

Messungen der Argon-Diffusion in Kaliumfluorid (Edelgasdiffusion in Festkörpern 21)

H. P. MUNDT und A. K. H. RICHTER[†]

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie *

(Z. Naturforschg. 20 a, 267–269 [1965] : eingegangen am 26. November 1964)

An KF-Einkristallen wurden Messungen über die Argon-Diffusion im Temperaturbereich von 400–800 °C durchgeführt. Die Meßergebnisse lassen sich darstellen durch die Arrheniusche Beziehung mit einem $D_0 = 80 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ und einer Aktivierungsenergie von $Q = (1,8 \pm 0,1) \text{ eV}$. Bei KF-Preßlingen ist der Gasaustritt weitgehend abhängig von der thermischen Vorbehandlung.

Im Rahmen von Untersuchungen über das Verhalten von Edelgasen in Festkörpern, speziell Kernbrennstoffen, besteht Interesse am Studium einfacher Systeme, bei denen der Vorgang der Edelgasauscheidung nicht kompliziert wird durch Veränderungen des Festkörpers, wie z. B. Rekristallisation, Phasenumwandlungen oder chemische Reaktion¹. Neben den von LAGERWALL durchgeführten Untersuchungen am System CaF₂² wurden auch Untersuchungen an verschiedenen Alkalihalogeniden in Angriff genommen. Im folgenden wird zunächst über Ergebnisse mit KF-Einkristallen berichtet.

1. Experimentelles

Es wurden KF-Einkristalle (Fa. Dr. Karl Korth, Kiel) eingehüllt in 0,5 mm Cd-Blech, 1 bis 2 Stunden bei einer Flußdichte von $4,9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ im BER bestrahlt. Bei Bestrahlungsende besaßen die Proben eine Ar-41-Aktivität von etwa $1 \cdot 10^6 \text{ tpm/g}$ KF (Meß-

Wirkungsgrad der Apparatur ca. 5%). Zur Untersuchung der Argon-Diffusion wurde eine kontinuierlich arbeitende Apparatur mit zirkulierendem Gasstrom gebaut (s. Abb. 1). Das aus dem Probekörper entweichende Edelgas gelangt in den durch die Membranpumpe erzeugten Gaskreislauf, und der Anstieg der Aktivität wird mit einem GM-Durchflußzählrohr als Funktion der Zeit und der Temperatur verfolgt. Die Totalaktivität wird durch Auflösen eines mitbestrahlten Vergleichskristalls in einer Waschflasche bestimmt. Wir überzeugten uns, daß keine Feuchtigkeitsspuren die KF-Einkristalle oberflächlich angreifen konnten.

2. Auswertungsverfahren und Ergebnisse

Für eine Reihe von Probekörpern haben INTHOFF und ZIMEN³ Gleichungen abgeleitet, die es gestatten, bei Vorliegen von Volumendiffusion den Diffusionskoeffizienten aus der Kinetik der Gasabgabe zu berechnen. Aus dem zu einer bestimmten Zeit t abgegebenen Bruchteil an Edelgas (F) ergibt sich bei Kenntnis der Kristallgröße der Diffusionskoeffizient D . Unsere Kristalle waren würfel- oder quaderförmig mit Kantenlängen von 4–12 mm. Zur bequemen Auswertung unserer $F(t)$ -Werte wurde der Rechenautomat Simeons 2002 herangezogen (vgl. auch⁴). Abb. 2 gibt als Beispiel das Ergebnis der Messungen mit einem KF-Kristall mit $a = 1,1 \text{ cm}$, $b = 1,0 \text{ cm}$ und $c = 0,3 \text{ cm}$ bei einer Temperatur von 750 °C. Man erkennt, daß die Edelgasabgabe der Kinetik für reine Volumendiffusion folgt, daß also das bei komplizierteren Systemen zumeist beobachtete nicht-ideale Verhalten (vgl. LAGERWALL und SCHMELING⁵) hier nicht auftritt.

[†] Am 5. 2. 1965 tödlich verunglückt.
* 1 Berlin 39, Glienicker Str. 100.

¹ F. FELIX, P. SCHMELING u. K. E. ZIMEN, EUR 259.d, 1963, p. 13.

² T. LAGERWALL, Nukleonik 6, 179 [1964].

³ W. INTHOFF u. K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technol. Göteborg No. 176 [1956].

⁴ K. E. ZIMEN u. T. LAGERWALL, HMI-B 25, Juni 1963.

⁵ T. LAGERWALL u. P. SCHMELING, HMI-B 27, Okt. 1963.

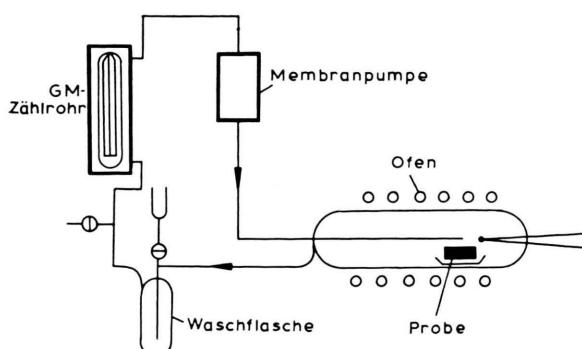


Abb. 1. Kontinuierlich arbeitende Apparatur mit zirkulierendem Gasstrom.

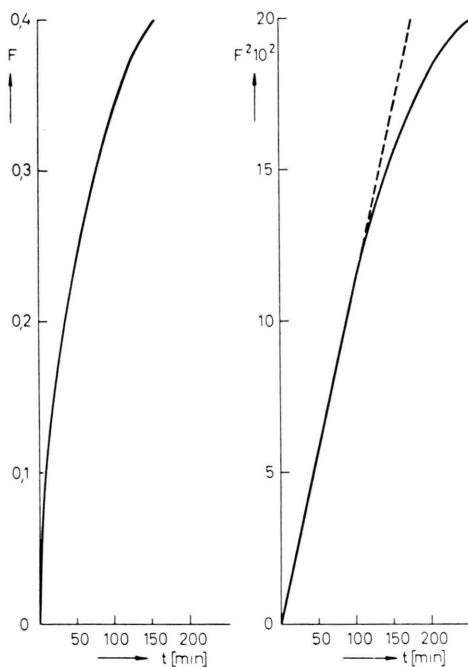


Abb. 2. Argon-Diffusion in KF-Einkristall. F^2 gegen t für ein Experiment bei $T = 750^\circ\text{C}$ (F = Bruchteil herausdiffundierten Edelgases).

Die Resultate sämtlicher Messungen an Einkristallen sind im ARRHENIUS-Diagramm der Abb. 3 eingetragen. Im Temperaturintervall von etwa 400° bis 800°C ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $(1,8 \pm 0,1)\text{ eV}$ ($40 \pm 2\text{ kcal/mol}$). Für Temperaturen unter 400°C deutet sich eine kleinere Aktivierungsenergie an.

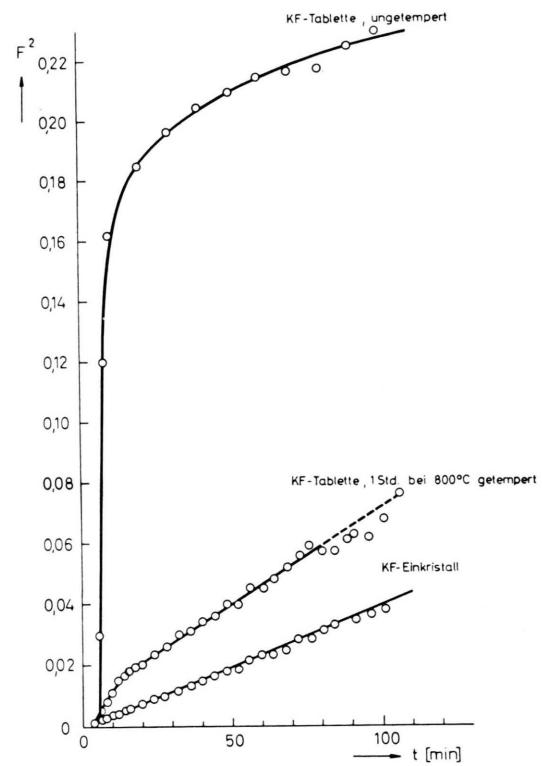


Abb. 4. F^2 gegen t für Tabletten und Einkristall, Versuchs temperatur $T = 750^\circ\text{C}$.

KF-Preßlinge ($r = h = 0,25\text{ cm}$, 2 t Preßdruck) wurden zunächst einer thermischen Behandlung von unterschiedlicher Dauer unterworfen, alsdann bestrahlt und auf den Edelgasaustritt untersucht. Drei typische Kurven sind in Abb. 4 wiedergegeben.

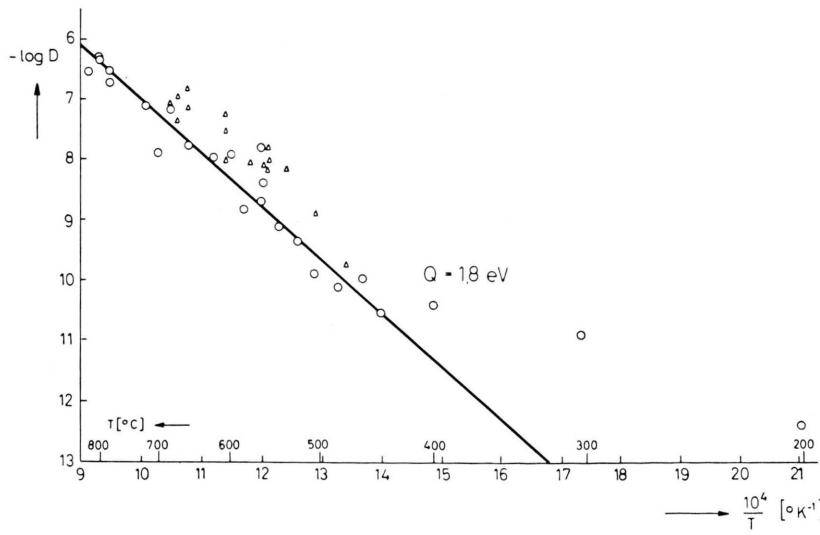


Abb. 3. Meßergebnisse der Argon-Diffusion in KF-Einkristallen. Die eingezeichnete Gerade repräsentiert die Gleichung

$$D = 0,77 \cdot 10^2 \exp(-1,8/R T)$$
.
 Eine zweite, ungenaue Meßreihe Δ) wurde bei der Mittelung nicht berücksichtigt.

3. Diskussion

Im Steinsalzgitter des KF ist vorwiegend mit einer Beweglichkeit der Kaliumionen zu rechnen. Schon KALBITZER⁶ hat darauf hingewiesen, daß offenbar kein Zusammenhang zwischen dem aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Diffusionskoeffizienten der Kaliumionen und der Argon-Diffusion besteht. Die Forderung KALBITZERS, daß die Wanderung des Argons über Zwischengitterplätze im KF-Gitter erfolgt, erscheint auch uns wahrscheinlich. Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergie mit KALBITZERS Wert von 40,7 kcal/mol (1,77 eV) ist besser, als im Rahmen der Meßgenauigkeit zu erwarten ist.

⁶ S. KALBITZER, Z. Naturforsch. **17 a**, 1072 [1962].

Die Ergebnisse an den gepräbten Tabletten zeigen bei den ungetemperten Proben einen ausgesprochenen burst. Diese stoßweise, nicht-ideale Edelgasabgabe nimmt in dem Maße ab, wie die Rekristallisation durch die Wärmebehandlung zunimmt. Eine Diskussion der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Edelgasabgabe aus Festkörpern und deren Rekristallisation findet man bei LAGERWALL und SCHMELING⁵.

Für Anregung und Unterstützung dieser Arbeit sind wir Prof. K. E. ZIMEN dankbar, und für die Durchführung der Versuche danken wir den Herren ALEX und MAXEON. Die Arbeit wurde durch das Joint Program Euratom/United States unterstützt.

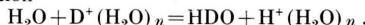
Zur Fraktionierung der Wasserstoffisotope zwischen Wasser und dem hydratisierten Wasserstoffion

KARL HEINZINGER

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

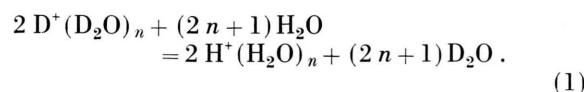
(Z. Naturforsch. **20 a**, 269—271 [1965]; eingegangen am 25. November 1964)

New values for the degree of dissociation of perchloric acid, completely dissociated up to 8 moles/liter, lead to a change of the previously reported value of α_L which is the equilibrium constant for the exchange reaction



Instead of $n=1$ and $\alpha_L=0.96 \pm 0.02$ for all acid concentrations as reported, these values are valid only for low concentrations. For the highest concentration used in the measurement, 7.125 moles pro liter, one finds $n=3/4$ and $\alpha_L=1.14$.

Die Fraktionierung der Wasserstoffisotope zwischen Wasser und dem hydratisierten Wasserstoffion ist gegeben durch die Gleichgewichtskonstante λ für den Austausch



Bei dieser Schreibweise sind keine Annahmen über das Ausmaß der Hydratation des Wasserstoffions gemacht. Diese Gleichgewichtskonstante, die für säure-katalytische Reaktionen von besonderem Interesse ist, kann nicht direkt gemessen werden. Unter Verwendung der Regel vom geometrischen Mittel erhält man die Beziehung

$$\alpha_L = \frac{2}{2n+1} \cdot \lambda^{1/2(2n+1)} \quad (2)$$

zwischen λ und der Gleichgewichtskonstanten α_L für den Austausch



Dabei soll die Schreibweise $\text{D}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ nichts über die Position von D im Komplex aussagen.

In einer vorangegangenen Arbeit¹ wurde α_L und damit λ nach einer Methode bestimmt, die auf folgender Überlegung beruht: Man geht aus von der wässrigen Lösung einer starken Säure, die im Gleichgewicht ist mit ihrem Dampf. (Bei Benutzung von HClO_4 besteht wegen der starken Dissoziation dieser Säure bis zu relativ hohen Säurekonzentrationen die Gasphase nur aus Wasserdampf.) Wenn als Lösungs-

¹ K. HEINZINGER u. R. E. WESTON JR., J. Phys. Chem. **68**, 744 [1964].