung der veränderten Spaltrückstoßausbeute wäre denkbar, ist aber noch nicht versucht worden.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von U-233 (HWZ: $1,6 \cdot 10^5 \text{ a}$) und U-234 (HWZ: $2,5 \cdot 10^5 \text{ a}$), die eine um mehr als den Faktor 10^4 höhere spezifische Radioaktivität als U-238 aufweisen. U-234 wird durch Isotopentrennprozesse zusammen mit U-235 angereichert; U-233, durch Kernprozesse aus Th-232 entstehend, ist käuflich zu erhalten.

Als Diffusionsrand- und Anfangsbedingung wird die auf einer Fläche des Probekörpers aufgebrachte sehr dünne radioaktive Schicht gewählt. Der Diffusionskoeffizient wird mittels Messung der durch Diffusion eingetretenen Konzentrationsverteilung bestimmt. Bei großen Diffusionskoeffizienten (10^{-9} bis $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$) kann die Verteilung durch direkte Autoradiographie eines Schnittes in der Diffusionsrichtung ermittelt werden⁵. Durch Schnitte normal zur Ausbreitungsrichtung werden i. allg. noch Diffusionskoeffizienten der Größenordnung $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ erfaßt.

Bei UO_2 wurden jedoch bis hinauf zu $1600\text{ }^\circ\text{C}$ sehr kleine Diffusionskonstanten erwartet. Daher erschien uns die sehr empfindliche, seinerzeit von HEVESY und SEITH⁶ eingeführte Bestimmung mittels der im Laufe der Diffusion im festen Körper eintretenden Absorption der vom Leitisotop ausgesandten α -Strahlung geeignet.

Zur Messung der α -Radioaktivität diente in einigen orientierenden Versuchen ein Goldblattelektroskop; überwiegend benutzt wurde jedoch die α -Szintillationsmessung mit einer $0,1 \text{ mm}$ starken CsJ(Tl-aktiviert)-Platte und Dumont 6292 Photovervielfacher mit handelsüblichem Szintillationszähler.

Alle Radioaktivitätsmessungen wurden unter Kontrolle des Wirkungsgrades der Meßanordnung

¹ S. ARONSON u. J. BELLE, J. Chem. Phys. **29**, 151 [1958].

² R. LINDNER u. H.J. MATZKE, Z. Naturforsch. **14 a**, 1074 [1959].

³ J. BELLE u. B. LUSTMAN, WAPD-184 [1957].

⁴ R. SCOTT, A. R. HALL u. J. WILLIAMS, J. Nucl. Mat. **1**, 39 [1959].

⁵ A. A. BOCHVAR, V. S. KUZNETSOVA u. V. S. SERGEEV, 2. UN-Conf., Geneva 1958, paper 631.

⁶ G. DE HEVESY u. W. SEITH, Z. Phys. **56**, 790 [1929].



(durch laufende Messung eines Standardpräparates) durchgeführt. Der Strahlungsuntergrund einer Uranoxytablette von 10 mm Durchmesser und 2 mm Dicke betrug etwa 350 ipm. Der „Null-Effekt“ des Detektors lag bei 2–3 ipm. Bei jeder Messung wurden mindestens $2 \cdot 10^4$ Impulse gezählt.

Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus Messungen mittels der α -Absorptionsmethode

Hierzu muß die Absorption der α -Strahlung von U-233 (in UO_2) genau bekannt sein. Wegen ihrer geringen Reichweite konnte keine Absorptionskurve durch Auflegen von Folien (zu erwägen wäre das wiederholte Aufdampfen von UO_2 -Schichten) gemessen werden, sondern die Lage einer mit U-233 bedampften UO_2 -Sintertablette wurde durch Unterlegen von Metallscheiben bekannter Dicke gegen den Strahlungsdetektor stufenweise verschoben, dadurch die Dicke der absorbierenden Luftschicht sukzessiv verringert (Abb. 1 a) und die Meßwerte als Funktion des Abstandes aufgetragen (Abb. 1 b).

Analog dem Vorgang bei HEVESY und SEITH⁶ (Berechnung von FÜRTH⁷) ist die Verminderung der gemessenen Radioaktivität, gültig für die jeweilige Meßanordnung, in die Diffusionsgleichung einzuführen. Dies kann bei Elektroskopmessungen geschehen durch Berücksichtigung der BRAGGSchen Integral-Ionisationskurve (am einfachsten nach graphischer Integration); bei annähernd linearen „Absorptionskurven“ kann ein einfacher Ausdruck die graphische Integration ersetzen⁸.

In der vorliegenden Arbeit (Szintillationszählung) wurde die Absorptionskurve $\varphi(x)$ (Abb. 1 b) durch Geradenstücke approximiert gemäß

$$\varphi(x) = \varphi_1(x) + \varphi_2(x),$$

wobei, wie aus der Absorptionskurve ersichtlich, φ_1 und φ_2 Null sind mit Ausnahme:

$$\varphi_1(x) = -\frac{x}{R_1} + 1 \quad \text{für } 0 \leq x \leq R_0,$$

$$\varphi_2(x) = -\frac{\alpha}{R_2} x + \alpha \quad \text{für } R_0 < x \leq R_2.$$

Für die relative Konzentration C/C_0 gilt unter den erwähnten Bedingungen

$$C/C_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right).$$

Bei der Messung der austretenden Strahlung muß $\varphi(x)$ berücksichtigt und über den Diffusionsraum integriert werden; damit ergibt sich für die an der Oberfläche gemessene Radioaktivität als Bruchteil der Ausgangsaktivität:

$$A/A_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \varphi(x) dx.$$

Hierbei setzen wir die oben beschriebene approximierte Absorptionsfunktion ein:

$$A/A_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \left\{ \int_0^{R_0} \left(1 - \frac{x}{R_1}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) dx + \alpha \int_{R_0}^{R_2} \left(1 - \frac{x}{R_2}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) dx \right\}.$$

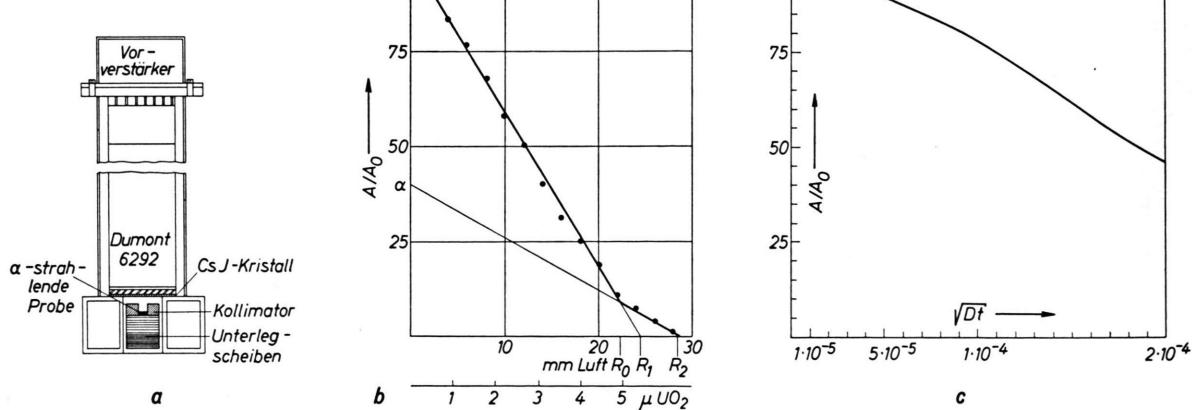


Abb. 1. a) Messung der α -Strahlung von U-233-Schichten mittels Szintillationszähler. b) Gemessene Aktivität als Funktion des Abstandes (in Luft und UO_2). c) Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D bei bekannter Diffusionszeit t aus Messung von Radioaktivitätsänderungen (A/A_0) in vorliegender Meßanordnung.

⁷ R. FÜRTH, Handb. d. Physikal. u. Techn. Mechanik, Bd. 7, 635 ff. [1928].

⁸ R. LINDNER, Acta Chem. Scand. 5, 735 [1950].

Die Auflösung der Integrale ergibt:

$$\begin{aligned} A/A_0 = & (1 - \alpha) \operatorname{erf} \frac{R_0}{2\sqrt{D}t} + \alpha \cdot \operatorname{erf} \frac{R_2}{2\sqrt{D}t} \\ & - \frac{2\sqrt{D}t}{R_1\sqrt{\pi}} \left(1 - \exp \left(-\frac{R_0^2}{4Dt} \right) \right) \\ & - \frac{2\alpha\sqrt{D}t}{R_2\sqrt{\pi}} \left(\exp \left(-\frac{R_0^2}{4Dt} \right) - \exp \left(-\frac{R_2^2}{4Dt} \right) \right). \end{aligned}$$

Diese Funktion wird graphisch als $A/A_0 = f(\sqrt{D}t)$ aufgetragen (vgl. Abb. 1 c) und zur Auswertung der Versuche benutzt.

Bei $Dt > 10^{-10} \text{ cm}^2$ waren Kontrollen der α -Absorptionsversuche durch direkte Messung des Konzentrationsgradienten möglich, wozu ein einfacher Apparat (vgl. Abb. 2) benutzt wurde, der es erlaubt, gleichmäßig und reproduzierbar Schichten bis hinab zu $0,3 \pm 0,04 \mu$ vom Probekörper abzuheben:

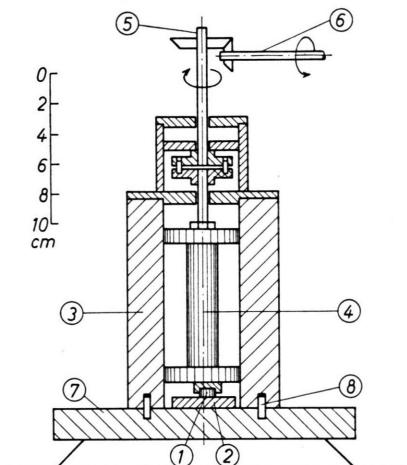


Abb. 2. Vorrichtung zum planparallelen Abschleifen dünner Schichten von Sintertabletten.

Das Wesentliche des Apparates ist die Möglichkeit, den Probekörper (1) auf der Schleifunterlage (2) mit Hilfe des im Gehäuse (3) eingepaßten Kolbens (4) von vorgegebenem Gewicht (hier 500 g) reproduzierbar (mittels Norton Abrasive Emery Polishing Paper O) abzuschleifen durch eine bestimmte Anzahl von Kolbenumdrehungen mit Hilfe der Kurbelwellen (5 und 6). Gehäuse und Kolben können mit Hilfe einer Hebeleinstange (nicht wiedergegeben) von der Grundplatte (7) abgehoben werden (zum Auswechseln von Schleifpapier oder -probe) und werden danach mit Hilfe von Führungsstiften (8) wieder in die ursprüngliche Lage gebracht.

Die Auswertung eines derartigen Versuches gründet sich auf die oben genannte Beziehung

$$C = (C_0/\sqrt{\pi D t}) \cdot \exp(-x^2/4Dt),$$

wobei im einzelnen folgende Möglichkeiten zur Wahl stehen:

1. Auftragung der spezifischen Aktivität der *einzelnen Fraktionen* als $\log C = f(x^2)$, was beim Vorliegen eines konstanten Diffusionskoeffizienten eine Gerade von der Neigung $-1/(2,303 \cdot 4Dt)$ ergibt.

2. Auftragung der im Probekörper *verbleibenden Restaktivität* gemäß $A/A_0 = 1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$. Die entsprechenden Werte können durch Summierung der Fraktionsaktivität nach vollständiger Abschleifung (was letzten Endes der Auswertung nach 1. entspricht) oder durch direkte Messung des Probekörpers vor den jeweiligen Abschleifungen erhalten werden. Im letzteren Fall geht die Selbstabsorption der jeweiligen Strahlung im Probekörper ein, weshalb diese Art der Auswertung nur bei Messung von γ -Strahlung oder β -Strahlung mit konstantem Absorptionskoeffizient und geringen Aktivitäten in Betracht zu ziehen ist. Hierbei wird der Nachteil von Verlusten abgeschliffenen Pulvers umgangen.

Es ist zu erwarten, daß sowohl bei der α -Absorptionsmethode („*surface decrease method*“) wie bei der direkten Messung des Konzentrationsgradienten die Wirkung von gleichzeitig verlaufender Diffusion in und zwischen den Kristallen eines Sinterkörpers sich bemerkbar macht. In erster Linie erscheint die Kenntnis des ersten Beitrages, der Gitterdiffusion („*volume diffusion*“ oder „*bulk diffusion*“) wünschenswert, da die entsprechende Diffusionskonstante nur von der Temperatur abhängig ist und somit, wie auch ihre Aktivierungsenergie, zu den den reinen Stoff charakterisierenden Größen gehört. Der zweite Beitrag wie auch seine Aufteilung auf Oberflächendiffusion und die – überwiegende – Korngrenzendiffusion sind schwerer zu reproduzieren.

Im allgemeinen wird die summarische Aufteilung des gesamten Transportes auf Gitter- und Korngrenzendiffusion vorgenommen. Die Ermittlung der zugehörigen Diffusionskonstanten D und D' aus Versuchen bei verschiedenen Temperaturen ist anzustreben.

Hierzu eröffnen sich folgende Möglichkeiten:

1. Die $\ln C = f(x^2)$ -Kurve ist gekrümmt und läßt sich approximativ in zwei Geraden zerlegen, von denen diejenige größerer Neigung D , die geringerer Neigung D' zugeordnet wird⁸. Diese grobe Annahme ist jedoch nicht im Einklang mit neueren Analysen des Verlaufes.

2. FISHER⁹ leitet ab, daß bei vorherrschender Korngrenzendiffusion in der Darstellung $\ln C = f(x)$ sich eine

⁸ J. C. FISHER, J. Appl. Phys. 22, 74 [1951].

Gerade ergeben sollte mit der Neigung:

$$- (\sqrt{2} D/D' \delta) (\pi D t)^{-1/4}.$$

Hieraus kann zunächst nur das Verhältnis D/D' entnommen werden, wenn eine Annahme über den effektiven Durchmesser δ der Korngrenzen gemacht wird; zur Ermittlung des Absolutwertes von D' ist eine unabhängige Bestimmung von D notwendig.

3. LeCLAIRE¹⁰ erweitert FISHERS Theorie und ermittelt das Verhältnis D/D' aus dem Winkel, mit dem Linien gleicher Konzentration (gefunden durch Ätzen bei Fremddiffusion bzw. Autoradiographie bei Selbstdiffusion) in die Korngrenzen einmünden; ein Verfahren, das nur für große Werte von $D t$ in Betracht kommt.

4. Absolutwerte für D und D' können bei vernachlässigbarer Strahlungsabsorption oder der Verwendung der Absorption von β -Strahlen mit annähernd konstanten Absorptionskoeffizienten μ erhalten werden nach dem Verfahren von GRUZIN¹¹. In letzterem Fall gilt für die auf der Oberfläche der Probe als Funktion der abgetragenen Schicht x gemessene Aktivität A :

$$\mu A - (\partial A / \partial x) = \text{const } C(x).$$

Für $C(x)$ gilt, wie oben erwähnt:

$$C(x) = (C_0 / \sqrt{\pi D t}) \exp(-x^2 / 4 D t)$$

[Gitterdiffusion]

bzw. $C(x) = \text{const} [1 - \text{erf}(x/2 \sqrt{D' t})]$

[Korngrenzendiffusion].

Überdies variiert $\log [\mu A - (\partial A / \partial x)]$ linear mit x^2 im ersten, linear mit x im zweiten Fall, woraus das Vorrherrschen von Gitter- bzw. Korngrenzendiffusion festgestellt werden kann¹².

Das Verhältnis D/D' ist bei verschiedenen Aktivierungsenergien (s. u.) temperaturabhängig; auf die Volumeneinheit der Korngrenzen berechnet, ist D' infolge der hohen Fehlstellenkonzentration erheblich höher und erreicht bei Metallen (Ag: Cu-Ni) kurz unterhalb des Schmelzpunktes den Wert $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, vergleichbar mit Werten in Flüssigkeiten. D/D' liegt dann in der Größenordnung 10^{-6} ; da aber die „Dicke“ der Korngrenze i. allg. nur zu $\delta \sim 10^{-7} \text{ cm}$ angenommen wird, ist bei gut kristallisierten Körpern der für den Anteil am Gesamttransport entscheidende Faktor $(D' \delta / D) < 1$.

Allgemein wird eine geringere Aktivierungsenergie Q für D' als für D angenommen, sowohl bei Fremddiffusion wie bei Selbstdiffusion. Dieses ist besonders bei

¹⁰ A. D. LECLAIRE, Phil. Mag. **42**, 468 [1951].

¹¹ P. L. GRUZIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **86**, 289 [1952].

¹² P. LACOMBE, P. GUIRALDENQ u. C. LEYMONIE, Radioisotope Conference Copenhagen 1960, RICC/89.

¹³ D. A. BLACKBURN u. A. F. BROWN, Radioisotope Conference Copenhagen 1960, RICC/46.

Metallen festgestellt worden.

$$\text{Ag in Cu: } \frac{Q_{D'}}{Q_D} = \frac{31,7 \text{ kcal Mol}^{-1}}{47,3 \text{ kcal Mol}^{-1}} = 0,67^{13};$$

$$\text{Zn in Cu: } 24,5/34,0 = 0,72^{14};$$

$$\text{Ag in Ag: } 21,5/45 = 0,48^{15};$$

$$\text{Fe in } \gamma\text{-Fe: } 40/60 = 0,67^{12};$$

$$\text{Fe in } \gamma\text{-Fe: } 40/74 = 0,54^{16}.$$

Es existieren jedoch auch Beobachtungen, die für geringere Unterschiede zwischen $Q_{D'}$ und Q_D sprechen. Wenn man in jedem Fall Versetzungen als hauptsächliche Quellen der Leerstellen annimmt, gilt nicht mehr die Annahme, daß $Q_{D'}$ die Aktivierungsenergie der Fehlstellenwanderung, Q_D dagegen diese und die der Fehlstellenbildung umfasste.

Die quantitative Abschätzung¹⁰ unter Verwendung wahrscheinlicher Werte für die Anzahl von Versetzungen pro cm Korngrenze (10^6 – 10^7) und pro cm^2 Kristallfläche (10^8) zeigt, daß das experimentell festgestellte Verhältnis $D' \delta / D$ nur geringe Unterschiede zwischen den Aktivierungsenergien der beiden Transportprozesse zuläßt.

Die Annahme steht in Übereinstimmung mit den an Oxydsinterkörpern^{8, 17} gemachten Beobachtungen, daß sich die Temperaturfunktionen der beiden Transportarten nicht nennenswert voneinander unterscheiden. Dies würde bedeuten, daß häufige Einwände gegen die Zweckmäßigkeit von Messungen an Sinterkörpern zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Gitterselbstdiffusion nicht stichhaltig wären.

Versuche

Als Material wurden Sintertabletten von reaktorreinem UO_2 („Aktiebolag Atomenergi“, Stockholm) von der Dichte $10,66 \text{ g/cm}^3$, 10 mm Durchmesser und 2 mm Höhe verwendet, die durch Sintern in H_2 -Atmosphäre bei 1700°C hergestellt worden waren. Gemäß den Ätzfiguren der Sinterkörper beträgt die häufigste Kristallitengröße etwa 50μ . Die Zusammensetzung wird zu $\text{UO}_{2,00}$ angegeben. (Vor dem Diffusionsversuch wurden die Tabletten plangeschliffen und in strömendem H_2 bei 1100°C vorerhitzt.)

Das Leitisotop U-233 wurde von AERE-Harwell als schwach salpetersaure Lösung der Konzentration 3 mg/ml bezogen.

Von dieser Lösung wurden $5 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$ auf einer Wolframfolie von 20μ Dicke, 10 mm Breite und

¹⁴ R. FLANAGAN u. R. SMOLUCHOWSKI, J. Appl. Phys. **23**, 785 [1952].

¹⁵ R. E. HOFMAN u. D. TURNBULL, J. Appl. Phys. **22**, 634 [1951].

¹⁶ C. E. BIRCHENALL u. R. F. MEHL, Trans. Amer. Inst. Met. Engrs. **188**, 144 [1950].

¹⁷ R. LINDNER, Acta Chem. Scand. **6**, 457 [1952].

25 mm Länge eingedampft und das Radioisotop in einer anderenorts beschriebenen Verdampfungsanlage¹⁸ auf den Probekörper bei 10^{-5} Torr durch Kondensation im Vakuum aufgebracht. Der Wirkungsgrad der Aufdampfung war etwa 30%, so daß die radioaktive Schicht 5 μg U-233 entsprach, was im α -Szintillationszähler (s. o.) etwa 30 000 ipm ergab.

Zu den Versuchen der Diffusion unter H_2 -Atmosphäre wurden die Sinterkörper (bei höheren Temperaturen paarweise mit vergleichbar aktiven Schichten aufeinandergelegt, um Verdampfungsverluste zu vermeiden) auf einem Al_2O_3 -Schiff in ein gasdichtes Al_2O_3 -Rohr (Al-23, Degussa) von 20 mm ϕ_i und 40 cm Länge eingeführt. Das Rohr wurde mit einem dichtpassenden Messingstopfen (mit einer Gummischeibe abgedichtet) verschlossen. Durch diesen führten drei Al_2O_3 -Rohre von 2 mm ϕ_i für Ein- und Auslaß des H_2 sowie für Aufnahme des Pt/Pt-Rh-Thermoelementes, dessen heiße Lötstelle sich in unmittelbarer Nähe der Diffusionsprobe befand. Durchführungen und Stopfen wurden mit Pizzein gedichtet und mit einem Ventilator gekühlt. In den Rohröfen (Heizelemente aus Morgan „Crusilite“, „Kanthal Super“ bzw. Platindraht) wurde die Temperatur mittels Fallbügelthermoregulator auf $\pm 5^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

Bei den Versuchen in Ar-Atmosphäre befanden sich die Proben in Quarzampullen von 12 mm ϕ_i und etwa 5 cm Länge unter Ar eingeschmolzen. Nach dem Versuch und Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Ampullen geöffnet, die Proben entnommen und auf Gewichtskonstanz geprüft; während des Versuches hatte keine gravimetrisch feststellbare Oxydation stattgefunden.

Versuchsergebnisse

In Abb. 3 ist die Abnahme der Oberflächenaktivität gegen die Wurzel der Zeit für sechs verschiedene Temperaturen aufgetragen. Der Vergleich mit Abb. 1 c zeigt, daß annähernd der theoretische (anfangs geradlinige) Verlauf vorliegt. Die hieraus erhaltenen Diffusionswerte erscheinen in Abb. 4 (gefüllte Kreise), außerdem sind dort (leere Kreise) sechs weitere Ergebnisse wiedergegeben; die restlichen Kreise stellen Resultate direkter Messungen des Konzentrationsgradienten (Abschleifung) dar. In letzterem Fall wurde die grobe (oben als erste ge-

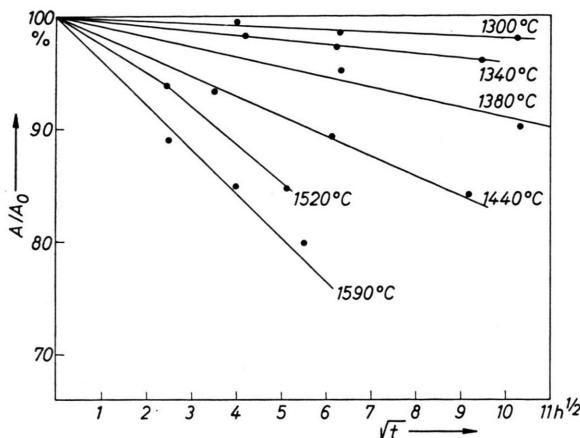


Abb. 3. Abnahme der Oberflächenaktivität von UO_2 -Sinterkörpern als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen.

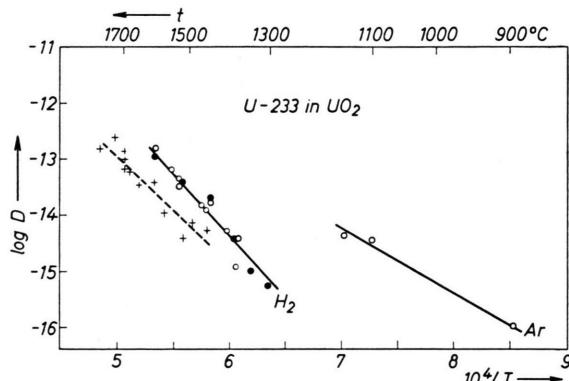


Abb. 4. Temperaturfunktion des Selbstdiffusionskoeffizienten von U-233 in UO_2 in Wasserstoff (H_2)- und Argon (Ar)-Atmosphäre (Angaben von BELLE und Mitarbeitern für U-234 gestrichelt).

nannte) Auswertungsmethode⁸ verwendet, da Geraden sich nur in der Darstellung $\ln C = f(x^2)$ ergaben.

Für die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionskonstanten folgt:

$$D = 0,23 \exp \{ -104,6 \text{ kcal}/R T \} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

mit einem Standardfehler für die Aktivierungsenergie von $\pm 7,0$ kcal, für $\log D_0$ von $\pm 0,9$.

Dieser hohen Aktivierungsenergie bei Versuchen in H_2 -Atmosphäre steht die nur etwa 52 kcal/Mol betragende Aktivierungsenergie in Ar-Atmosphäre gegenüber (Abb. 4, rechts). Dies kann offensichtlich nur so erklärt werden, daß in letzterem Falle eine gewisse (zumindest oberflächliche) Sauerstoffaufnahme der UO_2 -Phase vorgelegen hat, was in allen bisher untersuchten Fällen (Sauerstoffselbstdiffu-

¹⁸ R. LINDNER u. G. D. PARFITT, J. Chem. Phys. **26**, 182 [1957].

sion¹, Edelgasdiffusion, plastische Verformung⁴, Sinterung) zu Verringerung der Aktivierungsenergie für atomare Transportprozesse in UO_2 führt.

Zusammenfassung und Diskussion

Außer der oben erwähnten wahrscheinlichen Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der stöchiometrischen Zusammensetzung sind die Werte von D_0 und Q (experimentelle Aktivierungsenergie) zu diskutieren, insbesondere mit Hinsicht auf kürzlich bekannt gewordene Angaben von BELLE und Mitarbeitern¹⁹ (D_0 : $4.3 \cdot 10^{-4}$; Q : 88 ± 11 kcal/Mol). Die bei Messungen an (nicht völlig reproduzierbaren) Sinterkörpern naturgemäß nicht unerheblichen Fehlertgrenzen für die Aktivierungsenergien der beiden Meßreihen führen zu Überdeckung der Q -Werte. Dennoch halten wir unsere höheren Werte für wahrscheinlicher aus folgenden Erwägungen:

1. Im allgemeinen bewirken sekundäre Effekte, wie Einwirkung von Korngrenzendiffusion, Materialverunreinigungen (Sauerstoffüberschüß) eine *Erniedrigung* der Werte von Q (und D_0).

¹⁹ J. BELLE, A. B. AUSKERN, W. A. BOSTRÖM u. F. S. SUSKO, 4th Internat. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam 1960.

2. Unsere Werte zeigen bessere Übereinstimmung mit den bisher bekannten Ergebnissen von Messungen der Kationselbstdiffusion in Oxyden²⁰. Q (in kcal/Mol angegeben) ist (bei gleicher Gitterstruktur) weitgehend unabhängig von Ionenradius (Mg in MgO : 79, Ca in CaO : 81), nimmt dagegen (bei ähnlicher Struktur) stark mit der Ionenladung zu (Pb in PbO : ca. 70; Sn in SnO_2 : > 110). Hiernach würde zunächst für stöchiometrisches UO_2 ein Wert von Q erwartet, der deutlich > 80 kcal/Mol ist. Auch D_0 stimmt in unserem Fall besser mit der Erwartung²¹ überein.

3. Ein weiteres (wenn auch schwächeres) Argument für $Q > 95$ kcal/Mol ist die Temperaturfunktion⁴ der Viskosität η von stöchiometrischem UO_2 , die gemäß $\eta = k T R^2 / 4 D \Omega$ mit der Diffusionskonstante D (der am wenigsten beweglichen Gitterbausteine) sowie der BOLTZMANN-Konstante k , der absoluten Temperatur T , dem Kornradius R und dem Atomvolumen Ω verknüpft ist.

Für wertvolle Diskussionen danken wir Tekn. Ä. ÅKERSTRÖM, für die Unterstützung der Arbeiten dem Schwedischen Rat für Atomforschung.

²⁰ R. LINDNER, Proc. 2. UN-Conf., Geneva 1958, Vol. 20, p. 116.

²¹ CL. ZENER, J. Appl. Phys. **22**, 372 [1951].

Bestimmung kritischer Elektronenenergien für die Bildung negativer Ionen bei Elektronenstoß mittels einer RPD-Methode

Von K. KRAUS

Aus dem I. Institut für Experimentalphysik, Hamburg
(Z. Naturforsch. **16 a**, 1378—1385 [1961]; eingegangen am 4. Oktober 1961)

In den Gasen NH_3 , CO_2 , H_2S , CS_2 und SO_2 wurde die Bildung negativer Ionen durch Elektronenresonanzinfänge massenspektrometrisch untersucht und die Appearance-Potentiale der auftretenden negativen Ionen bestimmt. Durch Anwendung einer vereinfachten RPD-Methode und eines Korrekturverfahrens zur Ausschaltung von Kontaktpotentialdifferenzen konnte eine größere Genauigkeit erzielt werden. Mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers zur Messung der Ionenströme konnten in den schon früher untersuchten Gasen weitere negative Ionen gefunden oder auch mehrere Resonanzmaxima einer derselben Ionensorte festgestellt werden.

Die Bestimmung der charakteristischen Elektronenenergien für die Bildung negativer Ionen durch Elektroneneinfangprozesse in Gasen ist bekanntlich bei Verwendung konventioneller Elektronenstoß-Ionenquellen mit einer Ungenauigkeit wegen der thermischen Energieverteilung der Elektronen behaftet. Diese Ungenauigkeit hat FOX^{1, 2} durch eine

besondere Anordnung von Elektroden im Elektronenweg weitgehend beseitigen können (*Retarding-Potential-Difference-Method*; RPD-Methode).

Die im hiesigen Institut schon seit längerer Zeit durchgeführten Untersuchungen an negativen Ionen wurden nun mit einem CH 3-Massenspektrometer der Atlas-Werke, Bremen, unter Verwendung dieser

¹ R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDAAS JR., Rev. Sci. Instrum. **26**, 1101 [1955].

² R. E. FOX, J. Chem. Phys. **30**, 285 [1960].