

nung auf 2–4%  $^{17}\text{O}$  kann eine gestaffelte Wasserddestillationskaskade dienen, deren Produkt elektrolysiert und als Sauerstoffgas einer Thermoeffusionskaskade zur Hochanreicherung zugeführt wird.

Eine solche kombinierte Trennkaskade zur Produktion von Millimolmengen an 50-proz. Sauer-

stoff-17 ist seit 1961 im Oak Ridge National Laboratory in Betrieb <sup>9</sup>.

I am indebted to GORDON CZJZEK of Metals and Ceramics Division, ORNL, for stimulating discussions, and to EDWARD VON HALLE of Operations Analysis Division, ORGDP, for his constructive criticism.

<sup>9</sup> A. NARTEN u. J. S. DRURY, in Vorbereitung.

## Messungen der Argon-Diffusion in KCl und KBr

(Edelgasdiffusion in Festkörpern 22)

A. H. K. RICHTER und K. E. ZIMEN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin

(Z. Naturforsch. **20 a**, 666–672 [1965]; eingegangen am 2. Februar 1965)

Die Diffusion von radioaktivem Argon wurde in reinen und dotierten Einkristallen von KCl und KBr sowie in gepreßten Tabletten von KCl im Temperaturbereich von 300–700 °C gemessen. Als Aktivierungsenergien wurden gefunden:

|                  |                      |   |
|------------------|----------------------|---|
| unterhalb 400 °C | 2,4 eV (55 kcal/mol) | für KCl und 1,5 eV (36 kcal/mol) für KBr, |
| oberhalb 400 °C  | 0,6 eV (14 kcal/mol) | für KCl und 0,4 eV (8 kcal/mol) für KBr.  |

Die Gasabgabe erfolgt unterhalb 400 °C in den ersten 40–80 Minuten verzögert. Mit  $\text{SrCl}_2$  bzw.  $\text{K}_2\text{S}$  dotierte KCl-Kristalle unterscheiden sich im Diffusionsverhalten nicht von KCl-Einkristallen. In den KCl-Tabletten beeinflussen geschlossene Poren die Edelgasabgabe.

Untersuchungen der Edelgasabgabe aus Festkörpern haben praktische Bedeutung für Kernbrennstoffe und allgemeines Interesse für die Erfassung der Struktur und Reaktivität von Festkörpern (ZIMEN <sup>1</sup>). Das Diffusionsverhalten von Argon in K-Salzen interessiert einmal als Modellverhalten für Kernbrennstoffe ähnlicher Struktur (FELIX, SCHMELING und ZIMEN <sup>2</sup>) sowie im Zusammenhang mit geologischen Altersbestimmungen zwecks Berücksichtigung der Diffusionsverluste (GENTNER et al. <sup>3, 4</sup>). Die vorliegende Arbeit schließt sich an die Untersuchung des Systems KF (MUNDT, RICHTER <sup>5</sup>) an.

### 1. Experimentelles

Die meisten Messungen wurden mit einer kontinuierlich arbeitenden Zirkulationsapparatur nach Abb. 1 durchgeführt. Das Durchflußzählrohr hatte eine Massenbelegung von 25–35 mg/cm<sup>2</sup> und ein empfindliches Volumen von 70 ml (Volumen des ganzen Gaskreis-

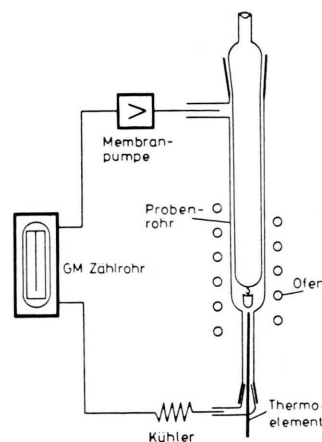


Abb. 1. Schema der kontinuierlich arbeitenden Apparatur mit zirkulierendem Gastrom.

laufs ca. 300 ml). Die Membranpumpe (55 Watt) verteilte eine plötzlich eingebrachte Aktivität im Kreislaufsystem in etwa 2 min. Eingebrachte KCl-Einkristalle

<sup>1</sup> K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technol. Göteborg, No. 175 [1956].

<sup>2</sup> F. FELIX, P. SCHMELING u. K. E. ZIMEN, EUR. 259.d, 1963, p. 13.

<sup>3</sup> W. GENTNER u. W. KLEY, Z. Naturforsch. **10 a**, 832 [1955].

<sup>4</sup> H. FECHTIG, W. GENTNER u. S. KALBITZER, Geochim. Cosmochim. Acta **25**, 297 [1961].

<sup>5</sup> H. P. MUNDT u. A. H. K. RICHTER, Z. Naturforsch. **20 a**, 267 [1965].



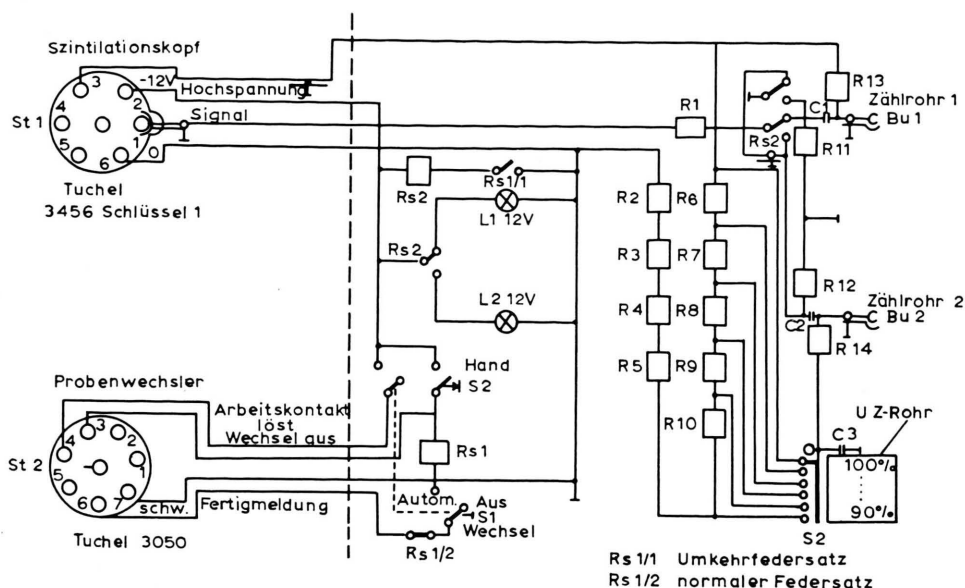


Abb. 2. Automatischer Zählrohrumschalter zum digitalen Strahlungsmeßplatz.

von 1 cm Kantenlänge benötigten bei laufender Pumpe ca. 6 min, um durchgehend erwärmt zu sein. Die Totalaktivität wurde durch Auflösen einer Vergleichsprobe in Wasser oder durch Schmelzen des Probekörpers bestimmt. Das durch den Einschub verkleinerte Volumen des Probenrohrs steht in solchem Verhältnis zum Gesamtvolumen des Gaskreislaufs, daß bei Temperaturänderungen keine Veränderung der Impulsrate durch Gasexpansion gemessen wurde.

Alle Messungen wurden mit einem digitalen Strahlungsmeßplatz (Type MS 610/f, Telefunken) und bei Automatisierung mit einem Zeitdrucker (ZD 6976/1) durchgeführt. Zeitweise wurde der Aktivitätsanstieg an zwei Apparaturen gleichzeitig automatisch verfolgt. Dies geschah unter Verwendung eines Schalters nach Abb. 2.

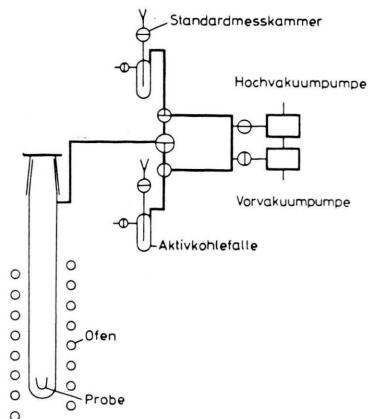


Abb. 3. Schema der diskontinuierlich arbeitenden Vakuum-Apparatur.

Zur Kontrolle wurden einige Messungen mit einer diskontinuierlich arbeitenden Vakuum-Apparatur durchgeführt (Abb. 3). Besonderes Merkmal dieser Apparatur waren die weiten Verbindungsrohre von ca. 25 mm Querschnitt; diese sind erforderlich, da sonst wegen des verhältnismäßig hohen Dampfdruckes der Kaliumsalze die Transportzeit des Edelgases durch das Rohrsystem zeitbestimmend wird. Eine groß dimensionierte Vorpumpe und eine Diffusionspumpe (D-6 und DO-121, Leybold) ermöglichten den Wechsel der kombinierten Kohlefalle mit der Standard-Meßkammer in etwa 2 min.

Bei der Messung wird das Edelgas nach Wanderung durch die Verbindungsrohre in den Aktivkohlefallen adsorbiert und in bestimmten Zeitabständen in Standard-Meßkammern überführt. Durch Summation der einzeln gemessenen Aktivitäten erhält man die jeweils zur Zeit  $t$  in der Gasphase befindliche Aktivität  $A_t^G$ , und durch Bezug auf die Totalaktivität  $A^T$ , gewonnen durch Schmelzen, kann der abgegebene Bruchteil  $F = A_t^G / A^T$  berechnet werden.

Die kontinuierlich arbeitende Apparatur bringt insbesondere bei Automatisierung einen kleineren Arbeitsaufwand, ein besseres Auflösungsvermögen und eine größere Meßgenauigkeit zu Versuchsbeginn. Die diskontinuierlich arbeitende Apparatur ergibt bei größerem Arbeitsaufwand bessere Kontrollmöglichkeiten, eine um den Faktor 2 bessere Ausbeute, und außerdem ist der Fehler unabhängig von der Größe  $F$ . Bei umfangreichem Meßprogramm bietet sich demgemäß die kontinuierlich arbeitende Apparatur an. Auch die Feststellung eines Aktivitätstoßes erfolgt genauer nach der kontinuierlichen Meßweise. Messungen über lange Zeiten bzw. bei großem  $F$  sind mit einer diskontinuierlich arbeitenden Apparatur genauer durchzuführen.

Das Versuchsmaterial waren Kristalle der Firma Dr. Karl Korth, Kiel, die durch Tempern über 4 Stunden bei 600 °C und langsames Abkühlen in 3–4 Tagen gleichmäßig vorbehandelt wurden.

Die Bestrahlungsdaten sind in Tab. 1 zusammengestellt:

|    | Kanal im Reaktor BER | ungefährer schneller Fluß $\Phi$<br>$E > 0,5 \text{ MeV}$<br>$\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ | $\gamma$ -Dosis<br>r/h           | $\Phi \cdot t$ , bei 2 h<br>Bestrahlung<br>$\text{cm}^{-2}$ |
|----|----------------------|--|----------------------------------|---|
| a) | 5 OW<br>ZOW          | $1,6 \cdot 10^{11}$<br>$8,5 \cdot 10^{11}$   | $5 \cdot 10^5$<br>$1 \cdot 10^7$ | $1 \cdot 10^{15}$<br>$6 \cdot 10^{15}$                      |
| b) | ZOW                  | $8,5 \cdot 10^{11}$  | $1 \cdot 10^7$                   | bei $t = 48 \text{ h}$<br>$1,5 \cdot 10^{17}$               |

Tab. 1. Bestrahlungsdaten. a) für die Ar-41-Experimente, b) für die Ar-39-Experimente.

Bei der Bestrahlung werden die in Tab. 2 aufgeführten Nuklide gebildet, was eine Reihe von experimentellen Maßnahmen bei Vorbereitung und Durchführung der Messungen bedingt. Durch Verwendung von 0,5 mm starken Cadmiumhüllen konnte die Aktivität der  $n, \gamma$ -Reaktionsprodukte auf weniger als ein Hundertstel verringert werden.

| Kernreaktion               | Halbwertszeit | Strahlungsart   |
|----------------------------|---------------|-----------------|
| K-41 (n,p) Ar-41           | 110 min       | $\beta, \gamma$ |
| K-39 (n,p) Ar-39           | 265 a         | $\beta$         |
| K-41 (n, $\gamma$ ) K-42   | 12,5 h        | $\beta, \gamma$ |
| K-41 (n, $\alpha$ ) Cl-38  | 37,3 min      | $\beta, \gamma$ |
| Cl-37 (n, $\gamma$ ) Cl-38 | 37,3 min      | $\beta, \gamma$ |
| Cl-35 (n,p) S-35           | 87 d          | $\beta$         |
| Cl-37 (n,p) S-37           | 5 min         | $\beta, \gamma$ |
| Cl-35 (n, $\alpha$ ) P-32  | 14,2 d        | $\beta$         |
| Br-79 (n, $\gamma$ ) Br-80 | 17,6 min      | $\beta, \gamma$ |
| Br-81 (n, $\gamma$ ) Br-82 | 35,9 h        | $\beta, \gamma$ |

Tab. 2. Bei der n-Bestrahlung von KCl bzw. KBr gebildete Radionuklide.

Bei Experimenten am System KCl/Ar-41 waren störende Aktivitäten nur bei Bestimmung der Totalaktivität und bei sehr hohen Temperaturen zu berücksichtigen.

Bei der Bestrahlung von KBr werden große Aktivitäten an Br-80 und Br-82 gebildet, welche die Messung des kurzlebigen Ar-41 stören. Diese Versuche wurden daher mit dem langlebigen Ar-39 durchgeführt, um den Zerfall der Bromisotope abwarten zu können.

Je nach Bestrahlungskanal und Kaliumsalz war in den vorhandenen Apparaturen etwa mit den in Tab. 3 angegebenen Totalaktivitäten an Argon zu rechnen.

| Bestrahlungskanal | ungefähre spez. Aktivität in einer Apparatur nach Abb. 1 in ipm/g Salz |
|-------------------|--|
| 5 OW<br>ZOW       | $10^4$ Ar-41<br>$10^6$ Ar-41   |
| ZOW               | $3 \cdot 10^3$ Ar-39   |

Tab. 3. Spezifische Aktivitäten.

Gemessen wurde die in der Gasphase befindliche  $A_t^G$  als Funktion der Zeit, dazu in der gleichen Meßanordnung die Totalaktivität  $A^T$ . Aus dem Bruchteil  $F = A_t^G/A^T$  kann nach INTHOFF und ZIMEN<sup>6</sup> der Diffusionskoeffizient des Argons ermittelt werden. Dabei wurde folgendes graphische Verfahren benutzt (vgl. Abb. 4): Die experimentell bestimmten Impulszahlen wurden auf halblogarithmischem Papier als Funktion der Zeit aufgetragen. Für die Totalaktivität resultiert eine Gerade. Mittels eines Streifens halblogarithmischen Papiers gleichen Maßstabes kann unmittelbar der Bruchteil  $F$  abgelesen werden. Diesem  $F$  entspricht ein Wert  $\alpha^2$ , der sich bei bekannten Probendimensionen aus den von LAGERWALL und ZIMEN<sup>7,8</sup> berechneten Tabellen ergibt. Der Diffusionskoeffizient folgt dann aus

$$D = \alpha^2 a^2 / t,$$

$a$  = Kantenlänge der würfelförmigen Proben.

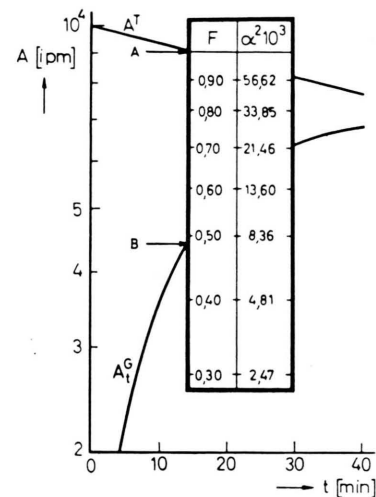


Abb. 4. Graphisches Auswertungsverfahren für Experimente mit einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur.  $\alpha^2$  als Beispiel für würfelförmigen Probekörper nach<sup>8</sup>.

Wegen der Größe der Probekörper (1 cm Kantenlänge) konnten die Rückstoßverarmung während der Bestrahlung (vgl. INTHOFF und ZIMEN<sup>6</sup>) und die Verdampfungsverluste (vgl. GAUS<sup>9</sup>) vernachlässigt werden.

## 2. Ergebnisse am System KCl

### a) KCl-Einkristalle

Die Abb. 5 zeigt vier Meßreihen in einem ARRHEIUS-Diagramm, die mit der kontinuierlich arbeitenden Apparatur nach Abb. 1 gemessen wurden. Die

<sup>6</sup> W. INTHOFF u. K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technol. Göteborg, No. 176 [1956].

<sup>7</sup> K. E. ZIMEN, HMI-B 16, Mai 1961.

<sup>8</sup> T. LAGERWALL u. K. E. ZIMEN, HMI-B 25, Juni 1963.

<sup>9</sup> H. GAUS, Nukleonik 6, 322 [1964].

Totalaktivität lag zwischen  $3 \cdot 10^3 - 10^6$  ipm Ar-41 bzw. Ar-39 (Wirkungsgrad der Apparatur ca. 5%). Wegen einer Reihe apparativer und meßtechnischer Verbesserungen sind für die Auswertung nur die Werte der Hauptreihe herangezogen worden.

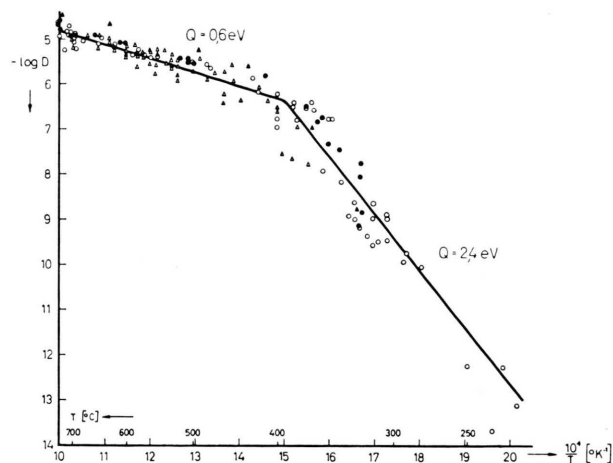


Abb. 5. Diffusion des Argons in KCl. Die quaderförmigen Einkristalle von 1 cm Kantenlänge wurden in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur untersucht. Im Diagramm sind Meßreihen zusammengefaßt, die sich apparativ und bestrahlungsmäßig unterscheiden:

| Meßpunkte       | $\triangle$                 | $\circ$           | $\bullet$           | $\blacktriangle$  |
|-----------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| Bestrahlung nvt | $1 \cdot 10^{15}$           | $6 \cdot 10^{15}$ | $1,5 \cdot 10^{17}$ | $6 \cdot 10^{15}$ |
| Apparatur nach  | MUNDT, RICHTER <sup>5</sup> | Abb. 1            | Abb. 1              | Abb. 1            |
| Kristalle von   | KORTH                       | KORTH             | KORTH               | ORN               |

Die Werte der Hauptreihe  $\circ$  repräsentieren die Gleichung  $D = 2,3 \cdot 10^{-2} \exp(-0,6/kT)$  im Temperaturbereich 400–700 °C bzw.  $D = 5 \cdot 10^{11} \exp(-2,4/kT)$  im Temperaturbereich 200–400 °C.

In der Meßreihe KCl/Ar-39 ist die Dosis der schnellen Neutronen um den Faktor 25 größer als in der Hauptreihe. Die Übereinstimmung der Ergebnisse, aufgetragen im ARRHENIUS-Diagramm der Abb. 5, zeigt, daß Strahlenschäden in den angezeigten Grenzen keine Bedeutung haben.

Alle Experimente unter 400 °C ergaben eine Anlaufzeit von 40–80 Minuten; erst danach ergab sich in der Darstellung  $F^2$  bzw.  $\alpha^2$  gegen  $t$  eine Gerade (siehe Abb. 6).

Zur Kontrolle der beiden auffallenden Effekte (kleine Aktivierungsenergie im oberen Temperaturbereich, Anlaufzeit unter 400 °C) wurde das System KCl auch mit der diskontinuierlich arbeitenden Vakuumapparatur untersucht. Die Aktivitäts-

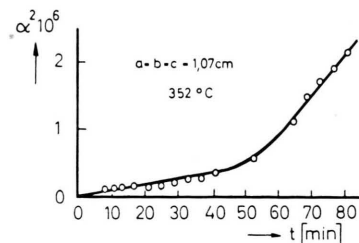


Abb. 6. Argon-Diffusion in einem KCl-Einkristall.  $\alpha^2 = D t / a^2$  als Funktion von  $t$ .

messungen gestatten eine korrekte Ermittlung eventueller Störaktivitäten, angegeben in Tab. 2. Die Ergebnisse der Messungen mit der diskontinuierlich arbeitenden Apparatur bestätigen die genannten Effekte (siehe Abb. 7).

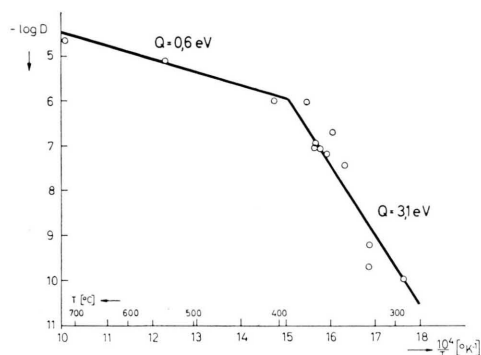


Abb. 7. Diffusion des Argon-41. Die quaderförmigen KCl-Einkristalle von 1 cm Kantenlänge wurden in einer diskontinuierlich arbeitenden Vakuum-Apparatur nach dem Schema der Abb. 3 untersucht. Die Geraden repräsentieren die Gleichung  $D = 2,5 \cdot 10^{-2} \exp(-0,6/kT)$  im Temperaturbereich von 400–700 °C bzw.  $D = 10^{17} \exp(-3,1/kT)$  im Temperaturbereich von 300–400 °C.

Sämtliche Experimente an KCl-Einkristallen lassen sich somit durch folgende Daten wiedergeben:

| Meßbereich<br>°C | $D_0$<br>cm <sup>2</sup> /sec | $Q$<br>eV       |
|------------------|-------------------------------|-----------------|
| 400–700          | $(2,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$ | $0,60 \pm 0,01$ |
| 200–400          | $5 \cdot 10^{14} \pm 10^3$    | $2,4 \pm 0,3$   |

25 Experimente mit KCl-Kristallen, dotiert mit 0,025 Mol-Proz.  $\text{SrCl}_2$  bzw. 0,03 Mol-Proz.  $\text{K}_2\text{S}$ , erbrachten im Rahmen der Meßgenauigkeit keine unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten.

LAGERWALL<sup>10</sup> hatte am System  $\text{CaF}_2$  (Anti-FRENKEL-Typ) festgestellt, daß die Edelgasabgabe

<sup>10</sup> T. LAGERWALL, Nukleonik 6, 179 [1964].

bei tiefen Temperaturen durch Strahlenschäden verzögert sein kann. Besondere Experimente, bei denen für kurze Zeit die Versuchstemperatur auf 600 °C erhöht wurde, ergaben bei der anschließenden Untersuchung unter 400 °C dieselben  $D$ -Werte wie ohne Vorbehandlung. Als Beispiel siehe Abb. 8.

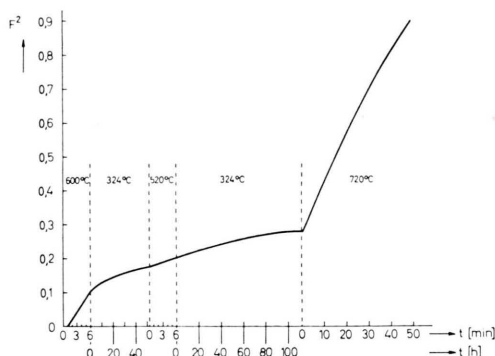


Abb. 8. Diffusion des Argon-39 in einem KCl-Einkristall bei unterschiedlicher Temperatur.  $F^2$  als Funktion von  $t$ .

Auch die Untersuchung eines von der Solid State Division ORNL zur Verfügung gestellten KCl-Einkristalls besonderer Reinheit ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  unter 10  $\mu\text{g/g}$  Einkristall) zeigte sowohl die Verzögerung der Gasabgabe bei Temperaturen unter 400 °C als auch die niedere Aktivierungsenergie bei hohen Temperaturen.

### b) KCl-Tabletten

KCl-Pulver wurde mit einer Ausgangskorngröße von 100  $\mu$  bei einem Preßdruck von 8 t zu Tabletten der Abmessungen

$$r = h = 0,5 \text{ cm} \quad \text{bzw.} \quad r = \frac{1}{2} h = 1,0 \text{ cm}$$

gepreßt. Trotz der scheinbar gleichen Beschaffenheit der Tabletten wurden starke Streuungen der Ergebnisse beobachtet. Es lassen sich trotzdem folgende Ergebnisse erkennen:

Der Gasaustritt in Tabletten erfolgt wesentlich langsamer als man auf Grund der Ausgangskornung erwarten sollte. Nach schnellerer Gasabgabe zu Anfang wird ein großer Teil des Edelgases sogar fester gehalten als in Einkristallen (siehe Abb. 9).

Fügt man den Tabletten 0,5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu, das beim Erhitzen zu  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  abgebaut wird, so entweicht wesentlich mehr Edelgas beim Erhitzen. Wird in die Apparatur nach Abb. 1 eine elektrische Mühle gasdicht in den Kreislauf eingebaut, so zeigt das Experiment, daß die Edelgasatome beim Er-

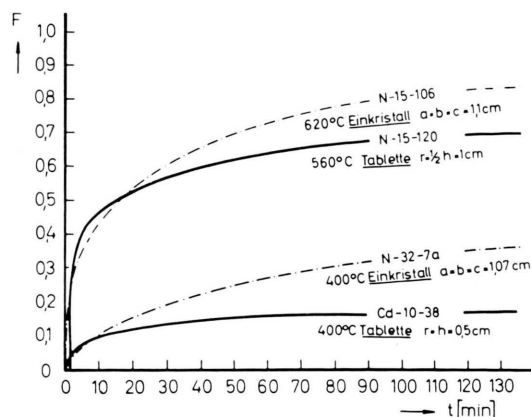


Abb. 9.  $F$  gegen  $t$  für Tabletten und Einkristalle ähnlicher Größe im System KCl.

hitzen in solche Positionen gelangen, die beim Mahlen leichter aufbrechen (siehe Abb. 10). Diese Experimente zeigen, daß nach längerem Erhitzen die Edelgasatome in geschlossenen Poren verbleiben.

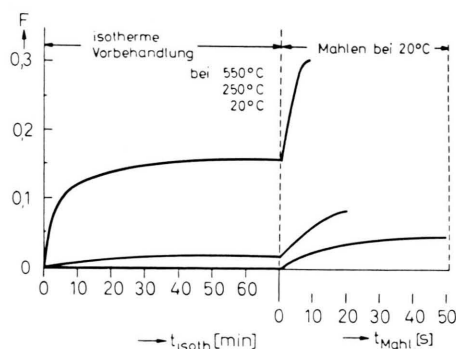


Abb. 10. Edelgasabgabe aus KCl-Tablette durch isotherme Vorbehandlung und Mahlen.

## 3. Ergebnisse am System KBr

Die Ergebnisse der mit einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur nach Abb. 1 durchgeführten Messungen sind in Abb. 11 wiedergegeben. Wie man erkennt, wurde auch an diesem System für die höheren Temperaturen eine kleinere Aktivierungsenergie beobachtet. Die beiden Geraden entsprechen folgenden Daten:

| Meßbereich<br>°C | $D_0$<br>$\text{cm}^2/\text{sec}$ | $Q$<br>eV |
|------------------|-----------------------------------|-----------|
| 500—700          | $1,8 \cdot 10^{-3}$               | 0,36      |
| 330—500          | $1,5 \cdot 10^5$                  | 1,5       |

In diesem Zusammenhang seien auch alte Messungen am gleichen System angeführt (vgl. ZIMEN<sup>11</sup>). Bei diesen Messungen wurden die Neutronen für die K-41 (n,p) Ar-41-Reaktion mittels eines Beschleunigers und D(d,n)-Reaktion erzeugt. Die Ergebnisse an KBr-Einkristallen ergaben bei 420 °C:

$$D = 2,8 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec},$$

in guter Übereinstimmung mit den jetzigen, etwas genaueren Messungen (Abb. 11).

Auch am System KBr ist bei Temperaturen unter 400 °C eine Anlaufzeit zu Versuchsbeginn zu beobachten. In der Darstellung  $F^2$  gegen  $t$  bzw.  $\alpha^2$  gegen  $t$  ergibt sich erst nach ca. 100–150 Minuten eine Gerade.

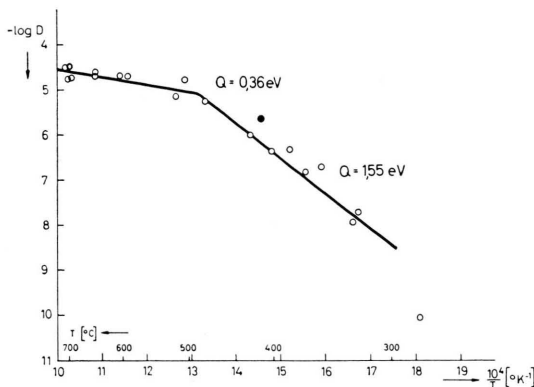


Abb. 11. Diffusion des Argon-39 in KBr. Die quaderförmigen Einkristalle von 1 cm Kantenlänge wurden nach Bestrahlung über 48 h (nvt  $1,5 \cdot 10^{17}$ ) in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur nach Abb. 1 untersucht. Die Geraden repräsentieren die Gleichung

$$D = 1,8 \cdot 10^{-3} \exp(-0,36/kT)$$

im Temperaturbereich von 500–700 °C

bzw.  $D = 1,5 \cdot 10^5 \exp(-1,55/kT)$

im Temperaturbereich von 330–500 °C.

Der Punkt (●) wurde früher von ZIMEN<sup>11</sup> gemessen.

#### 4. Ergänzung der Ergebnisse am System KF

Die Messungen zum System KF wurden durch Anwendung einer größeren n-Bestrahlungsdosis besonders im Temperaturbereich unter 500 °C verbessert. Es zeigte sich, daß die von MUNDT und RICHTER<sup>5</sup> berichtete Aktivierungsenergie von 1,8 eV (40 kcal/mol) bis herab zu 360 °C gültig ist. Die früher beobachtete erhöhte Gasabgabe unter 500 °C wird

nicht durch Diffusionsvorgänge, sondern durch Feuchtigkeitsspuren und Oberflächenangriff verursacht.

Trotz Anwendung derselben n-Dosis wie bei den Messungen der Systeme KBr und KCl ergab sich am System KF keine verzögerte Gasabgabe bei Versuchsbeginn.

#### 5. Diskussion

Messungen zur Diffusion des Argons in Kaliumsalzen liegen vor von KALBITZER<sup>12</sup> (KF, KCl, KBr), MATZKE<sup>13</sup> (KCl) und MUNDT, RICHTER<sup>5</sup> (KF). Alle Autoren veröffentlichten für den gemessenen Temperaturbereich eine einheitliche Aktivierungsenergie (Abb. 12).

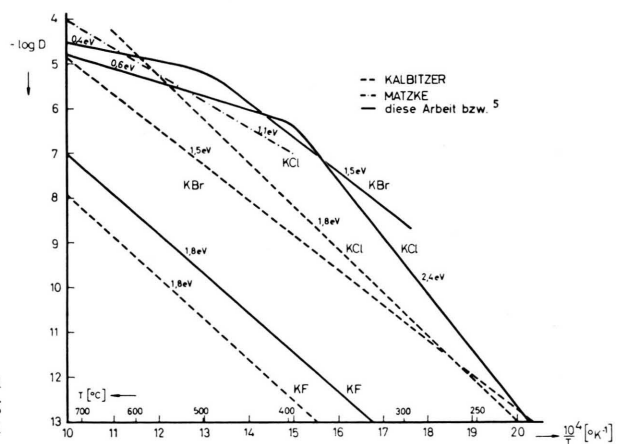


Abb. 12. Übersicht der Ergebnisse zur Diffusion des Argons in KF, KCl und KBr.

Gute Übereinstimmung existiert nur beim System KF. KALBITZER, MUNDT und RICHTER sowie RICHTER und ZIMEN finden eine Aktivierungsenergie von 1,8 eV für das Temperaturintervall von 360–800 °C.

Beim System KCl differieren die  $Q$ -Werte im Temperaturintervall von 400–700 °C erheblich (Abb. 12). Die große Diskrepanz zwischen dem Wert von KALBITZER und dem dieser Arbeit ist vermutlich dadurch vorgetäuscht, daß KALBITZER alle  $D$ -Werte zu einer Geraden approximiert. MATZKE weist darauf hin, daß seine  $D$ -Werte unter 450 °C hinter der Erwartung zurückbleiben.

<sup>11</sup> K. E. ZIMEN, Z. Phys. Chem. **191**, 39 [1942]. Die dort angeführten Untersuchungen wurden im Jahre 1943 an die Z. Phys. Chem. zur Veröffentlichung eingesandt, die dann aus äußeren Umständen unterblieb.

<sup>12</sup> S. KALBITZER, Z. Naturforsch. **17 a**, 1071 [1962].

<sup>13</sup> HJ. MATZKE, J. Nucl. Mater. **11**, 344 [1964].



Beim System KBr finden wir unterhalb 500 °C die gleiche Aktivierungsenergie von 1,5 eV wie bei KALBITZER, aber deutlich größere Diffusionskoeffizienten; im Temperaturbereich von 500–700 °C wird zudem von uns der Übergang zu einem Diffusionsprozeß mit der Aktivierungsenergie von 0,4 eV beobachtet.

Eine Verzögerung der Gasabgabe zu Versuchsbeginn, wie sie in Abb. 6 wiedergegeben wird, wurde bisher an keinem Alkalihalogenid beobachtet. Offenbar werden erst durch die thermische Behandlung nach und nach alle Argon-Rückstoßatome diffusionsfähig.

Zur Deutung der höheren Aktivierungsenergie unterhalb 400 °C könnte man vielleicht die Vorstellung von GRÜNDIG<sup>14</sup> heranziehen. Dieser nimmt an, daß für zweiwertige Kationen ein Leerstellenkomplex existiert, der bei höheren Temperaturen dissoziiert, also z. B.



Auch in den reinsten uns zur Verfügung stehenden KCl-Einkristallen übertrifft die Konzentration der zweiwertigen Verunreinigungen die Konzentration der Argon-Atome um einen Faktor von etwa 10<sup>7</sup>. Wegen der relativen Kleinheit des Erdalkalikations wäre es möglich, daß ein Argon-Atom in einem Kationen-Leerstellen-Komplex eine höhere Energie zur Wanderung benötigt. Für die Diffusion heterotyper Ionen in KCl sind Aktivierungsenergien von etwa 2 eV experimentell bestimmt worden<sup>15–17</sup>.

Strahlenschäden spielen bei unseren Versuchen offenbar keine Rolle, da auch eine thermische Vorbehandlung nach der Bestrahlung bei 600 °C keine Veränderung der *D*-Werte ergab; vgl. Abb. 8. Auch die Anwendung einer  $\gamma$ -Dosis von 2,5 · 10<sup>7</sup> r/h führte im Temperaturbereich unter 400 °C beim System KCl zu keiner meßbaren Veränderung des Diffusionsverhaltens. Es darf deshalb angenommen werden, daß durch Temperung ausheilbare Strahlenschäden in dem hier zur Anwendung gelangten Dosisbereich keinen Einfluß haben. Bei höheren Bestrahlungsdosen wird dagegen nach SCHMELING<sup>18</sup> ein

Effekt gefunden, der zu einer Verkleinerung der *D*-Werte führt.

In der Literatur ist für die Diffusion des Edelgases in Alkalisalzen einmal von CURTIS und REYNOLDS<sup>19</sup> ein Doppelfehlstellen-Mechanismus und zum anderen von KALBITZER<sup>12</sup> ein Zwischengitter-Mechanismus vorgeschlagen worden.

Für den Doppelfehlstellen-Mechanismus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 1 eV<sup>19</sup>, die mit unseren Ergebnissen für den Temperaturbereich von 400–700 °C am System KCl und KBr übereinstimmt. Dem Leerstellen-Mechanismus zu widersprechen scheint die Tatsache, daß weder von KALBITZER<sup>12</sup> noch von uns ein Einfluß der Dotierung mit zweiwertigen Kationen gefunden worden ist. Die Arbeiten von WAGNER und HANTELMA<sup>20</sup> und von PICK und WEBER<sup>21</sup> lassen jedoch erkennen, daß die durch die erreichbare Dotierung erzeugte Leerstellenzahl nur von der gleichen Größenordnung ist wie die Leerstellenzahl im thermischen Gleichgewicht bei etwa 700 °C, so daß ein wesentlicher Einfluß der Dotierung nicht zu erwarten ist.

KALBITZER<sup>12</sup> hat, ausgehend von seinen *Q*-Werten, einen Zwischengittermechanismus vorgeschlagen. Ob ein solcher Mechanismus mit dem von uns beobachteten niedrigeren *Q*-Wert von 0,6 eV vereinbar ist, bleibt dahingestellt. Die Berechnung von *D*<sub>0</sub>, wie sie ZENER<sup>22</sup> für den Fall eines Zwischengitter-Mechanismus vorgeschlagen hat, führt für das System KCl zu einem Wert, der sich nur um eine Größenordnung von dem für 400–700 °C experimentell gefundenen Ergebnis (Abschn. 2 a) unterscheidet. Für den Temperaturbereich unter 400 °C ergibt sich dagegen bei derartiger Berechnung von *D*<sub>0</sub> eine Diskrepanz um den Faktor 10<sup>6</sup> zwischen Theorie und Experiment.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Joint Euratom/United States Program (Kontrakt Nr. 028-64-1-TEE R + D) durchgeführt. Herrn Dr. FELIX danken wir für wertvolle Diskussionen, Frau FISCHER und Herrn MAXELON für Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

Der erstgenannte Verfasser fiel am 5. 2. 1965 einem Verkehrsunfall zum Opfer.

<sup>14</sup> H. GRÜNDIG, Z. Phys. **158**, 577 [1960].

<sup>15</sup> J.-F. LAURENT u. J. BÉNARD, J. Phys. Chem. Solids **3**, 7 [1957].

<sup>16</sup> J.-CH. BEAUMONT u. J. CABANE, C. R. Acad. Sci., Paris **252**, 113 [1961].

<sup>17</sup> H. J. ARNIKAR u. M. CHEMLA, C. R. Acad. Sci., Paris **242**, 2132 [1956].

<sup>18</sup> P. SCHMELING, persönliche Mitteilung.

<sup>19</sup> G. H. CURTIS u. J. H. REYNOLDS, Bull. Geol. Soc. Amer. **69**, 151 [1958].

<sup>20</sup> C. WAGNER u. P. HANTELMA<sup>n</sup>, J. Chem. Phys. **18**, 72 [1950].

<sup>21</sup> H. PICK u. H. WEBER, Z. Phys. **128**, 409 [1950].

<sup>22</sup> C. ZENER, in H. SHOCKLEY, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, John Wiley & Sons, New York 1952.