

eines Metall und der Lösung zu gewinnen. Dabei leisten Autoradiographien besonders gute Dienste.

Beim Erhitzen in einer Wasserdampfatmosphäre erfolgt die Massenzunahme des Zirkoniums nach einem parabolischen Zeitgesetz. Der Knickpunkt der Kurve zeigt das Platzen der Oxidschicht an, der Wasserdampf kann dann ungehindert zum Metall vordringen.

In wäßrigen Elektrolytlösungen sind Zirkonium und Zircaloy-2 bemerkenswert stabil – sofern keine komplexbildenden Fluorid-Ionen vorhanden sind. Auch in 6 N HCl beträgt die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit bei 97 °C nur etwa 0,2 µg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Ein Austausch zwischen markierten Zirkoniumionen in Lösung und Metall ist nicht festzustellen. Die markierten Zirkoniumionen in der Lösung beteiligen sich in sehr geringem Umfang an der Korrosion, die als Lochkorrosion abläuft.

Sehr viel stärker wird die Korrosion, wenn Eisen(III)- oder Kupfer(II)-Salze zugegen sind. Die Versuchsergebnisse unter verschiedenen Bedingungen werden verglichen und diskutiert. Die Lochkorrosion ist schon im Frühstadium autoradiographisch nachweisbar. Gemeinsam mit dem Zirkonium erscheinen seine Legierungspartner in der Lösung, das Eisen in verhältnismäßig großen Mengen.

Ganz anders als in wäßrigen Elektrolytlösungen verhält sich Zirkonium in Lösungen mit organischen Lösungsmitteln, z.B. in alkoholischer Salzsäure. Bei hinreichend niedrigem Wasser gehalt (unter etwa 1 %) kann sich die schützende ZrO<sub>2</sub>-Deckschicht nicht neubilden, und das Zirkonium löst sich rasch auf. Bei Zircaloy-2 haben die Legierungspartner einen sehr ungünstigen Einfluß; die Auflösungsgeschwindigkeit ist bedeutend höher; das Zirkonium wird völlig zerfressen. Es bleibt ein schwarzer Rückstand, der Zirkoniumhydrid enthält.

Die Versuche haben Bedeutung im Hinblick auf die Verwendung von Zirkonium und Zirkoniumlegierungen in organisch moderierten Reaktoren. Dort ist die schützende ZrO<sub>2</sub>-Deckschicht gefährdet, wenn kein Wasser zugegen ist. Der ungünstige Einfluß der Legierungspartner beruht wahrscheinlich darauf, daß die ZrO<sub>2</sub>-Deckschicht chemisch nicht mehr so resisteht ist, wenn sie Fremdionen enthält.

### Radiometrische Isotopenhäufigkeitsanalyse von <sup>233</sup>U—<sup>235</sup>U-Gemischen

E. Merz, Jülich

Abbrandanalysen von Kernbrennstoffen werden heute in den meisten Fällen radiometrisch über die quantitative Bestimmung eines Spaltnuklids, beispielsweise <sup>95</sup>Zr, <sup>137</sup>Cs, <sup>144</sup>Ce, durchgeführt. Diese Isotopenhäufigkeitsanalyse versagt in Fällen, in welchen die zwei durch thermische Neutronen spaltbaren Uranisotope <sup>233</sup>U und <sup>235</sup>U nebeneinander vorliegen wie es bei Einzonen-Thoriumbrutreaktoren geschehen kann.

Man kann auf radiometrischem Weg trotzdem zum Ziel gelangen: Man mißt dazu in einer unbekannten Uranprobe das neutroneninduzierte Radioaktivitätsverhältnis von zwei Spaltnukliden, deren Spaltausbeuten für <sup>233</sup>U und <sup>235</sup>U wesentlich verschieden sind. Durch Vergleich mit reinen <sup>233</sup>U- und <sup>235</sup>U-Standards, die unter identischen Bedingungen mitbestrahlt werden, läßt sich der unbekannte Gehalt an <sup>233</sup>U und <sup>235</sup>U in der Probe ermitteln. Zwei Nuklidpaare, <sup>103</sup>Ru/<sup>89</sup>Sr und <sup>103</sup>Ru/<sup>131</sup>I, eignen sich besonders gut. Außerdem läßt sich in denselben Uranproben der Gehalt an <sup>238</sup>U gleichzeitig über die Messung der (n,γ)-induzierten <sup>239</sup>Np-γ-Aktivität ermitteln.

### Verwendung von Borverbindungen in gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren

H. Nickel, Jülich

In gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren wird der Einsatz von Steuerelementen diskutiert, die Bor oder Borverbindungen enthalten. Daraus ergibt sich die wichtige Frage nach der

Stabilität borhaltiger Substanzen in einer Graphitmatrix bei hohen Temperaturen.

Aus emissionsspektroskopischen Messungen ergab sich, daß in borhaltigen Graphitelektroden (Kohlelichtbogen) das Bor stets in Richtung Brennfleck, also zur heißen Zone diffundiert (ca. 0,5 mm/sec). Die Geschwindigkeit dieses Bortransports ist sowohl davon abhängig, wie das Bor chemisch vorliegt als auch vom Graphitierungsgrad und der Dichte der Graphitmatrix. Als Diffusionsmechanismus wird sowohl eine kombinierte Bor-Leerstellenwanderung als auch eine Art Korngrenzendiffusion entlang von Porenkanälen diskutiert.

Borhaltige „coated particles“ eignen sich zum Einsatz im Reaktor (> 1000 °C) nur dann, wenn sie eine dichte isotrope Hochtemperatur-Pyrokohlenstoffschicht umschließen. Eine geringfügige Boraustragung durch die Pyrokohlenstoffschicht in die umgebende Graphitmatrix läßt sich jedoch bei langer thermischer Behandlung nicht vollständig vermeiden.

### Zur radiochemischen Bestimmung von Spaltelementaktivitäten in bestrahlten Brennelementen<sup>[\*]</sup>

H. Wertenbach und A. v. Baeckmann, Karlsruhe

Zur radiochemischen Bestimmung der Verteilung der einzelnen Spaltnuklide im Brennelement nach der Bestrahlung wurden für Spalt-Sr, -Zr, -Mo, -Ru, -Te, -J, -Cs, -Ba und -Ce möglichst einfache Trenn- und Meßvorschriften ausgearbeitet<sup>[1]</sup>. Der Spaltproduktlösung wird dabei eine genau bekannte inaktive Trägermenge des zu bestimmenden Elements zugesetzt und für eine homogene Vermischung von Träger und den isopen Spaltnukliden gesorgt.

Auf Fällungs- und Extraktionsoperationen zur radiochemisch und chemisch reinen Abtrennung des interessierenden Elements folgte bisher die Endfällung, die (meist gravimetrische) Bestimmung der chemischen Ausbeute sowie die Messung der Aktivität. Eine wesentliche Vereinfachung ist durch Zusatz einer bekannten unterstöchiometrischen Menge an Fällungsmittel möglich<sup>[2]</sup>. Wir fällen nunmehr einen genau bekannten, gleichbleibenden Teil der zugesetzten Trägermenge und prüfen, ob die Fällung unterstöchiometrisch war. Damit erübrigt sich eine gesonderte Bestimmung der chemischen Ausbeute. Die Reproduzierbarkeit konnte dadurch teilweise bedeutend verbessert werden ( $s_{68} = 1-2,5\%$ ). Die Endfällungen führen wir nunmehr in folgender Weise jeweils bei Siedetemperatur durch:

Er wird aus ammoniakalischer Lösung (10 ml, 0,25 mmol Sr-Träger) mit genau 5 ml 0,02 M Oxalsäure gefällt. Zr fallen wir aus 6 N HF-Lösung (8 ml, 0,25 mmol Zr-Träger) mit genau 5 ml 0,04 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung. Das Verhältnis Ba:Zr im Niederschlag ist konstant ( $\approx 2,12$ ). Mo fällen wir aus essigsaurer, ammoniumacetat-gepufferter, phosphatfreier Lösung (15 ml, 0,4 mmol Mo-Träger) mit genau 5 ml 0,03 M Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-Lösung. Die salzaure (3 N) Tellur(IV)-Lösung (10 ml, 0,3 mmol Te-Träger) wird mit genau 5 ml 0,08 M TiCl<sub>3</sub>-Lösung zur Reduktion Te<sup>4+</sup> → Te<sup>0</sup> versetzt. Jod (Träger: 0,3 mmol J) wird aus 25 ml 0,5 N salzsaurer Lösung mit genau 5 ml 0,01 M PdCl<sub>2</sub>-Lösung gefällt. Cs (Träger: 0,5 mmol Cs) fällen wir aus essigsaurer Lösung (40 ml) durch Zugabe von genau 10 ml 0,0146 M Natrium-tetraphenylborat-Lösung<sup>[2]</sup>. Ba wird aus schwach salzsaurer Lösung (10 ml, 0,25 mmol Ba-Träger) mit genau 5 ml 0,02 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gefällt. Ce (Träger: 0,25 mmol) fällen wir aus 0,02 N salpetersaurer Lösung (6 ml) mit genau 5 ml einer 0,025 M Oxalsäurelösung.

[VB 35]

[\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe, auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

[1] A. v. Baeckmann, H. Schroeder, H.-H. Stamm u. H. Wertenbach, Abtrennung und radiochemische Bestimmung von Spaltelementaktivitäten, KFK 387 (1965).

[2] A. v. Baeckmann, Z. analyt. Chem. 223, 161 (1966).