

In Abb. 1 ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit vom Druck wiedergegeben. Es ist zu beachten, daß die angegebenen Temperaturen nur Durchschnittswerte derjenigen Zonen des Lichtbogens sind, in denen sich die emittierenden C_2 -Moleküle befinden; denn wegen der starken Blasenbildung am Lichtbogen mußte mit einer Zwischenabbildung gearbeitet werden, die das Licht der verschiedenen Volumenelemente des Bogens mischte. Der Fehler des Meßverfahrens beträgt etwa ± 500 grad. (Der formal errechnete mittlere quadratische Fehler beträgt dagegen nur etwa ± 100 grad.)

Es wurde weiter gefunden, daß auch die Länge des Lichtbogens (und damit auch die Brenndauer) mit abnehmendem Druck zunimmt, wobei sich die Farbe des Lichtbogens von rein gelb bei Normaldruck nach blau bei 5 Torr ändert. In Abb. 2 ist die gemessene Bogenlänge in Abhängigkeit vom Druck wiedergegeben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, deren Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Massenspektrometrische Untersuchung der Photoionisation von Argon

Von E. SCHÖNHEIT

I. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. 16 a, 1094—1096 [1961]; eingeg. am 2. August 1961)

Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Photoionisation von Gasen wurden fortgesetzt mit der Messung des Wirkungsquerschnittes von Argon als

Funktion der Wellenlänge im Bereich von 410 Å bis 802 Å. Die experimentelle Anordnung und die Methode waren in einer früheren Arbeit kurz beschrieben worden¹. Das spektrale Auflösungsvermögen konnte auf 2 Å gesteigert werden; dem entspricht (bezogen auf 800 Å) eine Energieauflösung von 0,04 eV. Als Lichtquelle diente weiterhin die kondensierte Kapillarentladung in Argon. Es standen für die Messungen in dem genannten Wellenlängenbereich 76 Spektrallinien zur Verfügung. Durch Verwendung einer rotierenden Fun-

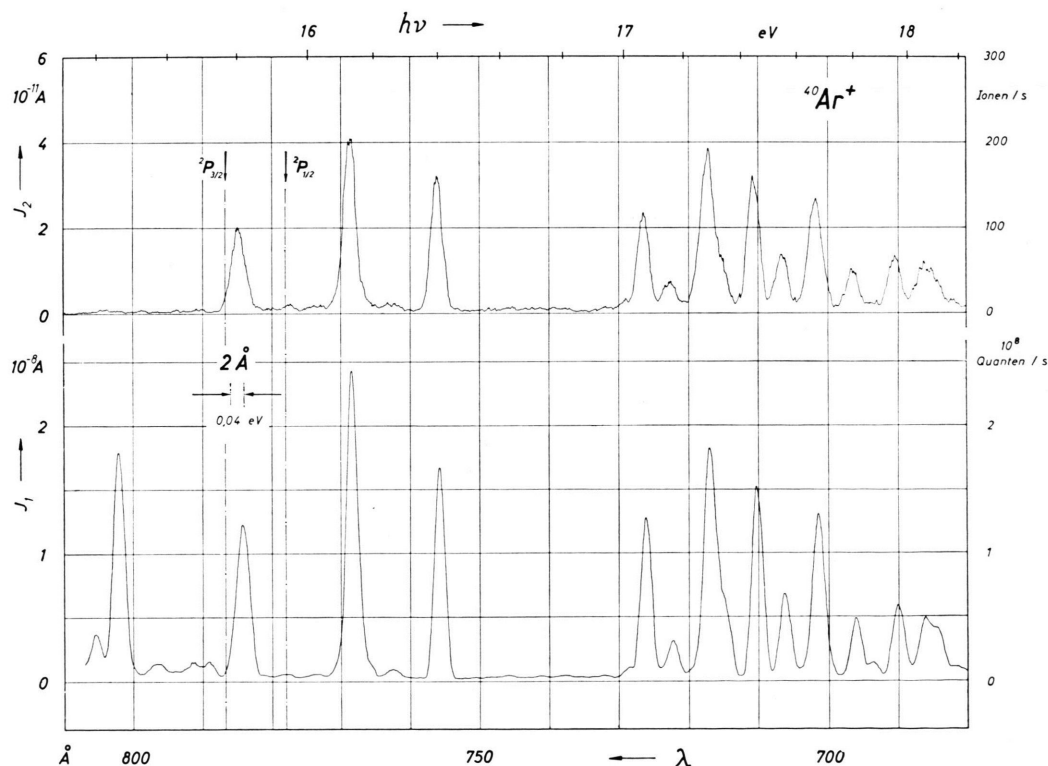


Abb. 1. Ausschnitt einer simultanen Registrierung des Lichtquantenstromes J_1 und des Ionenstromes J_2 als Funktion der Wellenlänge bei fest auf die Masse des Isotops $^{40}\text{Ar}^+$ eingestelltem Massenspektrometer. Linke Ordinatenkala: Multiplierströme, rechte Skala: absolute Werte von J_1 und J_2 . Spektrales Auflösungsvermögen 2 Å, Zeitkonstanten 1 sec (J_1) und 3 sec (J_2), Vorschub 0,1 Å/sec, Druck in der Ionisationskammer $1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Mit $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ sind die beiden bei 786,72 Å (15,76 eV) bzw. 777,96 Å (15,94 eV) liegenden Ionisationspotentiale angedeutet.

¹ E. SCHÖNHEIT, Z. Naturforsch. 15 a, 841 [1960].



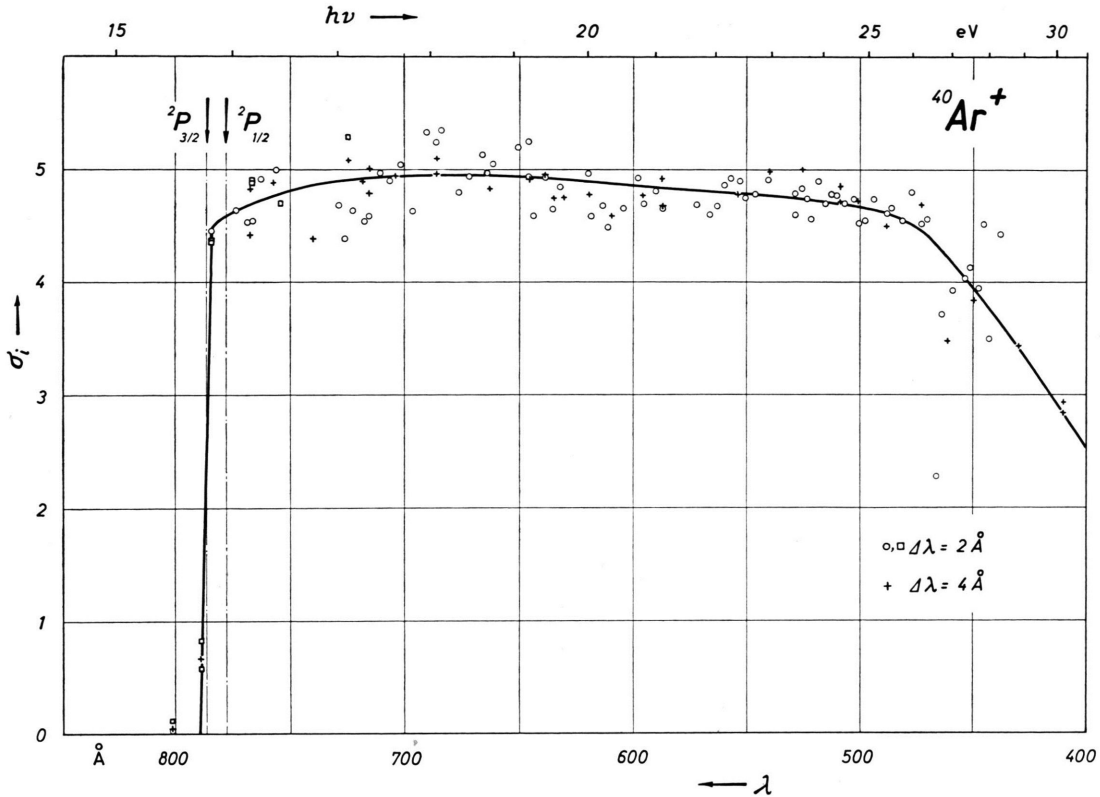


Abb. 2. Wirkungsquerschnitt der Photoionisation σ_i von Argon (Isotop ^{40}Ar) in relativen Einheiten als Funktion der Wellenlänge. Ergebnis mehrerer Meßreihen. Spektrales Auflösungsvermögen 2 \AA , bei einer Meßreihe 4 \AA , Druck in der Ionisationskammer $1 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$. Zur Bedeutung von $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ vgl. Abb. 1.

kenstrecke als Schalter für den Entladekreis und mit Hilfe einer Regelschaltung konnte der Quantenstrom der einzelnen Spektrallinien stabilisiert werden, so daß eine gute Konstanz über lange Zeit erreicht wurde (besser als 1%).

Der Druck in der Ionisationskammer betrug etwa $1 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$; er wurde laufend mit einem Ionisationsmanometer gemessen. Die Überprüfung der Abhängigkeit des Ionenstromes vom Druck ergab einen proportionalen Zusammenhang bis $2 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$. Dadurch konnten die gemessenen Ionenströme entsprechend dem jeweiligen, nur langsam sich ändernden Druck in der Ionisationskammer korrigiert werden.

Der Ionennachweis erfolgte ausschließlich mit dem früher beschriebenen Ionenwandler-Detektor². Die Meßgenauigkeit der Ionenströme, die zwischen etwa $2 \cdot 10^{-18}$ und $3 \cdot 10^{-17} \text{ A}$ lagen, war nur durch die statistischen Schwankungen gegeben.

Die simultane Registrierung des Lichtquanten- und Ionenstromes bei fest auf die Masse des Isotops $^{40}\text{Ar}^+$ eingestelltem Massenspektrometer und Variation der Wellenlänge ergab einerseits das UV-Spektrum und andererseits ein „Ionisierungsspektrum“ mit peaks, die

den einzelnen Spektrallinien entsprachen. Einen Ausschnitt aus einer solchen Messung zeigt Abb. 1. J_1 und J_2 sind die Anodenströme der zum Licht- bzw. Ionennachweis verwendeten Sekundärelektronen-Vervielfacher. Die rechte Ordinatenkala gibt die hierzu proportionalen Lichtquanten- und Ionenströme im absoluten Maß an. Die beiden, bei $786,72 \text{ \AA}$ ($15,76 \text{ eV}$) und $777,96 \text{ \AA}$ ($15,94 \text{ eV}$) liegenden Ionisierungspotentiale³ — entsprechend dem $^2P_{3/2}$ - bzw. $^2P_{1/2}$ -Zustand des Argonions (RÖNTGEN-Term M_3 bzw. M_2) — sind als Pfeile eingetragen. Oberhalb der langwelligen Grenze trat keine Ionisierung auf.

Die Bestimmung des Wirkungsquerschnittes erfolgte nicht unter Variation der Wellenlänge, sondern nach der Methode jeweils konstant eingestellter Wellenlänge und gleichzeitiger Registrierung beider Multiplierströme über längere Zeit. Die Zeitkonstante der Ionenstrommessung betrug hierbei 10 sec . Damit ergab sich als mittlerer Fehler bei starken Linien etwa $\pm 2\%$, bei schwachen Linien bis zu etwa $\pm 8\%$, während die Meßgenauigkeit des Quantenstromes rund $0,5\%$ betrug. In Abb. 2 ist das Ergebnis mehrerer Meßreihen zusammengefaßt. Der relative Wirkungsquerschnitt σ_i wurde

² E. SCHÖNHEIT, Z. Naturforsch. **15 a**, 839 [1960].

³ G. L. WEISSLER, Photoionization in Gases, Handb. d. Phys., Springer-Verlag, Berlin 1956, Bd. 21.

aus dem Quotienten des Ionenstromes und des Quantenstromes für jede einzelne Wellenlänge erhalten. Dabei betrug das Intensitätsverhältnis der schwächsten und stärksten verwendeten Linien rund 1 : 20. Im Bereich von der ersten Ionisierungsgrenze bis etwa 480 Å ändert sich σ_i nur wenig, im Gegensatz zu den Annahmen und Messungen von WEISSLER^{3,4}. Inwieweit sich mit den aufgetretenen Streuungen Mehrfachanregungen, die zur Autoionisation führen, andeuten, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

⁴ G. L. WEISSLER, J. A. R. SAMSON, M. OGAWA u. G. R. COOK, J. Opt. Soc. Amer. **49**, 338 [1959].

Diffusion drei- und vierwertiger Spaltprodukt-Ionen in UO_2

Von F. SCHMITZ und R. LINDNER

Kernchemisches Institut der Technischen Hochschule, Göteborg, Schweden

(Z. Naturforsch. **16 a**, 1096—1097 [1961]; eingeg. am 24. Juli 1961)

Die Diffusion der Spaltedelgase in UO_2 ist mehrfach untersucht worden¹; über die Diffusion der nichtflüchtigen Spaltprodukte dagegen existieren nur wenige Angaben. Auch ihr Verhalten könnte von praktischer Bedeutung sein, nämlich wenn z. B. an Begrenzungen der Brennstoffzone Reaktionen eintreten, bei denen die Diffusion innerhalb des Oxydes der zeitbestimmende Faktor ist.

In vorliegender vorläufiger Notiz wird die Messung der Diffusion von Y-91, Zr-95 und Pm-147 im Temperaturbereich 1120—1450 °C beschrieben. Hierdurch sollte einerseits indirekt Aufschluß über das Verhalten des „Neutronengiftes“ Sm-149 erhalten werden, andererseits der Einfluß von Ionenradius und -ladung auf die Aktivierungsenergie der Diffusion untersucht werden.

Als Probekörper wurden UO_2 -Sintertabletten der AB Atomenergi, Stockholm, von 10 mm Durchmesser und 2 mm Dicke benutzt; ihre Dichte betrug bei den Versuchen mit Y-91 10,55 g/cm³; bei den Versuchen mit Zr-95 und Pm-147 10,66 g/cm³. Nach Planschleifen wurden diese Tabletten in üblicher Weise² mit dem von Radiochemical Centre, Amersham, praktisch trägerfrei bezogenen Leit isotop bedampft entsprechend einer Zählrate von etwa 50 000 ipm. (Zr-95 war vorher von Nb-95 mittels Ionenaustausch³ befreit worden.)

Nach dem Diffusionsversuch (in strömendem reinem Wasserstoff) wurde der Konzentrationsverlauf des Leit isotopes nach fraktionierter Abschleifung mittels einer geeigneten Apparatur⁴ bestimmt.

Danach kann der Konzentrationsverlauf nach Messungen der einzelnen Fraktionen (mit der Entfernung x

Aus gesonderten Messungen, die mit gleichen Monochromator-Spaltweiten und ebenfalls in der 1. Ordnung durchgeführt wurden, ergab sich für das 1. Ionisierungspotential (Grundzustand des Argonions) der Wert $(15,75 \pm 0,04)$ eV aus der Grenzwellenlänge (787 ± 2) Å in Übereinstimmung mit dem bekannten, spektroskopisch ermittelten Wert. Das bei 420 Å (29,5 eV) liegende, der Abtrennung eines s-Elektrons entsprechende Ionisierungspotential ($^2\text{S}_{1/2}$ -Zustand des Argonions, RÖNTGEN-Term M_1) konnte nicht beobachtet werden, da in diesem Bereich nur wenige hinreichend starke Spektrallinien verfügbar waren.

von der ursprünglichen Stirnfläche) direkt dargestellt werden und gemäß

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

der Diffusionskoeffizient D berechnet werden. Alternativ kann die jeweils auf der Tablette verbleibende Restaktivität A_x aufgetragen werden und — falls keine meßbare Strahlungsabsorption im Diffusionsmedium vorliegt — die Auswertung gemäß: $A_x/A_0 = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ erfolgen.

Der theoretisch geforderte Konzentrationsverlauf war bei Sintertabletten innerhalb der ersten 1—3 μ annähernd erfüllt und der Koeffizient der Gitterdiffusion konnte berechnet werden; bei größeren Eindringtiefen dagegen war $\ln C$ nicht mehr proportional x^2 , sondern proportional x , was die ungefähre Abschätzung der Korngrenzendiffusionskoeffizienten nach FISHER⁵ ermöglichte.

Y-91		Pm-147		Zr-95	
t (°C)	$D(10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1})$	t (°C)	$D(10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1})$	t (°C)	$D(10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1})$
1150	0,47	1120	0,36	1120	0,31
1200	1,03	1200	0,89	1200	1,07
1315	2,49	1298	3,94	1305	3,42
1420	8,15	1419	12,2	1410	13,2
1450	7,74				

Tab. 1. Gitter-Diffusion von Spaltprodukten in UO_2 -Sintertabletten.

Aus diesen Werten lassen sich die präexponentiellen Faktoren (D_0) und die Aktivierungsenergien (Q) der Temperaturfunktion $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ berechnen, die zusammen mit den Ionenradien⁶ in Tab. 2 wiedergegeben sind.

¹ Vgl. z. B. R. LINDNER, HJ. MATZKE u. F. SCHMITZ, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1042 [1960].

² R. LINDNER u. G. D. PARFITT, J. Chem. Phys. **26**, 182 [1957].

³ H. SANO u. R. SHIOMI, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 251 [1958].

⁴ R. LINDNER u. F. SCHMITZ, Z. Naturforsch., im Druck.

⁵ J. C. FISHER, J. Appl. Phys. **22**, 74 [1951].

⁶ W. H. ZACHARIASEN, Nat. Nucl. Energy Ser. Div. IV, Vol. **14 A**, S. 775.