

Untersuchungen zur Diffusion von Tritium in Übergangsmetallen

G. SICKING und H. BUCHOLD

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

(Z. Naturforsch. 26 a, 1973—1980 [1971]; eingegangen am 21. September 1971)

Investigations of the diffusion of tritium in transition metals have been carried out by using "time-lag" methods.

The β -radiation, originating from tritium decay within a thin layer near the external surface of the metal, was taken as the signal to follow the change of tritium concentration with time in this layer. No passage of tritium atoms through the phase boundary is necessary for this method; the influence of energy barriers, which might retard this passage, can therefore not interfere.

Measurements with palladium at temperatures between 16.5 °C and 50 °C and vanishing hydrogen content in the Pd yielded:

$$D_T^0 = (10.5 \pm 3.0) \cdot 10^{-3} \cdot \exp\{- (6350 \pm 300) / R T\} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \quad (R T \text{ in cal/mole}).$$

The observed isotope effects in the diffusion of H, D and T in palladium are discussed.

At 25 °C diffusion coefficients of tritium in Pd/Ag-alloys of different compositions (0—70 atom-% Ag) were determined. They first decrease slowly with rising silver content up to 30% and then drop sharply to very low values at higher Ag-contents.

Measurements with tantalum at 25 °C yielded: $D_T = (0.50 \pm 0.25) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

1. Einleitung

Bei der Messung der Diffusion von Wasserstoff in Übergangsmetallen macht sich der Durchtritt durch die Phasengrenzen i. allg. störend bemerkbar¹. Die meisten Meßverfahren erbringen deshalb scheinbare Diffusionskoeffizienten, die den Einfluß von Hemmungen der Durchtrittsreaktion: $H_2\text{gas} \rightleftharpoons 2H_{\text{abs}}$ mitenthalten². In einigen Veröffentlichungen, die diesen Sachverhalt unberücksichtigt lassen, werden deshalb viel zu kleine Diffusionskoeffizienten und entsprechend zu hohe Aktivierungsenergien angegeben³.

Für die genaue Messung der Diffusion im kompakten Metall haben sich prinzipiell zwei Möglichkeiten der experimentellen Technik bewährt:

1. Der Einfluß der Durchtrittshemmung an den Phasengrenzen wird durch Aktivierung der Metalloberfläche unterdrückt.
2. Es werden Meßverfahren benutzt, bei denen die Durchtrittshemmungen nicht miterfaßt werden oder aber kein Durchtritt von Wasserstoff durch Phasengrenzen stattfindet.

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. SICKING, Westf. Wilhelms-Universität, Institut für Physikal. Chemie, D-4400 Münster (Westf.), Schloßplatz 4.

- ¹ G. BOHMHOFT u. E. WICKE, Z. Physik. Chem. N.F. **56**, 133 [1967].
- ² E. WICKE u. K. MEYER, Z. Physik. Chem. N.F. **64**, 225 [1969].
- ³ M. W. MALLETT u. B. G. KOEHL, J. Electrochem. Soc. **109**, 968 [1962].
- ⁴ A. KÜSSNER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. **66**, 675 [1962].

Die Unterdrückung der Durchtrittshemmung ist mit guten Erfolgen bisher nur bei Palladium und Pd-Legierungen gelungen, indem die Diffusionsprobe mit einer hochaktiven Palladium-Mohrschicht überzogen wird⁴. Diffusionsmessungen an solcherart aktivierten Proben erbrachten gut reproduzierbare und von der Probendicke unabhängige Diffusionskoeffizienten^{1, 5, 6}. Bei anderen Übergangsmetallen, insbesondere beim Tantal, schlügen Versuche zur wirksamen Oberflächenaktivierung bisher fehl⁷. Dann verbleiben nur die Meßverfahren der zweiten Art.

Die von DAYNES⁸ und BARRER⁹ entwickelten „time-lag“-Verfahren sind mit gutem Erfolg für Diffusionsmessungen benutzt worden¹⁰ und zählen – bei Einhaltung bestimmter Randbedingungen – zu den Meßverfahren, bei denen Durchtrittshemmungen an den Phasengrenzen die Meßergebnisse nicht beeinflussen. Das gilt insbesondere für den Fall, daß die Konzentrationsänderungen des Wasserstoffs im Metall in unmittelbarer Nähe der Oberfläche zeitlich verfolgt werden können, ohne daß

⁵ G. HOLLECK u. E. WICKE, Z. Physik. Chem. N.F. **56**, 155 [1967].

⁶ K. D. ALLARD, T. B. FLANAGAN u. E. WICKE, Z. Physik. Chem. N.F. **66**, 329 [1969].

⁷ H. ZÜCHNER u. E. WICKE, Z. Physik. Chem. N.F. **67**, 154 [1969].

⁸ H. DAYNES, Proc. Roy. Soc. London A **97**, 286 [1920].

⁹ R. M. BARRER, Trans. Faraday Soc. **35**, 628 [1939]; **36**, 1235 [1940].

¹⁰ H. ZÜCHNER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1490 [1970].



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 digitized 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.

Wasserstoff durch die Oberfläche auszutreten braucht. Beim Wasserstoffisotop Tritium ist dies durch Messung der aus der Metalloberfläche austretenden β -Strahlung möglich. Die Messung von Diffusionskoeffizienten mit dieser Methode wird im folgenden am Beispiel des Systems Palladium – Tritium beschrieben.

2. Meßprinzip

Das Prinzip von „time-lag“-Messungen besteht darin, daß auf der Vorderseite einer Diffusionsprobe das Phasengleichgewicht in kontrollierter Weise gestört und dann die zeitliche Verzögerung gemessen wird, mit der sich diese Störung an der Probenrückseite bemerkbar macht. Charakteristisch für das hier beschriebene Verfahren ist, daß die Probenrückseite für die diffundierende Spezies undurchlässig sein muß; es soll also die Randbedingung

$$(\partial c / \partial x)_{x=s} = 0$$

hier streng erfüllt sein. Die sonst störende Durchtrittshemmung wird bei dieser Versuchsführung somit gerade vorausgesetzt. Bei Verwendung von Tritium als diffundierender Spezies dient die aus der Probenrückseite austretende β -Strahlung als Meßsignal¹¹. Die nach der Zerfallsreaktion



emittierten β -Teilchen haben eine maximale Energie von 0,018 MeV. Für so niederenergetische Elektronen wird folgende Energie-Reichweite-Beziehung angegeben¹²:

$$R_{\max} = 773 E_{\max}^{1.7},$$

wobei E in MeV und R in mg/cm² einzusetzen ist. Daraus ergibt sich für die Elektronen des Tritiumzerfalls $R_{\max} = 0,84 \text{ mg/cm}^2$. Bei einer Dichte des Palladiums oder anderer Übergangsmetalle von etwa 10 g/cm³ ist die maximale Reichweite der β -Strahlen im Metall also

$$\Delta \approx 0,8 \mu.$$

Ein an der Rückseite der Diffusionsprobe befindliches Zählgerät kann somit nur die Zerfallsereignisse registrieren, die innerhalb einer rund 0,8 μ dicken Probenrandschicht stattfinden. Die Zeitverzögerung, mit der eine an der Vorderseite der Probe hervorgerufene Störung der Tritium-Konzentration an der

Probenrückseite ankommt, läßt sich daher durch laufende Registrierung der aus der rückwärtigen Probenrandschicht emittierten β -Teilchen bestimmen.

3. Zähl- und Registriereinrichtung

Bei den durchgeführten Messungen wurde ein Methandurchflußzähler der Fa. Friesike und Hoepfner (Typ FHT 650 D 1) benutzt. Dieser wurde fensterlos betrieben, indem die auf beiden Seiten blanke Pd-Folie selbst als Kathode geschaltet wurde (vgl. Abb. 1). Der Zähler arbeitete im Proportionalbereich. Die Zählrate ist ein Maß für die Menge des in der Probenrandschicht befindlichen Tritiums, wenn man β -Absorptionseffekte zunächst unberücksichtigt läßt.

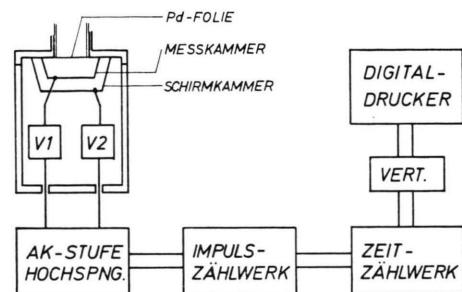


Abb. 1. Meß- und Registriereinrichtung.

Der Methandurchflußzähler besitzt Meß- und Schirmkammer, wodurch der Betrieb in Antikoinzidenz (Totzeit 10 μs) ermöglicht wurde. Hierdurch konnte die Nullrate erheblich gesenkt werden. Die in vorgewählten Zeitintervallen vom Impulszählwerk registrierten Impulse wurden fortlaufend von einem Digitaldrucker ausgedruckt.

4. Durchführung der Messungen

Die Diffusionsprobe – hier eine auf beiden Seiten blanke Pd-Folie – wurde auf das Ende eines Silberrohres dicht aufgeklebt. Das hierdurch entstehende Gefäß wurde mit tritiumhaltigem Elektrolyten gefüllt; die Vorderseite der Diffusionsfolie steht also mit dem Elektrolyten in Berührung. Die Rückseite der Probe bildet den Abschluß des erwähnten Methandurchflußzählers und befindet sich genau an der Stelle der Meßkammer, an der normalerweise das Einlaßfenster sitzt (vgl. Abb. 2).

Die für die „time-lag“-Messungen notwendige Störung der Tritiumkonzentration an der Probenvorderseite wurde elektrochemisch hervorgerufen, indem

¹¹ G. SICKING, Dissertation, Münster 1970.

¹² K. GUBERNATOR, Z. Phys. 152, 183 [1958].

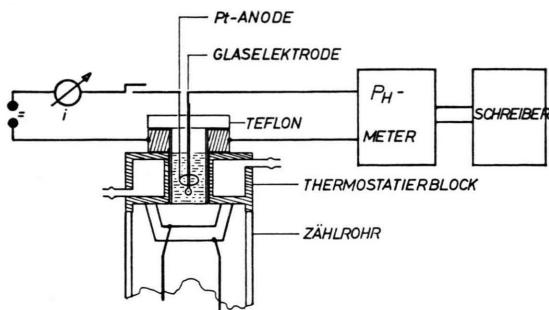


Abb. 2. Versuchsanordnung.

die Probe im tritiumhaltigen Elektrolyten kurzzeitig als Kathode geschaltet und hiermit ein Phasendurchtritt durch die blanke Oberfläche erzwungen wurde (Stromstoßmethode). Die geforderte Undurchlässigkeit der Probengrenzfläche gegen die Gasphase wurde experimentell wie folgt nachgeprüft:

Eine blanke, mit Tritium beladene Pd-Folie wurde von einem Methangassstrom umspült, welcher anschließend durch eine Ionisationskammer (Typ FH 56 Z 2) geleitet wurde. Bei einer Wasserstoffdurchlässigkeit der Probenoberfläche hätte sich Tritium im Methangassstrom nachweisen lassen müssen, die Ionisationskammer verzeichnete jedoch keine β -Aktivität¹¹.

Die Messungen selbst wurden in der α -Phase des Systems Palladium – Wasserstoff durchgeführt. Eine in den Elektrolyten eintauchende Glaselektrode¹³ (vgl. Abb. 2), die zuvor gegen eine Normal-Wasserstoffelektrode geeicht wurde, diente der Kontrolle des elektrochemischen Potentials an der Vorderseite der Pd-Folie. Diese Kontrolle war notwendig, um sicherzustellen, daß während des gesamten Versuchsablaufs die Beladungsgrenze $n_{\alpha \text{ max}}$ der α -Phase des Pd-Hydrids nicht überschritten wurde; bei Nichteinhaltung dieser Bedingung mißt man nicht mehr den DK in der α -Phase, sondern das Voranschreiten der α - β -Phasenumwandlung. Wegen dieses Sachverhaltes muß der zum Zeitpunkt $t = 0$ aufgegebene Stromstoß relativ klein bleiben. Um trotzdem eine möglichst große Impulsratenänderung auf der Probenrückseite zu erhalten, ist es notwendig, den Tritiumgehalt des Elektrolyten verhältnismäßig groß zu machen. Der erforderliche Tritiumgehalt läßt sich grob wie folgt abschätzen:

¹³ Die EMK der galvanischen Kette Glaselektrode/Elektrolyt/PdH_n hängt bei konstantem p_{H_2} (0,1-n. H₂SO₄) nur von der Wasserstoffbeladung n der Pd-Folie ab.

Die Diffusionsprobe sei eine Planscheibe der Dicke $s = 300 \mu$ mit dem Radius $r = 1 \text{ cm}$; sie möge zur Zeit $t \leq 0$ unbeladen sein. Die Dauer Δt des Stromstoßes sei so bemessen, daß die Probe bei Beendigung des Stromstoßes bis zu einer Eindringtiefe von $h = 9 \mu^{14}$ beladen sei; die Beladung habe in erster Näherung die Form eines Rechteckprofils mit der Höhe $n_{\alpha \text{ max}} = 0,0075$ bei 25 °C (vgl. Abb. 3). Für $t \rightarrow \infty$ hat sich die Beladung an allen Stellen der Probe dann auf den Wert

$$n_{\infty} = (h/s) n_{\alpha \text{ max}} \approx 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol H/mol Pd} \quad (1)$$

ausgeglichen. Auf Grund des radioaktiven Zerfallsgegesetzes:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (2)$$

und der Definition

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

kann man für die spezifische Aktivität eines Elektrolyten ansetzen:

$$A_s = \frac{\lambda^1 N_T^L}{3,7 \cdot 10^{10}}, \quad (4)$$

wobei ${}^1 N_T^L$ die Teilchenzahldichte des Tritiums in der Lösung ist.

Steht dieser Elektrolyt während des Stromstoßes im Gleichgewicht mit der Pd-Folie, wie man es in erster Näherung annehmen darf, so besteht zwischen dem Tritiumgehalt des Elektrolyten (L) und der festen Phase (F) folgender Zusammenhang:

$$\alpha = ({}^1 N_T^L / {}^1 N_H^L) \cdot (N_H^F / N_T^F) \approx 12 \text{ bei } 25 \text{ °C}^{11}, \quad (5)$$

wobei α der Gleichgewichtstrennfaktor ist und verschwindende Tritiumkonzentrationen im Elektrolyten und im Palladium angenommen wurden. Es folgt also:

$$A_s = \frac{\lambda \alpha {}^1 N_H^L N_T^F}{3,7 \cdot 10^{10} N_H^F}. \quad (6)$$

Das Verhältnis N_T^F / N_H^F ist für $t \rightarrow \infty$ an allen Stellen der Pd-Folie gleich. Betrachtet man nur die meßseitige Randschicht der Dicke $\Delta = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, so läßt sich die meßbare Zerfallsrate Z (s^{-1}) einführen:

$$\frac{N_T^F}{N_H^F} = \frac{Z/\lambda}{N_L n_{\infty} \rho_{\text{Pd}} \pi r^2 \Delta / M_{\text{Pd}}}. \quad (7)$$

¹⁴ Die Bedingung $h \ll s$ ist damit erfüllt (s. S. 1976).

Verlangt man eine Impulsratenänderung von 0 (bei $t=0$) auf 20 (bei $t \rightarrow \infty$) pro Sekunde, so muß die spezifische Aktivität des Elektrolyten nach (6) und (7) mindestens sein:

$$A_s = \frac{\alpha^1 N_H^L 20 M_{Pd}}{N_L n_\infty \rho_{Pd} \pi r^2 \Delta 3,7 \cdot 10^{10}}. \quad (8)$$

Dabei ist Absorption der β -Strahlung in der meßseitigen Randschicht nicht berücksichtigt.

Mit $^1N_H^L \approx 0,65 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und den Werten

$$\begin{aligned} \alpha &\approx 12, \\ M_{Pd} &\approx 100 \text{ g mol}^{-1}, \\ N_L &\approx 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ n_\infty &\approx 2,25 \cdot 10^{-4}, \\ \rho_{Pd} &\approx 12 \text{ g/cm}^3, \\ r &\approx 1 \text{ cm}, \\ \Delta &\approx 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \end{aligned}$$

ergibt sich:

$$A_s = 0,1 \text{ Ci cm}^{-3}. \quad (9)$$

Um bei optimal dosiertem Stromstoß eine Impulsrate von 20 s^{-1} für $t \rightarrow \infty$ zu erhalten, muß der Elektrolyt eine spezifische Aktivität von mindestens $0,1 \text{ Ci cm}^{-3}$ besitzen. Die Messungen wurden mit $0,1 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ der spezifischen Aktivität $A_s \approx 0,1 \text{ Ci cm}^{-3}$ durchgeführt. Die aufgegebenen Stromstöße waren kleiner als 0,5 As bei Stromstoßzeiten von $\Delta t \leq 2 \text{ s}$. Hieraus ergibt sich die Eindringtiefe des anfänglichen Konzentrationsprofils zu angenähert $h = \sqrt{2 D_T^0 \cdot \Delta t} \approx 9 \mu$ bei 25°C . Die bei 25°C an 300μ dicken Pd-Folien gemessenen Durchbruchzeiten lagen bei $t_D \approx 200 \text{ s}$. Zur Zeit $t \rightarrow \infty$ wurden unter den angegebenen Bedingungen etwa 10 Impulse pro Sekunde registriert.

5. Auswertung

Durch den zu Beginn des Versuchs aufgegebenen Stromstoß wird an der Vorderseite der Pd-Folie ein sehr schmales Konzentrationsprofil erzeugt (vgl. Abb. 3 links), welches sich im Laufe der Zeit innerhalb der Folie ausgleicht. Dieser Konzentrationsausgleich erscheint auf der Probenrückseite erst nach einer gewissen Verzögerungszeit. An der Stelle $x=s$

¹⁵ $h \ll s$ ist die Eindringtiefe des anfänglichen Konzentrationsprofils an der Vorderseite der Pd-Folie. Sie wird als die Strecke definiert, innerhalb der $f(x)$ auf 1% seines Anfangswertes $f(x=0)$ abgesunken ist.

¹⁶ $x=0$ bezeichnet die Elektrolytseite der Folie. Hier gilt $\partial c / \partial x = 0$ insbesondere auch wegen der geringen Löslich-

nimmt die Konzentrations-Zeit-Kurve einen S-förmigen Verlauf bis zur Endkonzentration c_∞ (Abb. 3 rechts); t_W ist die Wendepunktszeit und t_D die sogen. Durchbruchszeit. Letztere läßt sich graphisch als Schnittpunkt der Wendepunktstangenten an die $c_s(t)$ -Kurve mit der extrapolierten Anfangskonzen-

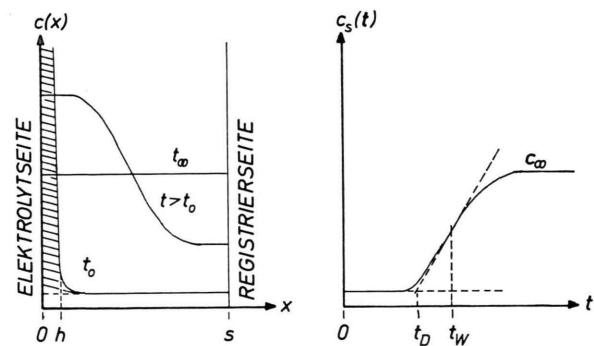


Abb. 3. Stromstoß-Methode.

tration bestimmen. Das beschriebene Diffusionsproblem ist durch folgende Anfangs- und Randbedingungen charakterisiert:

$$\begin{aligned} c &= c_0 + f(x) && \text{für } 0 \leq x \leq h \text{ bei } t=0, \\ c &= c_0 && \text{für } h \leq x \leq s \text{ bei } t=0, \end{aligned}$$

$$(\partial c / \partial x) = 0 \text{ bei } x=0 \text{ und } x=s \text{ für alle } t.$$

Die Lösung dieses Diffusionsproblems ergibt sich zu ¹⁷:

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{1}{s} \int_0^s (c_0 + f(x')) dx' \\ &+ \sum_{\nu=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\nu^2 \pi^2 D t}{s^2}\right) \cos\left(\nu \pi \frac{x}{s}\right) \\ &\cdot \frac{2}{s} \int_0^s (c_0 + f(x')) \cos\left(\nu \pi \frac{x'}{s}\right) dx', \end{aligned} \quad (10)$$

wobei x' eine Integrationsvariable der Wegkoordinaten ist. Der weitere Gang der Rechnung verläuft ganz analog dem bei ZÜCHNER ^{10, 18} angegebenen und führt unter der Annahme eines sehr schmalen

keits des Wasserstoffs im Elektrolyten, die einen Austritt aus der Folie praktisch verhindert (wenn der Elektrolyt nicht gerührt wird).

¹⁷ H. S. CARLSAW u. J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, Oxford Univ. Press, London 1959.

¹⁸ H. ZÜCHNER, Dissertation, Münster 1969.

Zusatzprofils $f(x)$, d. h. $h \ll s$, zu der Funktion:

$$c(x, t) \approx c_\infty + (c_\infty - c_0) \sum_{\nu=1}^{\infty} 2 \exp\left(-\frac{\nu^2 \pi^2 D t}{s^2}\right) \cos\left(\nu \pi \frac{x}{s}\right). \quad (11)$$

Man erkennt, daß die spezielle Form des Zusatzprofils $f(x)$ unter der Voraussetzung $h \ll s$ für die Auswertung unwesentlich ist und in (11) bereits nicht mehr auftaucht.

Für die an der Rückseite gemessene β -Aktivität gilt:

$$J(t) = \int_0^s k \cdot c(x, t) \exp\{-\nu(s-x)\} dx, \quad (12)$$

wobei ν den Absorptionskoeffizienten der β -Strahlung des Tritiums im Palladium bedeutet und k eine von der Zerfallskonstanten und der Zählausbeute abhängige Konstante darstellt. Infolge der Randbedingung $(\partial c / \partial x)_{x=s}=0$ und des sehr großen Wertes der Absorptionskonstanten ν ¹⁹ fällt in dem Integral von Gl. (12) nur der in unmittelbarer Nähe der Oberfläche gelegene Randbereich $x \leq s$ ins Gewicht, so daß man vereinfachend setzen kann:

$$J(t) = k \cdot c_s(t) \int_0^s \exp\{-\nu(s-x)\} dx = (k/\nu) c_s(t). \quad (13)$$

Einen für die Auswertung geeigneten Näherungswert von $c_s(t)$ erhält man, wenn man in Gl. (11) $x=s$ setzt und die Summenbildung nach dem zweiten Glied abbricht; es folgt:

$$J(t) = \frac{k}{\nu} \left\{ c_\infty + (c_\infty - c_0) \left[-2 \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{s^2}\right) + 2 \exp\left(-\frac{4 \pi^2 D t}{s^2}\right) \right] \right\}. \quad (14)$$

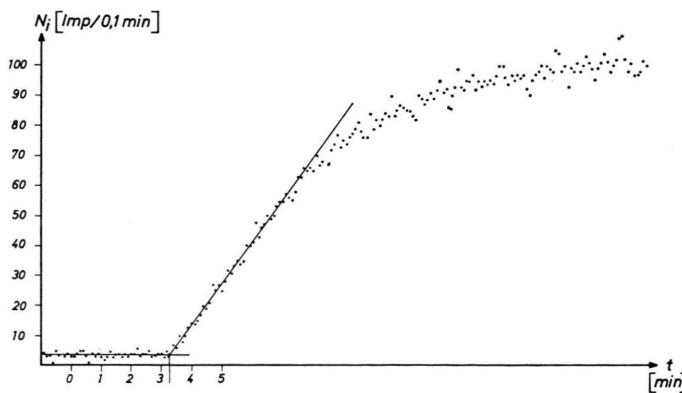


Abb. 4. Impulsraten-Zeit-Kurve.

¹⁹ ν liegt in der Größenordnung der reziproken maximalen Reichweite: $\nu \approx 1,25 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Der Fehler, mit dem der hieraus bestimmmbare Diffusionskoeffizient infolge der Vernachlässigung aller Glieder mit $\nu > 2$ behaftet ist, beträgt weniger als 2%^{10, 20}.

Die Funktion $J(t)$ verläuft gemäß Gl. (13) über einen Wendepunkt zu einem Sättigungswert, wie es Abb. 3 rechts für $c_s(t)$ zeigt. Aus der Bedingung $J''(t) = 0$ erhält man durch Differentiation von Gl. (14) für die Wendepunktszeit:

$$t_W = \frac{s^2}{\pi^2 D} \cdot \frac{4}{3} \ln 2. \quad (15)$$

Für die Durchbruchszeit folgt dann^{10, 20}:

$$t_D = (s^2/\pi^2 D) \cdot 0,494, \quad (16)$$

womit sich der Diffusionskoeffizient zu

$$D = (s^2/\pi^2 t_D) \cdot 0,494 \quad (17)$$

ergibt und bei bekannter Foliendicke s graphisch aus der Impulsraten-Zeit-Kurve ermittelt werden kann.

Abbildung 4 zeigt eine Impulsraten-Zeit-Kurve, wie sie an einer 300μ dicken Pd-Folie aufgenommen wurde. Die einzelnen Punkte stellen die Anzahl der registrierten Zerfallsereignisse pro 0,1 Minute dar. Jeder dieser Punkte ist infolge der Zufallsstatistik der Zerfallsereignisse mit einem relativen mittleren Fehler von $\sigma_R = \pm 100/\sqrt{N} \%$ behaftet, wenn \bar{N} das arithmetische Mittel von unendlich vielen Einzelmessungen (jeweils über 0,1 min) ist; d. h. 66,6% aller eingezeichneten Werte N_i liegen in einem Intervall von $\sigma = \pm \sqrt{N_i}$ um die ideale Impulsraten-Zeit-Kurve $\bar{N}_i(t)$ verstreut. Demzufolge kann die eingezeichnete Wendepunktstangente immer nur eine Ausgleichsgerade sein. Die Schwankung der Einzelwerte

²⁰ U. WESTERBOER, Privatmitteilung.

um diese Ausgleichsgerade beträgt im vorliegenden Fall (vgl. Abb. 4) in der Nähe des Wendepunktes $\sigma = \pm \sqrt{N_W} \approx \pm \sqrt{N_W} \approx \pm \sqrt{50} \approx \pm 7 \text{ Imp./0,1 min.}$

6. Meßergebnisse

a) Palladium - Wasserstoff

Nach der beschriebenen Methode wurde die Diffusion des Tritiums im nahezu leeren Pd-Gitter bei Gleichgewichtsdrucken von $10^{-8} \leq p_{H_2} \leq 10^{-4} \text{ atm}$ (α -Phase) gemessen²¹. Der Temperaturbereich umfaßte 16,5 bis 50 °C. Die erhaltenen Werte der Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 5 logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Die eingezeichneten Punkte stellen Mittelwerte mehrerer Messungen dar. Es ergibt sich folgende Arrhenius-Beziehung:

$$D_T^0 = (10,5 \pm 3,0) \cdot 10^{-3} \exp - \frac{6350 \pm 300}{R T} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \quad (18)$$

wobei die Bezeichnung D_T^0 andeutet, daß es sich um den DK des Tritiums im nahezu leeren Gitter, d. h. in der α -Phase bei $n \rightarrow 0$ handelt.

Die entsprechenden Ergebnisse für die Diffusion des leichten Wasserstoffs¹ (D_H^0) und die Diffusion des Deuteriums¹ (D_D^0) sind ebenfalls in Abb. 5 eingetragen.

b) Palladium - Silber - Wasserstoff

In ähnlicher Weise wurden an einer Reihe von Pd/Ag-Legierungen die Diffusionskoeffizienten des Tritiums bei 25 °C ebenfalls bei sehr kleinen Tri-

tium-Gehalten gemessen²¹. Die Meßergebnisse sind zusammen mit den entsprechenden Werten für den leichten Wasserstoff in Abb. 6 gegen den Atombruch des Silbers in den verwendeten Pd/Ag-Folien aufgetragen. Die eingezeichneten Werte sind mit einem

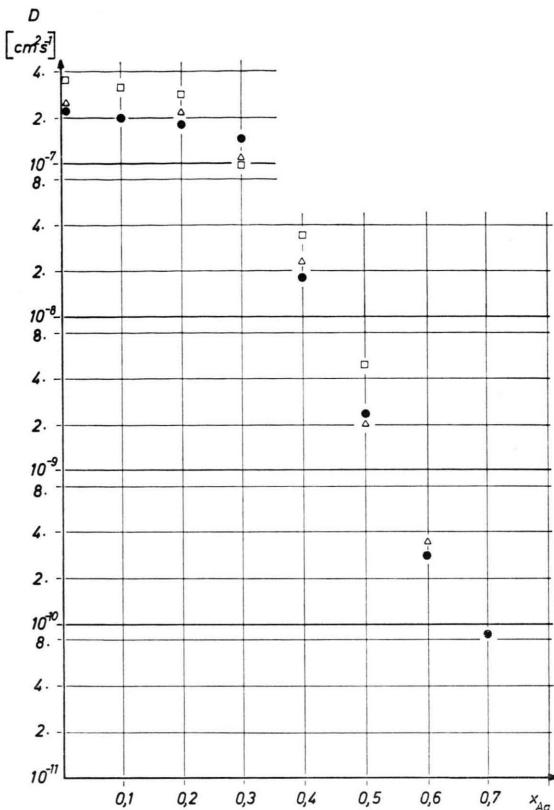


Abb. 6. $D(x_{\text{Ag}})$ -Diagramm (25 °C); D_H^0 nach HOLLECK²³ (extrapol.) □; D_H^0 nach ZÜCHNER¹⁰ △; D_T^0 eigene Werte ●.

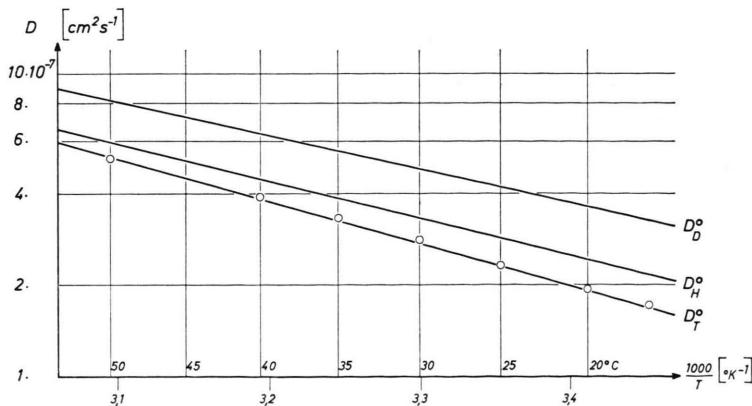


Abb. 5.
Temperaturabhängigkeit
der DK für $n \rightarrow 0$
(D_H^0 , D_D^0 nach BOHMHOLDT¹).

²¹ H. BUCHOLD, Diplomarbeit, Münster 1971.

²³ G. HOLLECK, J. Phys. Chem. **74**, 503 [1970].

mittleren Fehler von etwa $\pm 20\%$ behaftet; dieser ist im wesentlichen auf Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Foliendicke sowie in der graphischen Ermittlung der Durchbruchszeit zurückzuführen.

c) Tantal – Wasserstoff

Bei Vorversuchen mit recht hohen Stromstößen von 0,5 bis 2 A ließ sich bei Verwendung von 300 μ dicken Ta-Blechen auf der Probenrückseite nur eine sehr geringe Impulsratenänderung feststellen. Zur Erhöhung des Tritiumgehaltes im Metall wurde deshalb die beschriebene Stromstoß-Methode durch eine Sprungmethode ersetzt. Hierbei wird die Konzentration des Tritiums an der Probenvorderseite sprunghaft um einen Betrag Δc erhöht und fortan konstant gehalten; elektrochemisch bedeutet dies eine sprunghafte Erhöhung des Potentials an der als Kathode geschalteten Meßprobe. Auch diese an der Vorderseite aufgegebene Störung macht sich an der Meßseite erst nach einer Durchbruchszeit t_D bemerkbar, um dann wiederum nach Durchlaufen einer S-förmigen Kurve einem Grenzwert zuzustreben. Der Zusammenhang zwischen DK und t_D ist hier – abweichend von der Stoßmethode – gegeben durch die Beziehung¹¹

$$D = (s^2/\pi^2 t_D) \cdot 0,758. \quad (19)$$

Mit dieser Methode konnten hinreichend große Meßsignale erhalten werden. Der Mittelwert von vier bei 25 °C durchgeföhrten Messungen beträgt²¹:

$$D_T = (0,5 \pm 0,25) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (20)$$

Der recht hohe Fehler von $\pm 50\%$ kommt dadurch zustande, daß auch bei der Sprungmethode die $c_s(t)$ -Kurve noch recht flach ansteigt, was sich bei der graphischen Auswertung ungünstig auswirkt.

7. Diskussion der Meßergebnisse

a) Palladium – Wasserstoff

Aus der Gegenüberstellung der Arrhenius-Beziehungen für die Diffusion der drei Isotope im Palladium

$$\begin{aligned} D_H^0 &= (3,65 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \exp \left\{ -\frac{5600 \pm 100}{R T} \right\}^1 \\ D_D^0 &= (2,50 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \exp \left\{ -\frac{5150 \pm 70}{R T} \right\}^1, \\ D_T^0 &= (10,5 \pm 3,0) \cdot 10^{-3} \exp \left\{ -\frac{6350 \pm 300}{R T} \right\}, \end{aligned}$$

ist ersichtlich, daß sich die beim Übergang vom Protium zum Deuterium festzustellende Richtung

des Isotopieeffektes beim Übergang zum Tritium sowohl bezüglich der Häufigkeitskonstanten als auch der Aktivierungsenergie umkehrt. Dieser Sachverhalt geht auch aus Abb. 5 hervor. Da die Schwingungsfrequenzen der Einzelisotope in den Oktaederlücken des kfz Palladiums vom H zum T gleichmäßig abnehmen:

$$\begin{aligned} \nu_H &= 12,9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad (\text{s. Anm. } 22), \\ \nu_D &= 8,8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad (\text{s. Anm. } 22), \\ \nu_T &= 7,1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad (\text{s. Anm. } 11), \end{aligned}$$

ist dieses Ergebnis völlig unerwartet. Nach ersten Abschätzungen läßt sich dieser unerwartete Effekt durch einen Elementarsprung der Diffusion erklären, bei dem die Wasserstoffisotope den Energiewall zwischen benachbarten Oktaederlücken nicht überspringen, sondern auf der Höhe gewisser angeregter Schwingungsniveaus durchtunnellen¹¹.

b) Palladium – Silber – Wasserstoff

Aus Abb. 6 geht hervor, daß die Diffusionskoeffizienten des Tritiums mit steigendem Atombruch x_{Ag} des dem Pd zulegierten Silbers abnehmen. Diese Abnahme ist zunächst bis $x_{Ag} \approx 0,30$ recht gering, wird dann jedoch mit weiter steigendem Silbergehalt sehr beträchtlich.

Die in Abb. 6 eingezzeichneten Werte für die Diffusion des leichten Wasserstoffs stammen von ZÜCHNER¹⁰ (elektrochemische Stoßmethode) und HOLLECK²³ (gasvolumetrisches „time-lag“-Verfahren bei hohen Temperaturen) und nehmen im wesentlichen den gleichen Verlauf. Sichere Aussagen über den Isotopieeffekt der Diffusion in Pd/Ag-Legierungen lassen sich wegen der noch geringen Zahl von Meßpunkten – insbesondere fehlen noch Messungen bei anderen Temperaturen sowie Messungen mit Deuterium – nicht machen.

c) Tantal – Wasserstoff

Der für die Diffusion des Tritiums im Tantal gefundene Diffusionskoeffizient:

$$D_T = (0,5 \pm 0,25) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

befindet sich – wenn man die Schwierigkeiten der Diffusionsuntersuchungen am Tantal berücksichtigt – in guter Übereinstimmung mit den jüngsten röntgenographischen⁷:

$$D_H = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

²² E. WICKE u. G. H. NERNST, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68**, 224 [1964].

und gravimetrischen²⁴:

$$D_H = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Messungen mit leichtem Wasserstoff. Sowohl die Messungen mit Tritium als auch die röntgenografischen und gravimetrischen Methoden sind von Durchtrittshemmungen unabhängig. Die Übereinstimmung der Ergebnisse macht deutlich, daß früher für 25 °C veröffentlichte Werte von 10^{-9} oder gar $10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ auf den Einfluß von Grenzflächenreaktionen zurückzuführen sind.

²⁴ E. WICKE u. A. OBERMANN, Z. Physik. Chem. N.F. (im Druck). — A. OBERMANN, Diplomarbeit, Münster 1970.

Herrn Prof. Dr. E. WICKE möchten wir an dieser Stelle für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen herzlich danken. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit mit Personal- und Sachmitteln.

Mass Fractionation and the Isotopic Anomalies of Xenon and Krypton in Ordinary Chondrites

E. W. HENNECKE and O. K. MANUEL

Department of Chemistry, University of Missouri, Rolla, Missouri (USA)

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1980—1986 [1971]; received 7 August 1971)

The abundance and isotopic composition of all noble gases are reported in the Wellman chondrite, and the abundance and isotopic composition of xenon and krypton are reported in the gases released by stepwise heating of the Tell and Scurry chondrites. Major changes in the isotopic composition of Xe result from radiogenic Xe^{129} and from variations in the isotopic mass fractionation pattern in the different temperature fractions. The isotopic composition of trapped krypton in the different temperature fractions of the Tell and Scurry chondrites displays smaller fractional changes than xenon, but the isotopic composition of these two gases covary in the manner expected from mass dependent fractionation.

Many clues of early geologic events have been recorded in the stable noble gases, He, Ne, Ar, Kr and Xe. The chemical inertness and volatile nature, even at relatively low temperatures, resulted in almost complete loss of these elements from more condensable material when solid planetary matter formed in our solar system. Many isotopic anomalies of these elements have been generated in solid planetary material subsequent to this separation, by induced nuclear reactions and by natural radioactive decay of more abundant elements.

Although the generation of isotopic anomalies of all the stable noble gases by nuclear processes is well documented, there is also evidence for the production of isotopic anomalies of noble gases by simple isotopic mass fractionation at the time of the separation of these from more condensable elements. In 1949 SUESS¹ and BROWN² independently

noted that a comparison of the earth's inventory of noble gases with the solar abundances of these elements shows preferential loss from terrestrial material of the gases lighter than krypton. Subsequent work on noble gases in terrestrial sediments³ found high concentrations of xenon which, when added to the atmospheric inventory of noble gases, show that the earth's fractionation of noble gases extends to the heaviest stable gas, xenon. The trapped noble gases in stone meteorites display a similar fractionation pattern^{4, 5} with the xenon preferentially retained over neon by a factor $\approx 10^4 - 10^5$.

SIGNER and SUESS⁶ discussed the role of mass fractionation in generating isotopic anomalies of neon and argon in planetary material. They noted a covariance of $\text{Ar}^{36}/\text{Ar}^{38}$, $\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{22}$ and $\text{Ne}^{20}/\text{Ar}^{36}$ ratios in atmospheric and meteoritic gases. MANUEL⁷ reported variations in the trapped $\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{22}$

Reprint requests to Prof. Dr. O. K. MANUEL, Department of Chemistry, University of Missouri-Rolla, Rolla/Missouri 65401, USA.

¹ H. E. SUESS, J. Geol. **57**, 600 [1949].

² H. BROWN, The Atmosphere of the Earth and the Planets, University of Chicago Press, Chicago 1949.

³ R. A. CANALAS, E. C. ALEXANDER, JR., and O. K. MANUEL, J. Geophys. Res. **73**, 3331 [1968].

⁴ J. H. REYNOLDS, Phys. Rev. Letters **4**, 351 [1960].

⁵ O. K. MANUEL and M. W. ROWE, Geochim. Cosmochim. Acta **28**, 1999 [1964].

⁶ P. SIGNER and H. E. SUESS, in: Earth Science and Meteorites, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1963.

⁷ O. K. MANUEL, Geochim. Cosmochim. Acta **31**, 2413 [1967].