

EUR 4686 d

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

**VERDAMPFUNGSVERHALTEN VON SAMARIUMMETALL
UND SAMARIUMDICARBID**

von

K. HACKSTEIN (NUKEM)
H. NICKEL (KFA)
P. VENET (KEG)

1971



Die Arbeiten wurden durchgeführt in den Laboratorien von
NUKEM - Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH,
Wolfgang b. Hanau (Deutschland) und
KFA - Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich (Deutschland)

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen:

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 5,10	FF 7,75	FB 70,—	Lit. 870	Fl. 5,10
------------------------	---------	---------	----------	----------

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von Van Muysewinkel, Brüssel
Luxemburg, September 1971

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 4686 d

VERDAMPFungsverhalten von SAMARIUMMETALL UND SAMARIUMDICARBID von K. HACKSTEIN (NUKEM), H. NICKEL (KFA) und P. VENET (KEG-Brüssel)

Kommission der Europäischen Gemeinschaften
Die Arbeiten wurden durchgeführt in den Laboratorien von
NUKEM - Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang b. Hanau
(Deutschland) und
KFA - Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich (Deutschland)
Luxemburg, September 1971 - 58 Seiten - 15 Abbildungen - BF 70.—

Der Dampfdruck von Samariummetall und -dicarbid wurde mit Hilfe der Effusionsmethode von Knudsen ermittelt. Dabei wurde der Gewichtsverlust der Effusionskammer (Knudsenzelle) gemessen. Der Dampfdruck von Samariummetall wird durch die Gleichung

EUR 4686 d

EVAPORATION BEHAVIOUR OF SAMARIUM AND SAMARIUM DICARBIDE by H. HACKSTEIN (NUKEM), H. NICKEL (KFA) and P. VENET (CEC-Brussels)

Commission of the European Communities
Work performed in the laboratories of
NUKEM - Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang b. Hanau
(Germany) and
KFA - Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich (Germany)
Luxembourg, September 1971 - 58 Pages - 15 Figures - B.Fr. 70.—

The vapour pressure of samarium metal and samarium dicarbide was determined using Knudsen's effusion method, the weight loss suffered by the effusion chamber (Knudsen cell) being measured. The vapour pressure of samarium is determined by the equation

EUR 4686 d

EVAPORATION BEHAVIOUR OF SAMARIUM AND SAMARIUM DICARBIDE by H. HACKSTEIN (NUKEM), H. NICKEL (KFA) and P. VENET (CEC-Brussels)

Commission of the European Communities
Work performed in the laboratories of
NUKEM - Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang b. Hanau
(Germany) and
KFA - Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich (Germany)
Luxembourg, September 1971 - 58 Pages - 15 Figures - B.Fr. 70.—

The vapour pressure of samarium metal and samarium dicarbide was determined using Knudsen's effusion method, the weight loss suffered by the effusion chamber (Knudsen cell) being measured. The vapour pressure of samarium is determined by the equation

EUR 4686 d

EVAPORATION BEHAVIOUR OF SAMARIUM AND SAMARIUM DICARBIDE by H. HACKSTEIN (NUKEM), H. NICKEL (KFA) and P. VENET (CEC-Brussels)

Commission of the European Communities
Work performed in the laboratories of
NUKEM - Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang b. Hanau
(Germany) and
KFA - Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich (Germany)
Luxembourg, September 1971 - 58 Pages - 15 Figures - B.Fr. 70.—

The vapour pressure of samarium metal and samarium dicarbide was determined using Knudsen's effusion method, the weight loss suffered by the effusion chamber (Knudsen cell) being measured. The vapour pressure of samarium is determined by the equation

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{10\,108 \pm 317}{T_{(\text{°K})}} + 8,23 \pm 0,25$$

bestimmt ($1\,119^{\circ}\text{K} \leq T \leq 1\,513^{\circ}\text{K}$).

Die Hochtemperaturbehandlung von Samariumdicarbid unter Vakuum zeigt eine Zersetzung des Carbid in Samariummetall und Kohlenstoff. Die entsprechende Dampfdruckgleichung ist:

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{13\,146 \pm 838}{T_{(\text{°K})}} + 6,40 \pm 0,50$$

$1\,420^{\circ}\text{K} \leq T \leq 2\,025^{\circ}\text{K}$, ($\text{SmC}_{2,18} + 0,35 \text{ C}$ bis $\text{SmC}_{2,18} + 1,49 \text{ C}$).

Aufgrund der experimentell ermittelten Dampfdruckwerte erscheint im Falle des Samariums eine Brennelementdekontamination durch einfache Hochtemperaturbehandlung möglich.

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{10,108 \pm 317}{T_{(\text{°K})}} + 8,23 \pm 0,25$$

($1,119^{\circ}\text{K} \leq T \leq 1,513^{\circ}\text{K}$).

Heating samarium carbide to a high temperature in a vacuum results in the decomposition of the carbide into samarium metal and carbon. The relevant vapour pressure equation is

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{13,146 \pm 838}{T_{(\text{°K})}} + 6,40 \pm 0,50$$

$1,420^{\circ}\text{K} \leq T \leq 2,025^{\circ}\text{K}$, ($\text{SmC}_{2,18} + 0,35 \text{ C}$ bis $\text{SmC}_{2,18} + 1,49 \text{ C}$).

In view of the experimentally derived vapour pressure values, fuel element decontamination appears to be possible simply by means of high-temperature heat treatment.

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{10,108 \pm 317}{T_{(\text{°K})}} + 8,23 \pm 0,25$$

($1,119^{\circ}\text{K} \leq T \leq 1,513^{\circ}\text{K}$).

Heating samarium carbide to a high temperature in a vacuum results in the decomposition of the carbide into samarium metal and carbon. The relevant vapour pressure equation is

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{13,146 \pm 838}{T_{(\text{°K})}} + 6,40 \pm 0,50$$

$1,420^{\circ}\text{K} \leq T \leq 2,025^{\circ}\text{K}$, ($\text{SmC}_{2,18} + 0,35 \text{ C}$ bis $\text{SmC}_{2,18} + 1,49 \text{ C}$).

In view of the experimentally derived vapour pressure values, fuel element decontamination appears to be possible simply by means of high-temperature heat treatment.

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{10,108 \pm 317}{T_{(\text{°K})}} + 8,23 \pm 0,25$$

($1,119^{\circ}\text{K} \leq T \leq 1,513^{\circ}\text{K}$).

Heating samarium carbide to a high temperature in a vacuum results in the decomposition of the carbide into samarium metal and carbon. The relevant vapour pressure equation is

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{13,146 \pm 838}{T_{(\text{°K})}} + 6,40 \pm 0,50$$

$1,420^{\circ}\text{K} \leq T \leq 2,025^{\circ}\text{K}$, ($\text{SmC}_{2,18} + 0,35 \text{ C}$ bis $\text{SmC}_{2,18} + 1,49 \text{ C}$).

In view of the experimentally derived vapour pressure values, fuel element decontamination appears to be possible simply by means of high-temperature heat treatment.

EUR 4686 d

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

**VERDAMPFUNGSVERHALTEN VON SAMARIUMMETALL
UND SAMARIUMDICARBID**

von

K. HACKSTEIN (NUKEM)

H. NICKEL (KFA)

P. VENET (KEG)

1971



Die Arbeiten wurden durchgeführt in den Laboratorien von
NUKEM - Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH,
Wolfgang b. Hanau (Deutschland) und
KFA - Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich (Deutschland)

ZUSAMMENFASSUNG

Der Dampfdruck von Samariummetall und -dicarbid wurde mit Hilfe der Effusionsmethode von Knudsen ermittelt. Dabei wurde der Gewichtsverlust der Effusionskammer (Knudsenzelle) gemessen. Der Dampfdruck von Samariummetall wird durch die Gleichung

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{10\,108 \pm 317}{T_{(^{\circ}\text{K})}} + 8,23 \pm 0,25$$

bestimmt ($1\,119^{\circ}\text{K} \leq T \leq 1\,513^{\circ}\text{K}$).

Die Hochtemperaturbehandlung von Samariumdicarbid unter Vakuum zeigt eine Zersetzung des Carbids in Samariummetall und Kohlenstoff. Die entsprechende Dampfdruckgleichung ist:

$$\log P_{(\text{mm Hg})} = - \frac{13\,146 \pm 838}{T_{(^{\circ}\text{K})}} + 6,40 \pm 0,50$$

$1\,420^{\circ}\text{K} \leq T \leq 2\,025^{\circ}\text{K}$, ($\text{SmC}_{2,18} + 0,35 \text{ C}$ bis $\text{SmC}_{2,18} + 1,49 \text{ C}$).

Aufgrund der experimentell ermittelten Dampfdruckwerte erscheint im Falle des Samariums eine Brennelementdekontamination durch einfache Hochtemperaturbehandlung möglich.

SCHLAGWÖRTE

KNUDSEN TECHNIQUE
KNUDSEN EFFUSION
SAMARIUM
SAMARIUM CARBIDES
HIGH TEMPERATURE
VACUUM
EQUATIONS

Inhaltsverzeichnis *)

1.	<u>Zusammenfassung</u>	4
2.	<u>Einleitung</u>	5
3.	<u>Allgemeines</u>	6
3.1	Verdampfungsmechanismus	6
3.2	Langmuirkoeffizient	7
3.3	Methoden zur Bestimmung des Dampfdruckes	9
4.	<u>Literaturübersicht</u>	14
4.1	Dampfdruck von Samariummetall	14
4.2	Dampfdruck von Samariumcarbiden	16
5.	<u>Versuchsbedingungen</u>	18
5.1	Ausgangsmaterial	18
5.2	Untersuchungsmethoden	18
5.3	Versuchsanordnung	19
5.4	Durchführung der Versuche	28
6.	<u>Ergebnisse und Diskussion</u>	32
6.1	Ergebnisse	32
6.2	Dampfdruckgleichungen	42
6.3	Diskussion	45
7.	<u>Literaturverzeichnis</u>	56

*) Manuskript erhalten am 10. Mai 1971

1. Zusammenfassung
=====

Der Dampfdruck von Samariummetall und -dicarbid wurde mit Hilfe der Effusionsmethode von Knudsen ermittelt. Dabei wurde der Gewichtsverlust der Effusionskammer (Knudsenzelle) gemessen. Der Dampfdruck von Samariummetall wird durch die Gleichung

$$\log p(\text{mm Hg}) = - \frac{10108 \pm 317}{T(^{\circ}\text{K})} + 8,23 \pm 0,25$$

bestimmt ($1119^{\circ}\text{K} \leq T \leq 1513^{\circ}\text{K}$).

Die Hochtemperaturbehandlung von Samariumdicarbid unter Vakuum zeigt eine Zersetzung des Carbids in Samariummetall und Kohlenstoff. Die entsprechende Dampfdruckgleichung ist:

$$\log p(\text{mm Hg}) = - \frac{13146 \pm 838}{T(^{\circ}\text{K})} + 6,40 \pm 0,50$$

$1420^{\circ}\text{K} \leq T \leq 2025^{\circ}\text{K}$, ($\text{SmC}_{2,18} + 0,35 \text{ C}$ bis $\text{SmC}_{2,18} + 1,49 \text{ C}$).

Aufgrund der experimentell ermittelten Dampfdruckwerte erscheint im Falle des Samariums eine Brennelementdekontamination durch einfache Hochtemperaturbehandlung möglich.

2. Einleitung =====

In einem Hochtemperaturreaktor bauen sich die Spaltprodukte in den beschichteten Partikeln auf. Aus neutronenphysikalischen bzw. wirtschaftlichen Gründen erhebt sich die Notwendigkeit einer Wiederaufarbeitung des teilweise ausgebrannten Brennstoffs.

Neben der generellen Abtrennung über naßchemische bzw. trockene Prozesse kann die Dekontamination durch einfache thermische Behandlung erfolgen. Das Verfahren muß genügend selektiv sein, um vor allem die Spaltnuklide mit hohem Eingangsquerschnitt von den Partikeln abzutrennen. Diese Spaltprodukte sollen nach Entfernung der pyrolytischen Kohlenstoffschichten aus den Brennstoffkernen verflüchtigt werden, wobei die Teilchen nach Möglichkeit ihre Form beibehalten, so daß sie nach einer erneuten Beschichtung mit Pyrokohlenstoff wieder eingesetzt werden können.

Da ein carbidischer Brenn- bzw. Brutstoff (UC_2 , ThC_2 oder als $(Th,U)C_2$) neben dem Carbid meistens einen Kohlenstoffüberschuß aufweist, ist zu erwarten, daß die festen, metallischen Spaltprodukte wenigstens zum Teil zu Carbiden reagieren. Jedoch weisen bekanntlich die gebildeten Carbide in den meisten Fällen einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck als ihre Metalle auf.

Um die ersten Untersuchungen abzugrenzen, wurden in dieser Arbeit die physikalischen Hochtemperatureigenschaften von Samariummetall bzw. -dicarbid ermittelt, da der "Vergiftungsanteil" von Samarium in einem Hochtemperaturreaktor an erster Stelle der festen Spaltprodukte liegt³⁴⁾. Das Ziel war, beim Vergleich mit dem Dampfdruck von Brenn- bzw. Brutstoffen, zu zeigen, daß die Voraussetzung für eine Dekontamination nach der o. g. Methode gegeben sind.

3. Allgemeines

3.1 Verdampfungsmechanismus

Der Übergang eines Stoffes vom festen bzw. flüssigen Zustand in den gasförmigen Zustand kann sich nach Nesmeyanov ¹⁾ auf verschiedene Weisen vollziehen:

- a) Durch einfache Verdampfung unter Bildung einer gasförmigen Phase, bei der die Zusammensetzung der Moleküle mit derjenigen in der kondensierten Phase identisch ist (Verdampfung oder Sublimation).
- b) Durch Verdampfung unter Bildung einer gasförmigen aus polymeren Molekülen bestehenden Phase.
- c) Durch Verdampfung mit Dissoziation der Moleküle oder Rekombination der Elemente untereinander (Zersetzung).

Der Übergangsmechanismus einer Substanz vom festen in den gasförmigen Zustand wurde hauptsächlich von Polanyi, Herzfeld, Neumann und Volmer untersucht.

Polanyi und Wigner ²⁾ haben die Theorie der direkten Verdampfung aufgestellt. Der Prozeß der Sublimation besteht nach diesen Autoren in einem direkten Übergang der Moleküle der Substanz von der kondensierten in die gasförmige Phase. Alle Partikel der Oberflächenschicht sind unter sich durch eine Energie verbunden, der Sublimationswärme, und alle haben die gleiche Wahrscheinlichkeit in den Dampfzustand überzugehen.

Herzfeld dagegen nimmt in seiner Theorie vom Übergangszustand ³⁾ das Bestehen einer Zwischenschicht an. Bei der Verdampfung der festen Stoffe findet nach Neumann ⁴⁾ zuerst Transfer der Moleküle in die Herzfeld'sche Zwischenschicht statt, dann Übergang in die Dampf-

phase, wobei die Verdampfung immer einen Bruch der Kristallstruktur mit sich bringt.

Die These der Verdampfung in Stufen, von Volmer⁵⁾ 1956 dargelegt, geht von der Voraussetzung aus, daß die Oberfläche eines Körpers aus einer Wechselfolge von Vertiefungen und Spitzen besteht und daß die Kristallbausteine eine Bindungsenergie besitzen, die von ihrer Lage im Kristall abhängt. Unter dem Temperatureinfluß erfolgt zunächst ein Transfer der Partikeln aus den Vertiefungen zu den Spitzen, dann Übergang in eine dazwischenliegende Absorptionsschicht und schließlich Überführung in die Dampfphase. Nach Volmer können nur einige Moleküle direkt verdunsten. In den meisten Fällen ist die Sublimation ein sich in Stufen vollziehender Prozeß, der eine zusätzliche Aktivierungsenergie beansprucht.

3.2 Langmüirkoeffizient

Der Verdampfungsprozeß einer unter Vakuum auf die Temperatur T gebrachten Substanz vollzieht sich in jeder Zeiteinheit auf folgende Weise: ν_1 Moleküle verlassen die Oberflächeneinheit, d.h. verdampfen, und ν_2 dieser Moleküle treffen auf dieselbe Fläche. Nur ein Teil dieser Moleküle ν_3 kondensiert sich auf der Oberfläche, während der Rest $\nu_2 - \nu_3$ in die Dampfphase zurückkehrt. Bei Gleichgewicht ist $\nu_1 = \nu_3$. Wenn Q_v und Q_i Funktionen sind, die den Energiezustand der Zwischenschicht einerseits und der kondensierten Phase andererseits darstellen, ergibt sich nach Knacke und Stranski²⁹⁾:

$$\alpha \cdot Q_i = Q_v \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

E ist die Aktivierungsenergie der Sublimation, d.h. die zusätzliche Aktivierungsenergie, die für den Transfer

der Moleküle aus der festen in die Zwischenphase erforderlich ist, während das Verhältnis der sich auf der Fläche kondensierenden Partikeln zu den auf dieser Fläche aufkommenden Partikeln gibt:

$$\alpha = \frac{v_3}{v_1}$$

Bestehen in der kondensierten und der Zwischenphase gleiche Energieverhältnisse, ergibt sich: $Q_v = Q_i$, $E = 0$ und $\alpha = 1$. Bei $E \neq 0$ und $Q_v = Q_i$ ist die Aktivierungsenergie E nur eine Funktion der Oberflächenbeschaffenheit des Körpers, d.h. seine Mikroreliefs, seiner Reinheit und der Kristalldimensionen.

Im Falle von $E \neq 0$ und $Q_v \neq Q_i$, ergibt sich: $\alpha \neq 1$. Der Sublimationsprozeß wird von einer Neuordnung der Moleküle in der gasförmigen wie auch in der festen Phase während ihres Transfers in die Zwischenphase begleitet. In diesem Fall wird der Koeffizient Langmuirkoeffizient genannt, wie es Nesmeyanov⁷⁸⁾ 1963 vorgeschlagen hat. Dieser Koeffizient, in der Literatur auch Verdampfungs- oder Kondensationskoeffizient genannt, wird dann als das Verhältnis von experimentell bestimmter Verdampfungsgeschwindigkeit einer Substanz im Vakuum zu theoretischer Verdampfungsgeschwindigkeit im Gleichgewichtszustand definiert. Er berücksichtigt alle das Verdampfungsphänomen beeinflussenden Faktoren (Beschaffenheit und Reinheit der Oberfläche, Veränderung in der molekularen Zusammensetzung des Dampfes und in der kondensierten Phase etc.).

3.3 Bestimmungsmethoden des Dampfdruckes

3.3.1 Verdampfungsmethode von Langmuir

1913 hat Langmuir ⁶⁾ eine dynamische Methode zur Bestimmung der Sublimierungsgeschwindigkeit eines im Vakuum erhitzten metallischen Fadens angegeben. Folgendes Prinzip liegt ihr zugrunde:

Befindet sich ein fester Stoff im dynamischen Gleichgewicht mit seinem Dampf, dann ist die Zahl der Moleküle, die der Oberfläche pro Zeiteinheit entweichen, gleich der Zahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit auf der Oberfläche auftreffen und die sich auf dieser kondensieren. Diese Zahl hängt von der Menge der Moleküle ab, die an der Oberfläche des festen Stoffes eine genügend große Energie besitzen, um sich der Anziehungskraft ihrer Nachbarn entziehen zu können. Es wird angenommen, daß bei niedrigem Druck die Zahl der Moleküle, die die Oberfläche pro Zeiteinheit verlassen vom Druck unabhängig sind. Da die Kondensationsgeschwindigkeit dagegen nur vom Dampfdruck abhängig ist, ergibt sich folgende Relation:

Dampfdruck \sim Kondensationsgeschwindigkeit =
Verdampfungsgeschwindigkeit.

Bei einem Gas mit der Dichte ρ und N_1 Molekülen pro Volumeneinheit haben die Moleküle eine mittlere Geschwindigkeit \bar{c} . Die Zahl der Moleküle, die auf einer hypothetischen Fläche ds auftreffen und deren Richtung einen Winkel Θ mit dieser Fläche bildet, entspricht der Zahl der Moleküle, die ein Zylinder mit der Grundfläche ds und der Seite \bar{c} enthält. Das Volumendieses Zylinders ist $\bar{c} \cdot \cos \Theta \cdot ds$ und die Zahl der darin enthaltenen Moleküle ist $N_1 \cdot \bar{c} \cdot \cos \Theta \cdot ds$.

Im System der Polarkoordinaten (Θ, \varnothing) ist die Zahl der Moleküle, deren Bahnen im festen Winkel dw enthalten sind $\frac{dw}{4\pi}$. Da bei den Polarkoordinaten $dw = \sin \Theta \cdot d\Theta \cdot d\varnothing$ ist, ist die Zahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit in der Richtung (Θ, \varnothing) auf die Fläche auftritt:

$$\frac{1}{4\pi} N_1 \cdot \bar{c} \cdot \cos \Theta \cdot \sin \Theta \cdot d\Theta \cdot d\varnothing \cdot ds.$$

Die Gesamtzahl der Moleküle $\frac{dN}{dt}$, die auf die Fläche ds auftreffen, ist folglich

$$\frac{dN}{dt} = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \frac{1}{4\pi} \cdot N_1 \cdot \bar{c} \cdot ds \cdot \cos \Theta \cdot \sin \Theta \cdot d\varnothing \cdot d\Theta, \quad (1)$$

wobei die \varnothing -Integrationsgrenzen von 0 bis 2π allen Richtungen des Azimuts für jeden Wert von Θ entsprechen und Θ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ integriert ist. Nach Integration ergibt sich:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} N_1 \bar{c} ds. \quad (2)$$

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie ⁸⁴⁾ kann die Beziehung zwischen der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle, der Masse M und der T festgestellt werden:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (3)$$

Bei Anwendung der Zustandsgleichung der idealen Gase $PV = nRT$ findet man für die Dichte ρ des Gases:

$$\rho = \frac{pM}{RT}, \quad (4)$$

denn $\frac{M}{\rho} = V$ und $n = 1$.

Die Menge der gasförmigen Moleküle, die auf der Oberfläche ds auftreffen, ist dann:

$$\frac{dg}{dt} = \frac{1}{4} \epsilon \bar{c} \cdot ds \quad (5)$$

Werden für ϵ und \bar{c} Werte eingesetzt, ergibt sich:

$$\frac{dg}{dt} = p \cdot ds \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (6)$$

Die Verdampfungsgeschwindigkeit bei einem dynamischen Gleichgewicht V_{ev} , die gleich der pro Zeiteinheit auf die Fläche S stoßenden Gasmenge ist, wird durch folgende Formel gegeben:

$$V_{ev} = S \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (7)$$

Die Gleichung (7) setzt voraus, daß jedes auf die Fläche auftreffende Molekül sich kondensiert, d.h. daß der Zusammenstoß zwischen den Molekülen und der Hypothetischen Wand vollkommen unelastisch ist. Trifft dies nicht zu, bzw. besteht für den Transfer der gasförmigen Phase in die kondensierte Phase und umgekehrt ein Hindernis, kann die Formel (7) erweitert werden:

$$V_{ev} = \alpha \cdot S \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (8)$$

wobei α der Langmuirkoeffizient ist.

Daraus folgt bei m gleich der Menge der auf der Fläche S in der Zeit t verdampften Substanz:

$$p = \frac{m}{S \cdot t \cdot \alpha} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (9)$$

p stellt den Dampfdruck des kondensierten Gases dar.

Die Langmuir-Methode beruht also darauf, den Gewichtsverlust des bei der Temperatur T erhitzten Körpers zu messen.

3.3.2 Effusions-Methode von Knudsen

Die Bestimmung des Dampfdruckes der festen und flüssigen Körper auf der Grundlage der Effusionsgeschwindigkeit eines Dampfes durch eine Öffnung, zum ersten Male 1909 von Knudsen ^{8) 9)} erwähnt, weicht spürbar von der Methode Langmuirs ab. Die weit verbreitete Methode Knudsens hat den Vorteil, viel genauer zu sein als die Verdampfungsmethode, denn die experimentellen Parameter sind viel leichter zu ermitteln.

In einem mit einer kleinen Öffnung versehenen Behälter befindet sich ein Gas mit dem Molekulargewicht M und N_1 Molekülen pro Raumeinheit. Die Öffnung ist so klein und die Stärke so unwesentlich, so daß die Geschwindigkeitsverteilung der gasförmigen Moleküle im Behälter nicht von der durch die Öffnung entweichenden Gasmenge beeinflusst wird ¹⁰⁾. Die Zahl der pro Zeiteinheit durch die Öffnung entweichenden Moleküle ist identisch mit der Zahl der auf diese auftreffenden Moleküle und ist proportional zu ihrer mittleren Geschwindigkeit \bar{c} . Die Zahl der Moleküle, die auf die hypothetische Wand mit der Öffnungs-Fläche ds auf-treffen, ist laut Gleichung (2):

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} N_1 \bar{c} \cdot ds .$$

Bei einer Dichte ρ_1 des Gases ist die durch die Fläche ds entweichende Gasmenge gleich:

$$\frac{dg_1}{dt} = \frac{1}{4} \rho_1 \bar{c} \cdot ds .$$

Sind außerhalb des Behälters pro Raumeinheit N_2 Moleküle eines Gases, die mit dem im Behälter identisch sind, aber eine Dichte von ρ_2 besitzen, so kann auf Grund der gleichen Überlegungen angenommen werden, daß durch die Öffnung mit einer Fläche ds eine Gasmenge von $-\frac{1}{4} \rho_2 \bar{c} \cdot ds$ in den Behälter dringt. Die gesamte Dampfmenge, die in der Zeit dt durch die Öffnung mit einer Fläche ds gelangt, ist dann:

$$\frac{dg}{dt} = \frac{1}{4} \bar{c} \cdot ds \cdot (\rho_1 - \rho_2) \quad (10)$$

oder unter Berücksichtigung von Gleichung (6):

$$\frac{dg}{dt} = (p_1 - p_2) ds \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (11)$$

Befindet sich der Behälter in einem unter Vakuum stehenden Raum, dann ist p_2 nicht zu berücksichtigen. Die Gasmenge, die pro Zeiteinheit durch die Öffnung mit einer Fläche a gelangt, entspricht infolgedessen der Effusionsgeschwindigkeit V_{eff} :

$$V_{\text{eff}} = a \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (12)$$

Wenn m die während der Zeit t aus dem Behälter entweichende Gasmenge ist, wird der Dampfdruck des betrachteten Körpers durch folgende Gleichung gegeben, die mit der Formel (9) vergleichbar ist:

$$p = \frac{m}{a \cdot t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (13)$$

So muß zur Messung des Dampfdruckes einer Substanz des Molekulargewichts M die Menge der Substanz m , die in einer gegebenen Zeit t bei einer festgelegten Temperatur T durch die Effusionsöffnung mit der Fläche a gelangt, bestimmt werden.

Dafür gibt es folgende Möglichkeiten:

- a) den Gewichtsverlust der Effusionskammer, die die Probe enthält, messen
- b) die Dampfmenge, die sich auf einem Auffänger kondensiert, bestimmen
- c) die Dichte des Dampfstrahles mittels eines seiner physikalischen Parameter ermitteln.

Das Molekulargewicht M des Dampfes muß auch bestimmt werden. Bei der Verdampfung von Metallen entspricht M in den meisten Fällen dem Atomgewicht ¹⁾.

4. Literaturübersicht

4.1 Dampfdruck von Samariummetall

Die erste genaue experimentelle Bestimmung wurde 1958 von Hudson u.a. ^{11) 12)} gemacht. Die benutzte Knudsenzelle wurde durch einen Außenwiderstand erhitzt. Der ausströmende Samariumdampf wurde mit einem Massenspektrometer quantitativ analysiert. Für eine Durchschnittstemperatur von 811°C ist die gefundene Sublimierungswärme $\Delta H_{811^\circ\text{C}} = 48,7 \pm 0,4$ kcal/mol. Der Dampfdruck wird durch die Gleichung

$$\log p_{(\text{mmHg})} = - \frac{10\,645 \pm 87}{T} + 8,43$$

bestimmt.

Nesmeyanov ¹⁾ gab folgende Beziehung an $\log p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, machte aber keine Angaben über die Versuchsbedingungen.

Die gefundenen Werte sind:

$T_{\text{°C}}$	$P_{\text{mm Hg}}$
892	10^{-1}
1 057	1
1 120	10

Durch Aufhängen einer Tantal-Knudsenzelle an eine elektromagnetische Mikrowaage bestimmten Daane und Habermann²⁶⁾ den Dampfdruck von Samarium für den Temperaturbereich 885 - 1 222°K:

$$\log P(\text{mm Hg}) = - \frac{10\,784 \pm 30}{T(\text{°K})} + 8,781 \pm 0,029 .$$

Die Temperatur wurde gleichzeitig durch optische Pyrometrie und durch ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement ermittelt.

Yamamoto u.a.¹³⁾ gaben 1964 folgende Formeln für den Dampfdruck an:

$$\log P_{\text{(mm Hg)}} = - \frac{11900 \pm 300}{T(\text{°K})} + 9,71 \pm 0,24$$

$$1033 \leq T \leq 1173^{\circ}\text{K} \quad \text{und}$$

$$\log P_{\text{(mm Hg)}} = - \frac{11400 \pm 200}{T(\text{°K})} + 9,30 \pm 0,21$$

$$1202 \leq T \leq 1302^{\circ}\text{K} .$$

Die beiden Kurven schneiden sich bei der Umwandlungstemperatur ($T = 1184,5^{\circ}\text{K}$). Der Druck wurde durch Bestimmung des Gewichtsverlustes der Knudsenzelle nach jedem Versuch berechnet. Die Zelle bestand aus Tantal, wurde durch einen Außenwiderstand erhitzt und hatte einen Öffnungsdurchmesser von 523 μm .

Die Temperatur wurde mit einem W/W-Rh-Thermoelement bestimmt.

4.2 Dampfdruck von Samariumcarbiden

Avery u.a. ¹⁴⁾ fanden 1966 bei Versuchen mit dem Carbide $\text{SmC}_{1,7} - \text{SmC}_{2,0}$ als Dampfdruck

$$\log p_{(\text{atm})} = - \frac{13290 \pm 284}{T(^{\circ}\text{K})} + 3,9 \pm 0,2$$

$$1385^{\circ}\text{K} \leq T \leq 1829^{\circ}\text{K} .$$

Es wurde die Bildung einer stabilen Phase SmC_{2-x} , eventuell aus Sm_2C_3 bestehend, beobachtet. Die Sublimation des Carbides bei der Zusammensetzung $\text{SmC}_{2,1} - \text{SmC}_{2,3,0}$ entsprach einer Zersetzung des Dicarbids in gasförmiges Samarium und Kohlenstoff. Das Verhältnis $\text{SmC}_{2(\text{g})}/\text{Sm}_{(\text{g})}$ war im Temperaturbereich von $1330^{\circ}\text{K} - 2051^{\circ}\text{K}$ kleiner als 0,003. Die Gleichung des Dampfdruckes war dann:

$$\log p_{(\text{atm})} = - \frac{14251 \pm 87}{T(^{\circ}\text{K})} + 4,1 \pm 0,1 .$$

Die Apparatur bestand aus einer Knudsenzelle aus Tantal mit einer Öffnung von 0,0098 in ($249 \mu\text{m}$), die durch einen rohrförmigen Wolframwiderstand erhitzt wurde. Der Dampf wurde mit einem Massenspektrometer analysiert.

Pilato ¹⁵⁾ verwendete 1967 eine Knudsenzelle aus Molybdän, die innen mit einem Graphittiegel ausgestattet ist. Die Zelle stand unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) und wurde induktiv erhitzt. Das Carbide zeigte eine Phase mit der Zusammensetzung $\text{SmC}_{2,06}$. Der entweichende Dampf wurde mit einem Massenspektrometer analysiert.

Pilato stellte fest, daß keine gasförmigen SmC_2 -Moleküle gebildet werden im Temperaturbereich von $1563^\circ - 2168^\circ\text{K}$. Als einzige Werte wurden die Sublimierungsenthalpie bzw.-entropie angegeben:

$$\Delta H_{1862}^\circ = 61,06 \pm 1,23 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{1862}^\circ = 20,24 \pm 1,82 \text{ cal/}^\circ\text{K mol.}$$

Daraus ergab sich ein Zersetzungsdruck von:

$$\log p_{(\text{atm})} = - \frac{13346 \pm 397}{T} + 4,42 \pm 0,27 .$$

Cuthbert u.a. 35) veröffentlichten zur gleichen Zeit ihre Verdampfungsergebnisse des Dicarbids $\text{SmC}_{2,0} - \text{SmC}_{2,3}$. Durch Verwendung einer Anlage, die der von Avery ähnlich war, fanden sie:

$$\log p_{(\text{atm})} = - \frac{13443 \pm 262}{T} + 3,4 \pm 0,2$$

$$1400^\circ\text{K} \leq T \leq 2000^\circ\text{K} .$$

Faircloth u.a. 36) (1968) benutzten eine Knudsenzelle aus Wolfram (Fläche der Öffnung $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$), die mit einem Außenwiderstand erhitzt wurde. Der ausströmende Dampf wurde mit einem Massenspektrometer analysiert. Für $\text{SmC}_{2,0} - \text{SmC}_{3,1}$ wird der Dampfdruck mit

$$\log p_{(\text{atm})} = - \frac{13800 \pm 170}{T} + 3,61 \pm 0,09$$

$$1487^\circ\text{K} \leq T \leq 2047^\circ\text{K}$$

angegeben.

5. Versuchsbedingungen

5.1 Ausgangsmaterial

Samariummetall

Das für die Herstellung von Samariumcarbiden verwendete Material diente auch für die Verdampfungsversuche (§ 3.2). Seine Kristallstruktur ist rhomboedrisch vom Samariumtyp. Die gefundenen Kristallparameter sind $a = 8,996 \text{ \AA}$ und $\alpha = 23^{\circ}15'$.

Samariumcarbid

Das Samariumcarbid $\text{SmC}_{2,53}$ das durch direkte Reaktion von Samariummetall und Graphit bei 2000°C in einer Tantalbombe (§ 3.4.2)³⁸⁾ erhalten wurde, diente als Versuchsmaterial. Dieses Dicarbid, mit einem Überschuß an Kohlenstoff wies die Zusammensetzung $\text{SmC}_{2,18} + 0,35 \text{ C}$ auf. Seine Struktur ist tetragonal, flächenzentriert, vom Typ CaC_2 und mit dem Kristallparameter $a = 3,770 \pm 0,005 \text{ \AA}$ und $c = 6,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Abb. 18 b zeigt einen metallographischen Schliff dieser Verbindung.

Tantal

vgl. ³⁸⁾(§ 3.2)

5.2 Untersuchungsmethode

Nach jeder Verdampfungsreihe wurden der feste Rückstand in der Knudsenzelle sowie der Niederschlag auf der Kühlfalle analysiert.

5.2.1 Chemische Analyse

Die chemischen Analysen wurden wie unter 38) (§ 4.2.1) beschrieben durchgeführt.

5.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

vgl. 38) (§ 4.2.2)

Versuchsordnung

Die Bestimmung des Dampfdruckes wurde nach der Knudsen'schen Effusionsmethode vorgenommen. Der Mengenverlust der zu verdampfenden Substanz wurde in bestimmten Zeitabständen durch Wiegen der Knudsenzelle festgestellt, während der Dampf auf einer Kühlfalle kondensiert wurde.

5.3.1 Knudsenzelle

Anforderungen an die Knudsenzelle

Die Gültigkeit der durch die Effusionsmethode erhaltenen Ergebnisse wird zum großen Teil durch Form und Ausmaße der Knudsenzelle sowie durch die Beschaffenheit der sie bildenden Materialien bedingt.

Eine Knudsenzelle, die eine Substanz von der Fläche S enthält, sei gegeben. Die Kondensationsgeschwindigkeit V_c des Dampfes auf der Fläche S wird durch die Formel (8) gegeben.

Bei vollkommen geschlossener Zelle wäre der Druck in der Zelle gleich dem Gleichgewichtsdruck P_{eq} und die Verdampfungsgeschwindigkeit V_{ev} gleich der Kondensationsgeschwindigkeit. Wenn V_{eff} die Effusionsge-

schwindigkeit durch die Öffnung mit der Fläche a ist, ergibt sich:

$$V_{ev} = V_c + V_{eff} \cdot$$

Unter Verwendung der Formel (8) und (12) kann geschrieben werden:

$$\alpha \cdot S \cdot P_{eq} \sqrt{\frac{M}{2 \pi RT}} = \alpha \cdot S \cdot P \cdot \sqrt{\frac{M}{2 \pi RT}} + a \cdot P \cdot \sqrt{\frac{M}{2 \pi RT}} \cdot$$

Daraus folgt:

$$P_{eq} = \left(1 + \frac{a}{S \cdot \alpha} \right) P. \quad (14)$$

Unter der Voraussetzung, daß der Langmuirkoeffizient gleich eins und die tatsächliche Fläche der Substanz gleich dem inneren Querschnitt der Zelle ist, ist der Dampfdruck der Substanz beim Gleichgewicht P_{eq} gleich dem gemessenen Druck P . Das Verhältnis der Fläche der Öffnung zum inneren Querschnitt der Zelle muß dabei nach Nesmeyanov ¹⁾ kleiner als 0,01 sein.

Carlson u.a. ^{16) 17)} haben ebenfalls gezeigt, daß der Verdampfungskoeffizient im Falle einer zylindrischen Knudsenzelle eine Funktion des Verhältnisses H Länge der Zelle zu deren Radius und des Verhältnisses P Radius der Öffnung zu Radius der Zelle ist. Sie zeigen, daß bei einer Knudsenzelle mit $H = 2$ und $P = 0,1$ der Dampf in der Zelle mindestens zu 96% gesättigt ist. Je niedriger die Verhältnisse H und P sind, umso stärker nähert sich der Verdampfungskoeffizient eins.

Da die Wandstärke der Öffnung als unendlich dünn angenommen wurde, muß eine Zelle mit einer möglichst geringen Öffnungsstärke hergestellt werden.

Dies gelingt, wenn der obere Teil der Zelle innen konisch geformt wird, weil dadurch eine scharfe Kante am Öffnungsende entsteht.

Das Erhitzen der Zelle muß so vorgesehen werden, daß die Wärme sich gleichmäßig in der Zelle verteilt. Es ist besonders wichtig, Abkühlungen oder Überhitzungen des Diaphragmas auszuschalten, da die Effusionsgeschwindigkeit zum großen Teil von der Temperatur an der Öffnung abhängt ¹⁾. Die Induktionsheizung eignet sich bei zylindrischer Zelle gut für eine gleichmäßige Wärmeverteilung. Die gewählte Form des Diaphragmas verhindert außerdem, daß sich ein Temperaturgefälle zwischen dem Boden der Zelle und der Öffnung einstellt.

Das Material, aus dem die Knudsenzelle besteht, darf weder in der kondensierten noch in der gasförmigen Phase mit der zu untersuchenden Substanz reagieren. Es muß weiter einen Dampfdruck besitzen, der niedriger als jener der Substanz ist, und sollte bei hohen Temperaturen sehr konstante physikalische Eigenschaften aufweisen. Bei höheren Temperaturen als 1000°C werden zur Herstellung der Knudsenzelle meistens hochtemperaturbeständige Metalle wie Molybdän, Tantal oder Wolfram verwendet.

Für diese Untersuchung wurde wegen seines niederen Dampfdruckes Tantal gewählt. Nach den Ergebnissen von Langmuir ¹⁸⁾ und Edwards ¹⁹⁾ wird der Dampfdruck durch folgende Gleichung gegeben:

$$\log p(\text{mm Hg}) = 19,75 - \frac{92750}{T} + 1,65 \cdot 10^{-4} T - 4,2 \cdot 10^{-8} T^2,$$

was einem Dampfdruck von $7 \cdot 10^{-11}$ mm Hg bei 2000°K entspricht.

Tantal besitzt außerdem einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten ($6,6 \cdot 10^{-6} \text{ m/m.}^\circ\text{C}$), wodurch große Veränderungen in den Dimensionen der Zelle verhindert werden.

Tantal ist verhältnismäßig wenig löslich in flüssigem Samarium. Laut Dennison u.a.²⁰⁾ ist der Bruchteil N des in Samarium gelösten Tantals als Funktion der absoluten Temperatur durch folgende Formel gegeben:

$$\log N = - \frac{2359}{T} - 1,974,$$

was bei der Fusionstemperatur von Samarium (1073°C) einer Lösbarkeit des Tantals in Samarium von 0,019 % entspricht.

Fromm und Roy²¹⁾ haben gezeigt, daß die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Tantal gering ist (2 % bei 2000°C). Son²²⁾ führt für den Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in Tantal die folgenden Daten an:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

$$D_0 = 0,012 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$E = 40,3 \text{ kcal/mol},$$

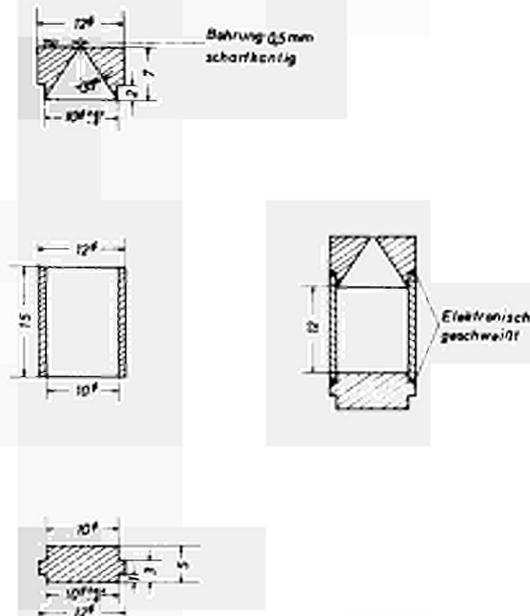
wobei die Diffusion immer von der Bildung einer Carbid-schicht begleitet ist (TaC , TaC_2 etc.).

Tantal kann außerdem leicht verarbeitet und elektrogeschweißt werden.

Herstellung der Knudsenzelle

Die Zelle hat eine zylindrische Form von 12 mm \varnothing und 23,5 mm Höhe (Abb. 1).

Abb. 1 Knudsenzelle



Der Boden und der mit einer Öffnung versehene Deckel wurden aus einem Stab aus Tantal (Qualität weich) unter CCl_4 als Gleitmittel gedreht.

Der mit einer konischen Bohrung versehene Deckel wurde senkrecht zur Achse des Konus gedreht, bis die Öffnung den gewünschten Durchmesser hatte. Die Öffnung war dann scharfkantig und wies keine Unebenheiten auf.

Die drei Elemente der Zelle wurden unter Vakuum elektronengeschweißt. Hierzu wurde eine Hochspannungselektronenschweißanlage der Fa. Heraeus (Typ BW 800) verwendet. Die Schweißparameter waren:

Vakuum: 10^{-4} Torr; Geschwindigkeit der Schweißzone: 5 mm/sec; Strom: 7 mA; Spannung: 115 KV; Schweißdauer: etwa 16 sec.

Eine Dichtigkeitsprüfung der Schweißnähte erfolgte mit Hilfe von Helium und einem Massenspektrometer.

Abb. 2 zeigt eine fertige Knudsenzelle. Die Maße der Effusionskammer sind: Durchmesser: 10 mm, Höhe vom Boden bis zur Öffnung: 19 mm, Höhe des Konus: 7 mm, Konuswinkel: 35° , Stärke des Bodens: 5mm.

Abb. 2 Aufnahme einer Knudsenzelle



5.3.2 Beschreibung der Apparatur

Die Apparatur besteht aus der Effusionszelle und ihrem Heizungssystem, einem unter Vakuum stehenden Raum, in dem die Zelle sich befindet, sowie einem Kondensations-system für den ausströmenden Dampf, einer Anlage zur Herstellung eines Hochvakuums und schließlich einem Meßsystem für die Temperatur der Effusionskammer.

Abb. 3 zeigt schematisch das Prinzip der Anlage und Abb. 4 eine Gesamtaufnahme.

Ein senkrecht angebrachtes Quarzrohr (äußerer Durchmesser: 40 mm, Wandstärke: 2 mm, Länge: 800 mm) verbindet das Vakuumsystem mit einer Glove-Box.

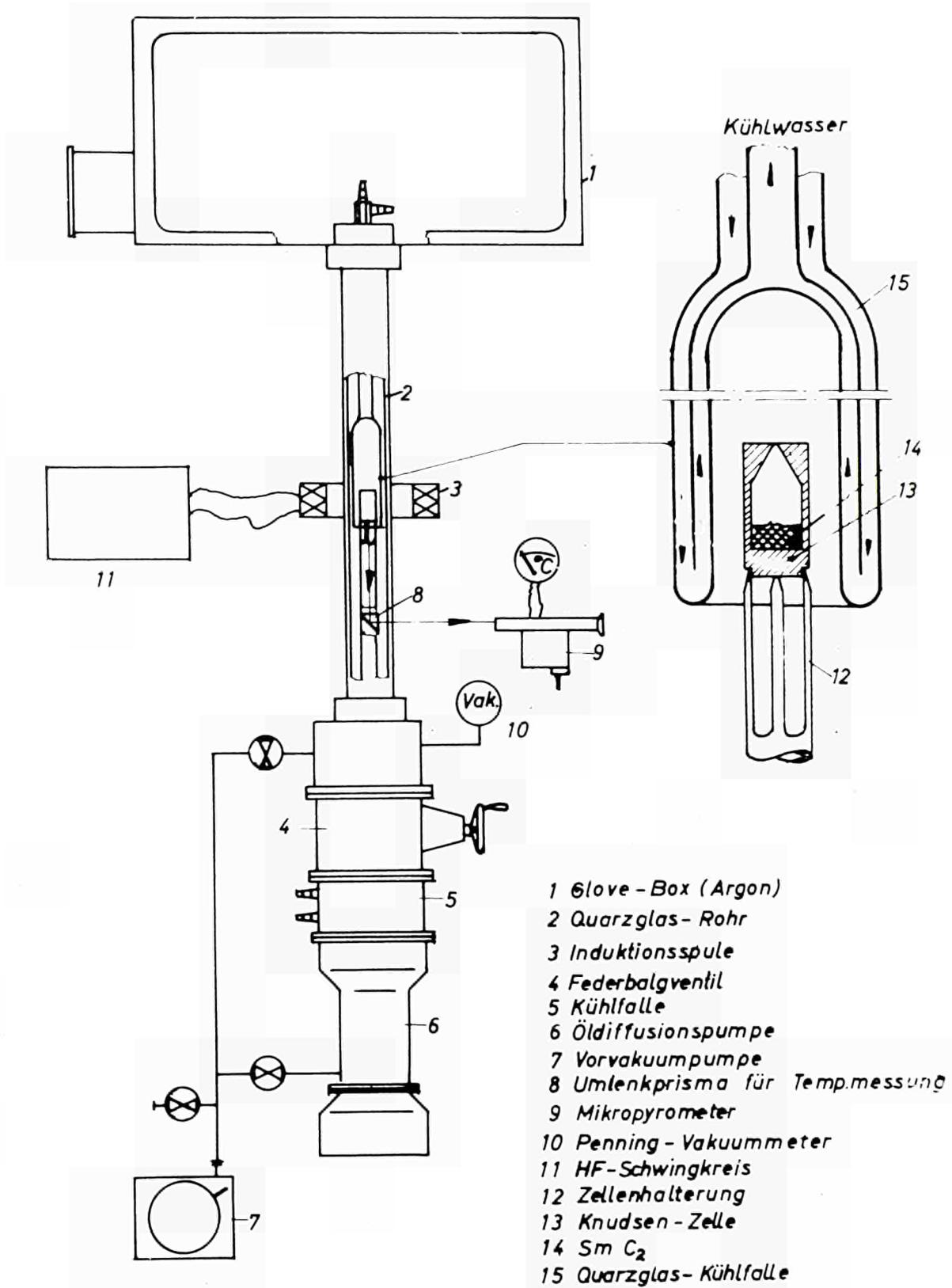


Abb. 3 Schema der Verdampfungsapparatur .

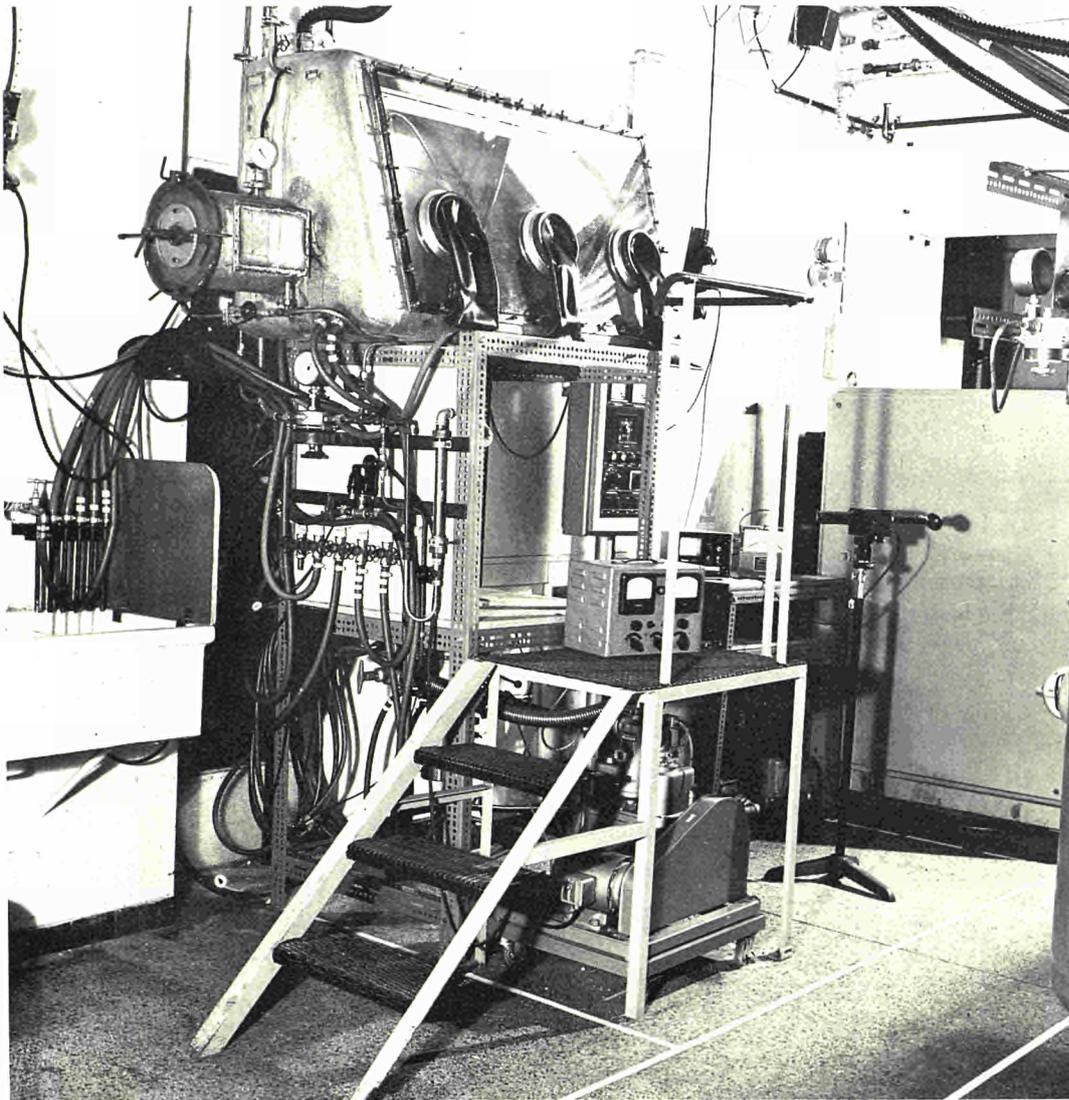


Abb. 4 Gesamtaufnahme der Verdampfungsanlage .

Die erforderlichen vakuumdichten Verbindungen bestehen aus wassergekühlten Flanschen. Im Quarzrohr ist ein Tantalrohr von 210 mm Höhe und 12 mm Durchmesser auf einem V_2A -Stahlrohr von 260 mm Länge befestigt, das auf dem oberen Sockel des Vakuumsystems angebracht ist. Das obere Ende des Tantalrohres - das in drei Nadeln (40 mm Länge und 2 mm Durchmesser) mit untereinander gleichen Abständen ausläuft, ist so angeordnet, daß es zu den beiden Enden des Quarzrohres annähernd gleichen

Abstand hat. Durch ein 180 mm von den Spitzen entfernt in das Tantalrohr eingebautes Fenster kann von außen der obere Teil des Quarzrohres mittels eines Quarzprismas (Seitenlänge 7 mm), das in der Höhe der Öffnung im Tantalrohr angebracht ist, beobachtet werden. Die Knudsenzelle ist zwischen die drei Spitzen gesetzt, wie es in Abb. 3 gezeigt wird

Das Kondensationssystem besteht aus zwei konzentrischen Quarzrohren (610 mm Länge und 25 mm äußerer Durchmesser), deren untere Enden aufgeweitet sind, um eine Kondensationskammer um die Zelle zu bilden. Diese Kammer (innere Maße: 28 mm Durchmesser, 140 mm Höhe) wird durch einen Wasserkreislauf gekühlt.

Das Heizsystem besteht aus einem Hochfrequenz-Generator der Fa. Ema (Typ HG 20, Leistung 20 KW) von 450 KHz. Die Spule aus einer 10 mm starken vierkantigen Kupferplatte (Kantenlänge 100 mm) ist in ihrer Mitte mit einer kreisförmigen Öffnung versehen und an dem Schwingkreis befestigt. Diese Spule ist wassergekühlt und in Höhe der Knudsenzelle konzentrisch um das Quarzrohr angebracht.

Die Glove-Box wird von einer Reinstargonströmung bei einem Druck von - 10 mm Ws gespült. Sie ermöglicht bei inerter Atmosphäre das Befestigen der Kühlfalle, das Einbringen und Herausnehmen der Knudsenzelle, die Rückgewinnung des Niederschlags auf der Kühlfalle sowie das Einbringen der Knudsenzelle und der zu untersuchenden Substanzen in einen vakuumdichten Transportbehälter.

Das Vakuumsystem ist so ausgelegt, daß in 30 Minuten ein Vakuum von 10^{-5} Torr erreicht wird.

Die Sauggeschwindigkeit der Anlage beträgt ca. 90 l/sec Luft bei 10^{-4} Torr.

Die Messung der Temperatur erfolgt mit einem geeichten Präzisions-Mikropyrometer (Nr. 2477) der Fa. Pyro-Werk. Die Einstellgenauigkeit beträgt $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ bei 1000°C und $\pm 5,0^{\circ}\text{C}$ bei 2000°C .

Die Lichtabsorption durch die Wand des Quarzrohres und des Prismas in der Verdampfungsanlage wurde korrigiert. Durch ein 2 mm starkes Loch in der Bodenmitte einer Knudsen'schen Eichzelle konnte die Temperatur der Zelle nicht nur an der üblichen Stelle (auf dem Boden 2 mm vom Mittelpunkt entfernt), sondern auch an der Öffnung des Diaphragmas gemessen werden. Die Eichkurve (Abb. 5) zeigt die gemessene in Abhängigkeit zur wahren Temperatur an der Öffnung.

Abb. 6 gibt eine Teilansicht der Verdampfungsapparatur. Abb. 7 zeigt in der Glove-Box auf der Verdampfungsapparatur den wassergekühlten Kondensator mit Flanschen, die Knudsenzelle mit den dazu gehörenden Spezialzangen und links im Bild den Transportbehälter.

5.4 Versuchsbeschreibung

Die Knudsenzelle wurde zuerst bei 1700°C unter einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr während 60 Minuten entgast. Der Vorgang wurde solange wiederholt, bis die Zelle nach der Wärmebehandlung keine Gewichtsschwankungen mehr zeigte.

An einem praktischen Beispiel soll der Versuchsablauf erläutert werden. Das Leergewicht der Zelle betrug nach Entgasung 26,1090 g.

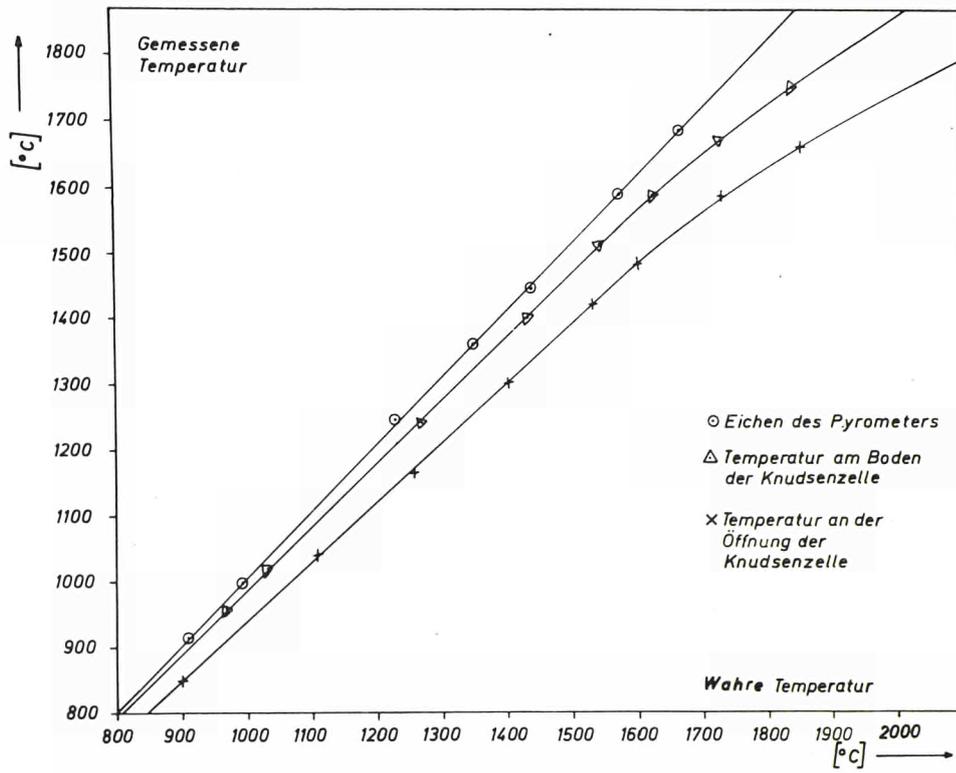


Abb. 5 Temperaturkorrektur .

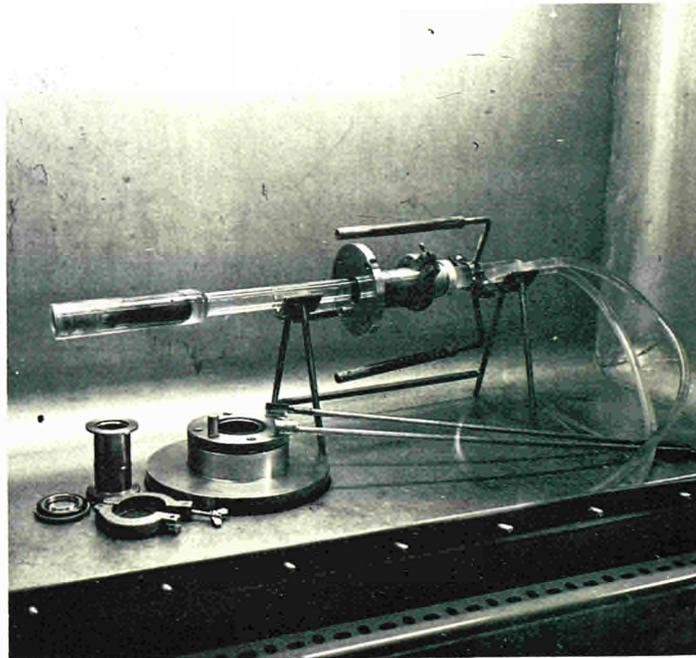


Abb. 7 Verdampfungsapparatur:
Kühlfalle .

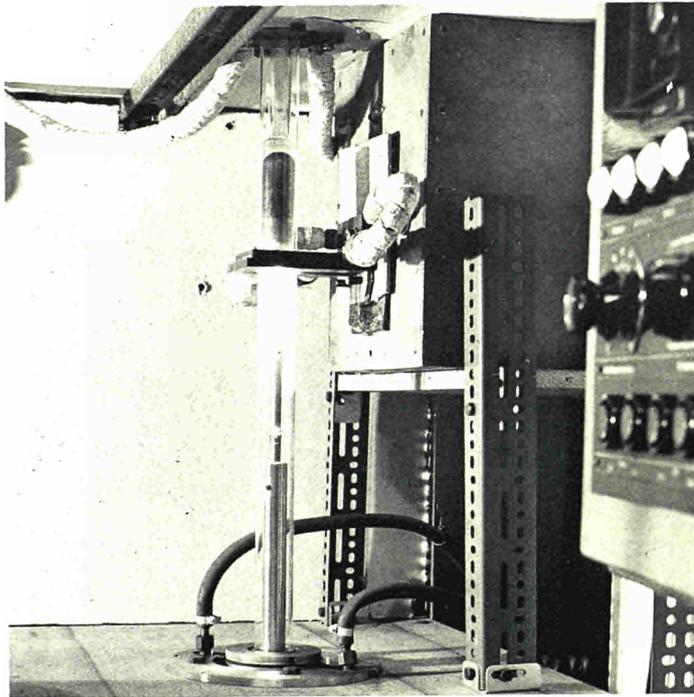
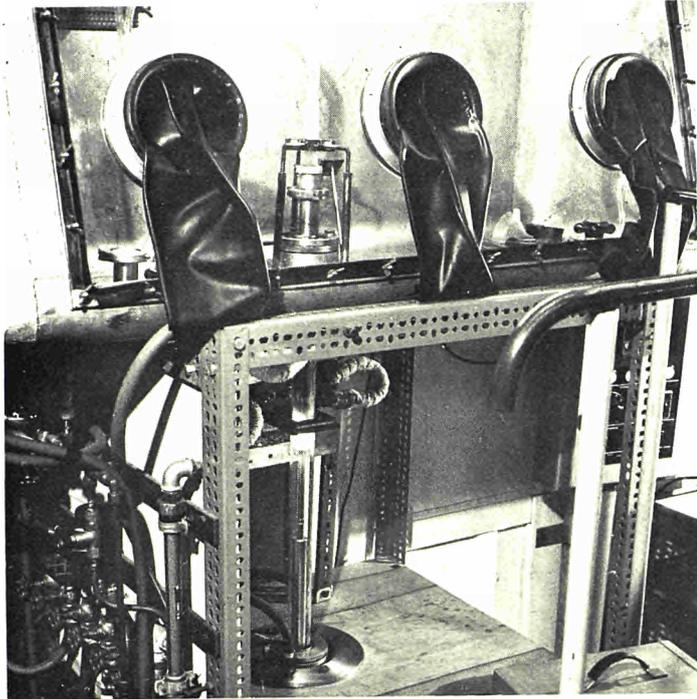


Abb. 6 Verdampfungsapparatur: Teilansicht.

Das Wiegen erfolgte in einer Glove-Box unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe einer Mikrowaage (Fa. Sartorius, Typ II/20, Genauigkeit 0,1 mg). Der Durchmesser der Öffnung war 0,558 mm, was einer Fläche von $2,4454 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ entspricht. Die Zelle wurde auf einem elektromagnetischen Rüttler befestigt. Ein spezieller Aufsatz diente dazu, ungefähr 1,3 g pulverförmiges Dicarbid (Korngröße: 150 μm) in das Innere der Zelle zu bringen. Nach diesem Vorgang, der ungefähr 4 Stunden erforderte, wurde die Zelle wieder gewogen (27,4128 g) und in einem vakuumdichten Transportbehälter in die Verdampfungsanlage gebracht. Mit Hilfe von Spezialzangen wurde sie auf ihrem Tantalgestell eingespannt. Die Kühlfalle wurde auf den Knudsenzelle befestigt und die Anlage unter Vakuum gesetzt. Nach 3 Stunden bei einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr wurde die Kapsel so schnell wie möglich auf die gewünschte Temperatur, für den hierbetrachteten Versuch auf 1185°C , gebracht. Die Tab. 1 enthält die Versuchsbedingungen.

Die Kapsel wurde während 300 Minuten erhitzt. Nach Abschalten der Heizung kühlte sich die Kapsel in einer Minute auf 760°C ab und in weiteren 15 Minuten auf Zimmertemperatur. Die Kühlfalle wurde abgenommen, der dunkelgraue Niederschlag mit einer V_2A -Spachtel abgekratzt und in eine luftdicht schließende Flasche gelegt.

Die Knudsenzelle wurde von ihrem Ständer entfernt und gewogen. Aus dem gefundenen Gewicht von 27,4075 g ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,0053 g. Die Verdampfungszeit betrug 277 Minuten bei 1185°C , einer wahren Temperatur an der Öffnung von 1268°C .

Tab. 1 Versuchsbedingungen bei der Verdampfung
vom $\text{SmC}_{0,25}$

Zeit (Min.)	Anoden- spannung (V)	Anoden- Strom (A)	Vakuum (Torr)	gemessene Temperatur (°C)
0	3 300	0,45	$1 \cdot 10^{-5}$	20
2	3 600	0,51	$3 \cdot 10^{-5}$	1 120
3	3 500	0,50	$2 \cdot 10^{-5}$	1 185
4	3 500	0,50	$1 \cdot 10^{-5}$	1 185
alle 5 Min.	3 500	0,50	$1 \cdot 10^{-5}$	1 185
300	3 500	0,50	$1 \cdot 10^{-5}$	1 185
301	0	0	$1 \cdot 10^{-5}$	760
302	0	0	$9 \cdot 10^{-6}$	ca. 500

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Ergebnisse

Der Gewichtsverlust der Zelle ist als Funktion der Zeit und Verdampfungstemperatur für verschiedene Knudsenzellen für Samariummetall in Tab. 2 und für das Dicarbid in Tab. 3 dargestellt. Ebenso wurden das Gewicht des Materials in der Zelle vor jedem Versuch und im Falle von Samariumcarbid die theoretische Gesamtzusammensetzung der Mischung nach Verdampfung angegeben.

Wegen der großen Flüchtigkeit des Samariummetalls mußte zwischen zwei Versuchen wieder Samariumpulver in die Knudsenzellen I, II und IV eingebracht werden.

Tab. 2 Gewichtsverlust der Zellen als Funktion von Zeit und Verdampfungstemperatur (Samariummetall)

Versuch (Nr.)	gemessene Temperatur (°C)	Verdampfungs- zeit (Min.)	Samarium- menge in d. Zelle vor Versuch (g)	Gewichts- verlust d. Zelle (g)
I 1	850	146	2,1519	0,1630
2	803	144	1,3908	0,0544
3	880	145	1,3364	0,1720
4	990	142	1,1644	0,9963
5	915	148	1,4171	0,2845
6	1055	58	2,1409	0,9728
II 1	830	296	0,9011	0,1944
2	990	145	1,4412	1,3733
3	1025	88	1,7206	0,9628
4	845	146	0,7544	0,0763
III 1	1160	28	2,0830	1,9805
IV 1	945	71	1,9774	0,9240
2	900	57	2,0762	0,2939
3	915	147	1,7829	0,7489

Tab. 3 Gewichtsverlust der Zellen als Funktion von Zeit und Verdampfungs-
temperatur (Samariumcarbid)

Versuch. Nr.	gemessene Temperatur (°C)	Verdampfgs. Zeit (Min)	Material- menge in der Zelle vor Versuch (g)	Gewichts- verlust d. Zelle (g)	Theoret. Materialzu- sammensetzg nach Ver- dampfung
V 1	1300	132	1,3118	0,0158	SmC _{2,56}
2	1450	124	1,2960	0,0800	SmC _{2,77}
3	1600	108	1,2336	0,1184	SmC _{3,14}
4	1600	-	1,0976	0,3019	SmC _{3,49}
5	1280	131	1,0099	0,0077	SmC _{3,53}
6	1380	131	1,0022	0,0237	SmC _{3,64}
7	1075	476	0,9785	0,0010	SmC _{3,64}
8	1185	296	0,9745	0,0045	SmC _{3,67}
VI 1	1185	297	1,3118	0,0053	SmC _{2,54}
2	-	56	1,3065	0,0618	SmC _{2,68}
3	1525	126	1,2500	0,0683	SmC _{2,87}

Bei der Verdampfung von Carbid diente die zunächst in die Zellen V und VI eingesetzte Substanz für die ganze Versuchsserie, so daß die Verdampfung des Carbids als Funktion seiner Zusammensetzung untersucht werden konnte.

Die verdampfte Substanz wurde vollständig auf der Kühlfalle niedergeschlagen. Das Aussehen des Niederschlags war bei der Verdampfung von Samariummetall und bei der Zersetzung des Dicarbids völlig gleich. Der Niederschlag hatte ein dunkelgraues, mattes Aussehen; er haftete fest an der Innenwand der Kühlfalle und ließ sich leicht pulverisieren. Die Röntgenanalyse ergab, daß es sich um α -Samarium mit rhomboedrischer Struktur handelte.

Nach jeder Versuchsserie wurde die Knudsenzelle unterhalb des Konus auseinander getrennt und der Rückstand analysiert. Er bestand bei der Verdampfung des Metalls wie erwartet aus Samariummetall.

Die Röntgenanalyse ergab im Falle des Carbids (Zelle VI) eine Phase $\text{SmC}_{2,18}$ mit den Parametern $a = 3,770 \text{ \AA}$ und $c = 6,334 \text{ \AA}$ und Kohlenstoff. Die chemische Analyse des Rückstands wies eine Zusammensetzung von $\text{SmC}_{2,17} + 1,39 \text{ C}$ auf.

Der Dampfdruck p errechnet sich nach der Formel (13):

$$p = \frac{m}{a \cdot t} \sqrt{\frac{2 \pi R T}{M}} .$$

Bei m der Menge der verdampften Substanz in Gramm, a der Öffnungsfläche in cm^2 , t der Verdampfungszeit in Sekunden, T der Verdampfungstemperatur in Grad Kelvin, R der allgemeinen Gaskonstanten in $\text{erg} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ und M der Molekularmasse des Dampfes in Gramm ist der Druck p in dyn/cm^2 angegeben.

Werden

$R = 8,3136 \cdot 10^7 \text{ erg. grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
und $M = 150,35 \text{ g}$
eingesetzt, ergibt sich:

$$\frac{2\pi R}{M} = 1,8639 \cdot 10^3 .$$

Der Dampfdruck in Torr errechnet sich dann nach der Formel

$$P(\text{mm Hg}) = \frac{m \cdot \sqrt{T}}{a \cdot t} (1,8639 \cdot 10^3) (7,501 \cdot 10^{-4}) .$$

Mit $7,501 \cdot 10^{-4}$, dem Umrechnungsfaktor von dyn/cm^2 in mm Hg ist

$$P(\text{mm Hg}) = 1,3981 \cdot \frac{m}{a \cdot t} \sqrt{T} .$$

Da T die wahre Temperatur an der Öffnung der Effusionskammer ist, muß jeweils korrigiert werden.

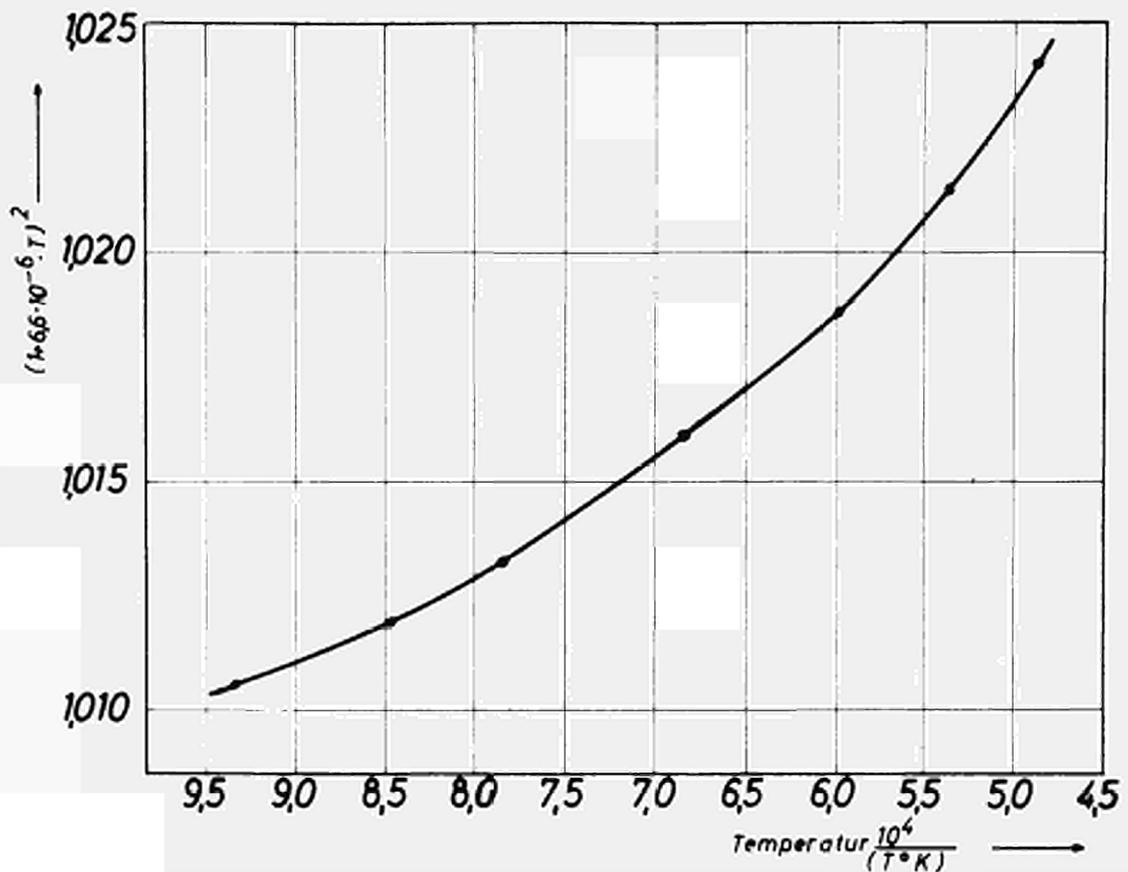
Als Folge der thermischen Ausdehnung vergrößert sich die Öffnungsfläche a mit der Temperatur. Wenn a_0 die Fläche bei Zimmertemperatur ist, wird diese bei der Temperatur T durch die Formel

$$a = a_0 (1 + 6,6 \cdot 10^{-6} \cdot T)^2$$

gegeben. Die Abb. 8 zeigt die Kurve $(1 + 6,6 \cdot 10^{-6} \cdot T)^2$ als Funktion der reziproken Temperatur.

Die Formel für den Dampfdruck setzt voraus, daß die Öffnung der Knudsenzelle eine unendlich dünne Wand besitzt. Tatsächlich aber besteht die Öffnung aus einem kleinen über den Konus von einer Höhe L und einem

Abb. 28 Ausdehnungsfaktor der Öffnungsfläche der Zelle



Winkel α herausragenden Kanal der Länge l und des Radius r . Es muß deshalb ein Faktor eingeführt werden, der die Reflexion der gasförmigen Moleküle auf den Wänden des Diaphragmas berücksichtigt. Kennard ⁷⁾ hat als Korrekturfaktor K_1 für die Verlangsamung der molekularen Strömung im Öffnungskanal eine empirische Formel vorgeschlagen. Für $0 \leq \frac{l}{r} \leq 1,5$:

$$K_1 = 1 + 0,5 \frac{l}{r}$$

während für $\frac{l}{r} > 1,5$:

$$K_1 = \frac{1 + 0,95 \frac{l}{r} + 0,15 \left(\frac{l}{r}\right)^2}{1 + 0,4 \frac{l}{r}} .$$

Tab. 4 gibt als Funktion der verschiedenen Zellen das Verhältnis $\frac{l}{r}$ sowie den Korrekturfaktor K_1 des Dampfdruckes an. Bei der Berechnung von K_1 wurde die Berücksichtigung des Radius vernachlässigt.

Tab. 4 Kennard'sche Korrektur

Knudsenzelle (Nr.)	r (μm)	l (μm)	$\frac{l}{r}$	K_1
I	262,5	100	0,381	1,1905
II	262,5	100	0,381	1,1905
III	250	100	0,400	1,200
IV	362,5	75	0,207	1,1034
V	287,5	75	0,261	1,1304
VI	279	75	0,269	1,1344

Iczkowski u.a. ²³⁾ haben für die Knudsenzelle mit einem konischen Diaphragma einen Korrekturfaktor K_2 eingeführt. Sie gaben für verschiedene Werte von α die Veränderung von $\frac{l}{K_2}$ als Funktion von $\frac{l}{r}$ für $0,1 \leq \frac{l}{r} \leq 10$. Bei $\frac{l}{r} > 10^2$ können die Kurven in Abb. 9 als unter sich parallel angesehen werden. Die in dieser Arbeit benutzten Zellen haben einen durchschnittlichen Öffnungsradius von 0,25 mm und eine Konushöhe von 7 mm, was zu einem Verhältnis $\frac{l}{r} = 28$ führt.

Abb. 10 zeigt die Veränderung von $\frac{l}{K_2}$ als Funktion von α für $\frac{l}{r} = 10$. Für $\alpha = 35^\circ$ ergibt sich $K_2 = 1,07181$.

Die bei Berücksichtigung der verschiedenen Korrekturfaktoren erhaltenen Dampfdruckwerte sind für Samariummetall in Tab. 5 und für Samariumcarbid in Tab. 6 angegeben.

Abb. 9 Korrekturfaktor des Dampfdruckes als Funktion der Zellabmessungen

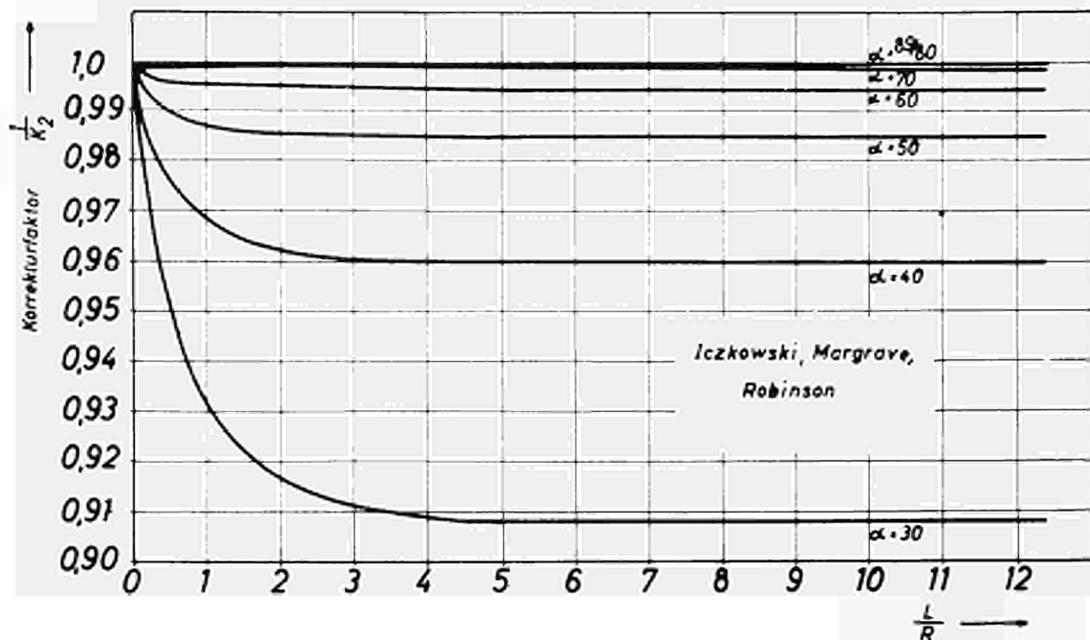
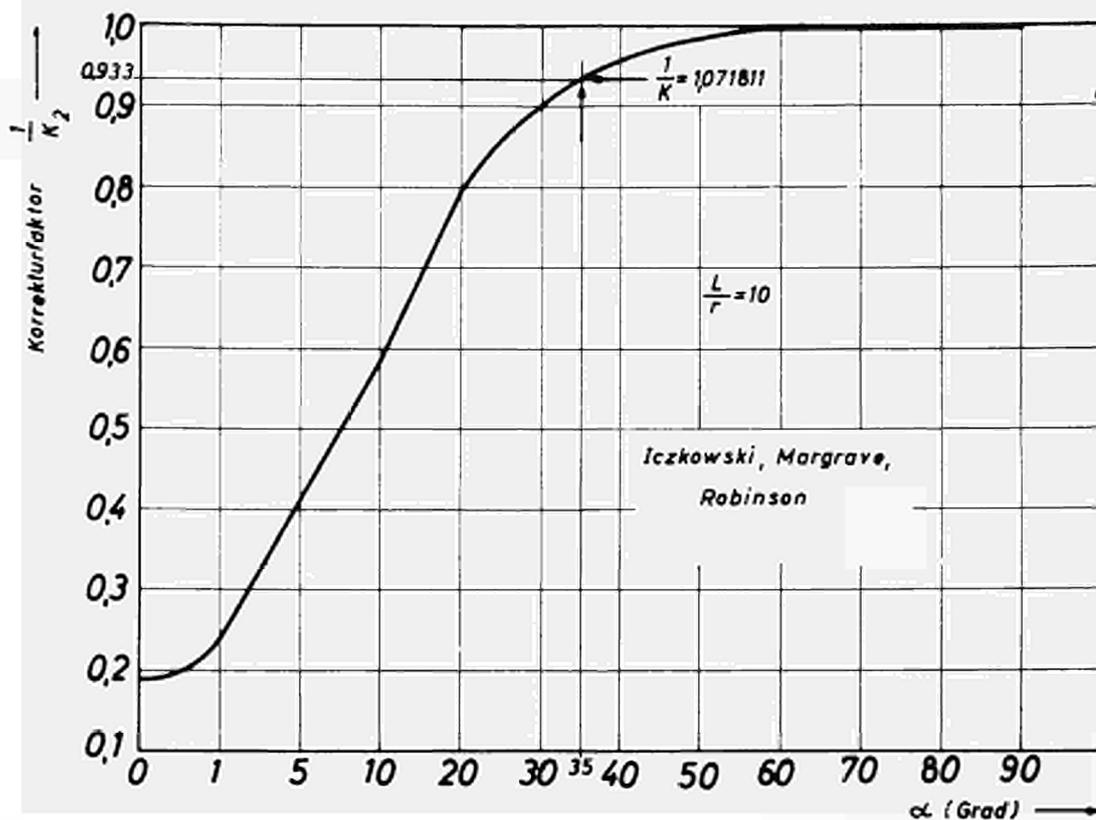


Abb. 10 Korrekturfaktor des Dampfdruckes als Funktion des Konuswinkels der Knudsenzelle



Tab. 5 Dampfdruck von Samariummetall

Versuch (Nr.)	T_{wahr} (°K)	m (g)	t (sec)	p (mm Hg)
I 1	1171	0,1630	8760	$5,18 \cdot 10^{-1}$
2	1119	0,0544	8640	$1,72 \cdot 10^{-1}$
3	1203	0,1720	8700	$5,58 \cdot 10^{-1}$
4	1325	0,9963	8520	3,46
5	1243	0,8245	8880	$9,18 \cdot 10^{-1}$
6	1398	0,9728	3480	8,49
II 1	1149	0,1944	17760	$3,02 \cdot 10^{-1}$
2	1325	1,3733	8700	4,67
3	1365	0,9628	5250	5,50
4	1166	0,0763	8760	$2,42 \cdot 10^{-1}$
III 1	1513	1,9805	1680	$4,10 \cdot 10^{-1}$
IV 1	1276	0,9240	4260	3,31
2	1228	0,2939	3420	1,19
3	1243	0,7489	8820	1,18

Tab. 6 Dampfdruck von Samariumcarbid

Versuch (Nr.)	T _{wahr} (°K)	m (g)	t (sec)	p (mm Hg)
V 1	1668	0,0158	7920	$5,20 \cdot 10^{-2}$
2	1833	0,0800	7440	$2,94 \cdot 10^{-1}$
3	2025	0,1184	7080	$4,80 \cdot 10^{-1}$
5	1596	0,0077	7860	$2,49 \cdot 10^{-2}$
6	1756	0,0237	7860	$8,07 \cdot 10^{-2}$
7	1420	0,0010	28560	$7,75 \cdot 10^{-4}$
8	1541	0,0045	17760	$6,32 \cdot 10^{-3}$
VI 1	1541	0,0053	17820	$7,78 \cdot 10^{-3}$
3	1925	0,0683	7560	$2,69 \cdot 10^{-1}$

6.2 Dampfdruckgleichung

Berechnung

Aus thermodynamischen Betrachtungen ergibt sich, daß in einem beschränkten Temperaturbereich der Logarithmus des Dampfdruckes p einer Substanz der Temperatur T umgekehrt proportional ist.

$$\log p = -\frac{A}{T} + C, \quad (15)$$

wobei A und C Konstanten sind.

Diese Gleichung hat die Form

$$y = a + bx, \quad (16)$$

bei der $y = \log p$ und $x = \frac{1}{T}$. a und b müssen errechnet werden. Wenn y_i der gemessene Wert von y für $x = x_i$ ist, läßt sich die Differenz zwischen y_i und seinem errechneten Wert aus der Gleichung (16):

$y_i - (a + bx_i)$ errechnen.

Bei der Methode der kleinsten Quadrate²⁴⁾ soll die Summe der Quadrate $(y_i - a - bx_i)^2$ ein Minimum sein. Dies ist erfüllt, wenn die partiellen Differentialquotienten der Fehlerquadratsummen nach a und b Null sind. Die Auflösung dieser Differentiale gibt:

$$a = \frac{\sum x_i \sum x_i y_i - \sum x_i^2 \sum y_i}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2} \quad (17)$$

$$b = \frac{\sum x_i \sum y_i - n \sum x_i \sum y_i}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2}, \quad (18)$$

wobei n die Zahl der experimentellen Versuche ist und i von 1 bis n variiert.

Samariummetall

Bei $n = 14$ (Tab. 23):

$$\sum x_i = 111,319$$

$$\sum x_i^2 = 890,772$$

$$(\sum x_i)^2 = 12392,031$$

$$\sum y_i = 2,68248$$

$$\sum x_i y_i = 15,64158$$

findet man: $a = 8,2291$ und $b = - 1,01083$.

Daraus folgt für den Dampfdruck von Samariummetall für einen Temperaturbereich von $1119 - 1513^\circ\text{K}$:

$$\log p(\text{mm Hg}) = - \frac{10108}{T(^{\circ}\text{K})} + 8,23 \quad (19)$$

Samariumcarbid

Nach den in Tab. 24 angegebenen Werten und bei $n = 9$ errechnet sich

$$\sum x_i = 53,564$$

$$\sum x_i^2 = 322,568$$

$$(\sum x_i)^2 = 2869,102$$

$$\sum y_i = - 12,820$$

$$\sum x_i y_i = - 81,271 \quad .$$

Durch Einsetzen der Werte in die Gleichung (17) und (18) erhält man: $a = 6,399$ und $b = - 1,31464$.

Für den Temperaturbereich von $1420 - 2025^\circ\text{K}$ ergibt sich ein Dampfdruck:

$$\log p(\text{mm Hg}) = - \frac{13146}{T(^{\circ}\text{K})} + 6,40 \quad (20)$$

Standardabweichung

Nach Marguenau u.a. ²⁵⁾ berechnet sich die Standardabweichung der Werte a und b nach den Formeln:

$$\sigma_a = 0,6745 \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{(n-2)}} \cdot \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad (21)$$

$$\sigma_b = 0,6745 \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{(n-2)}} \cdot \sqrt{\frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad (22)$$

d_i ist die Differenz zwischen dem mit Hilfe der angenommenen Konstanten a und b berechneten Wert y_i (berechnet) und dem experimentell gefundenen Wert y_i .

Für Samariummetall ($n = 14$) findet man: $\sigma_a = 0,2529$ und $\sigma_b = 0,03171$.

Für Samariumcarbid ($n = 9$) ergibt sich: $\sigma_a = 0,5016$ und $\sigma_b = 0,08378$.

Endergebnisse

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Korrekturfaktoren bei der Berechnung des Dampfdruckes, der relativen Fehler der verschiedenen Parameter und der Standardabweichungen sind die jeweiligen Dampfdruckformeln für:

1. Samariummetall

$$1119^\circ\text{K} \leq T \leq 1513^\circ\text{K}$$

$$\text{Durchschnittstemperatur } \bar{T} = 1316^\circ\text{K}$$

$$\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{10108 \pm 317}{T(^{\circ}\text{K})} + 8,23 \pm 0,25 \quad (23)$$

oder

$$\log p_{(\text{atm})} = - \frac{10108 \pm 317}{T(^{\circ}\text{K})} + 5,35 \pm 0,25 . \quad (24)$$

2. Samariumcarbid

Zusammensetzung: $\text{SmC}_{2,53} - \text{SmC}_{3,67}$

$1420^{\circ}\text{K} \leq T \leq 2025^{\circ}\text{K}$

$\bar{T} = 1722^{\circ}\text{K}$

$$\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{13146 \pm 838}{T(^{\circ}\text{K})} + 6,40 \pm 0,50 \quad (25)$$

oder

$$\log p_{(\text{atm})} = - \frac{13146 \pm 838}{T(^{\circ}\text{K})} + 3,52 \pm 0,50 . \quad (26)$$

Die Abb. 11 und 12 geben die aus den eigenen Meßergebnissen berechneten Dampfdruckkurven von Samariummetall und -dicarbid wieder.

6.3

Diskussion

Die Angaben der Literatur und die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse für den Dampfdruck des Samariummetalls sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Abb. 12 zeigt eine vergleichende Darstellung der verschiedenen Dampfdruckwerte. Es wird deutlich, daß die Ergebnisse zufriedenstellend übereinstimmen. Nur der für den Koeffizienten b gefundene Wert (10 108) weicht spürbar von dem von Yamamoto angegebenen (11 900 und 11 400) ab.

Die Berechnung des Dampfdruckes des Samariumcarbids beruht auf der Annahme, daß die Sublimierung des Carbids einer Zersetzung im Metall und Kohlenstoff entspricht.

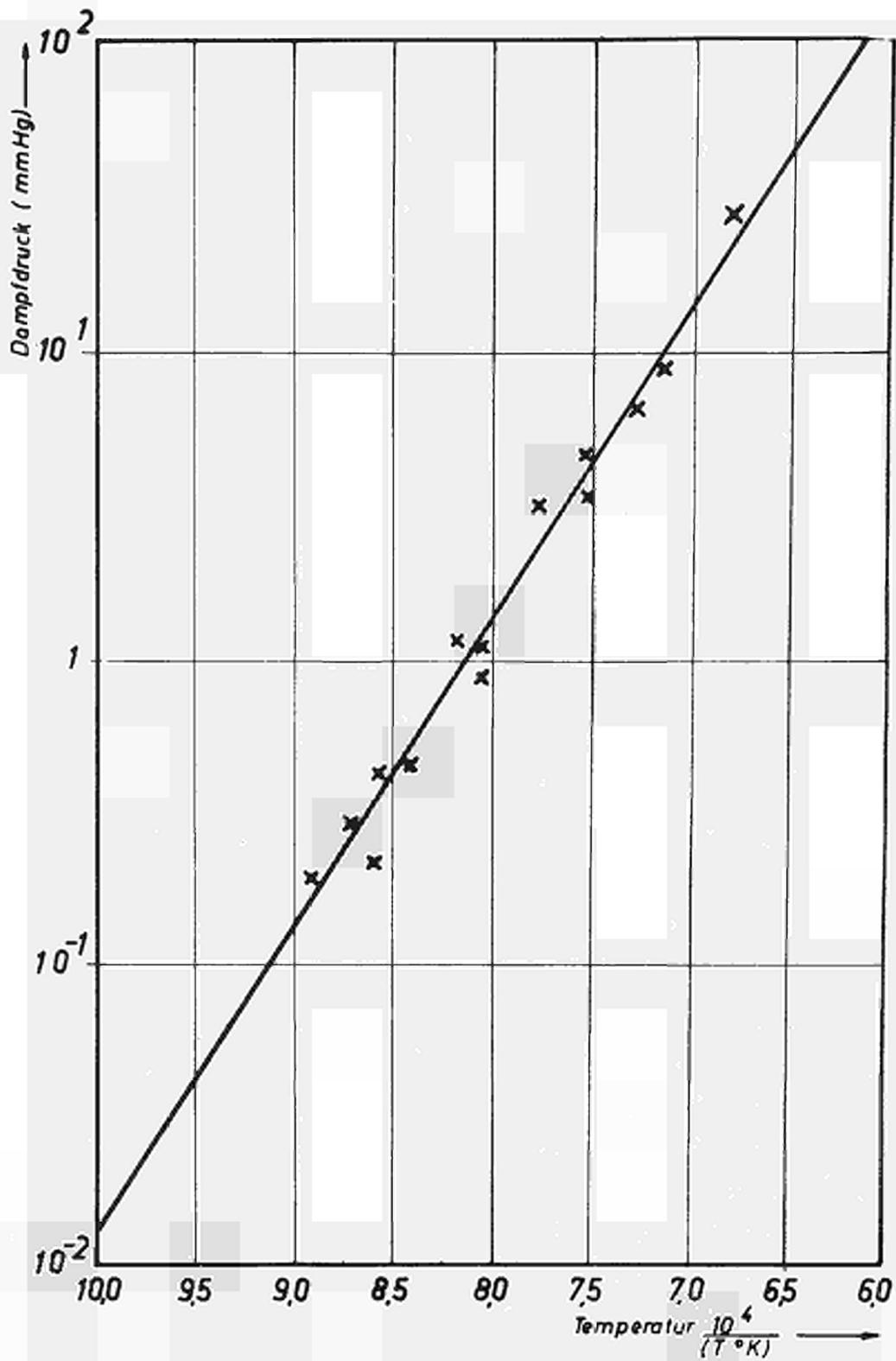


Abb. 11 Experimenteller Dampfdruck von Samariummetall.

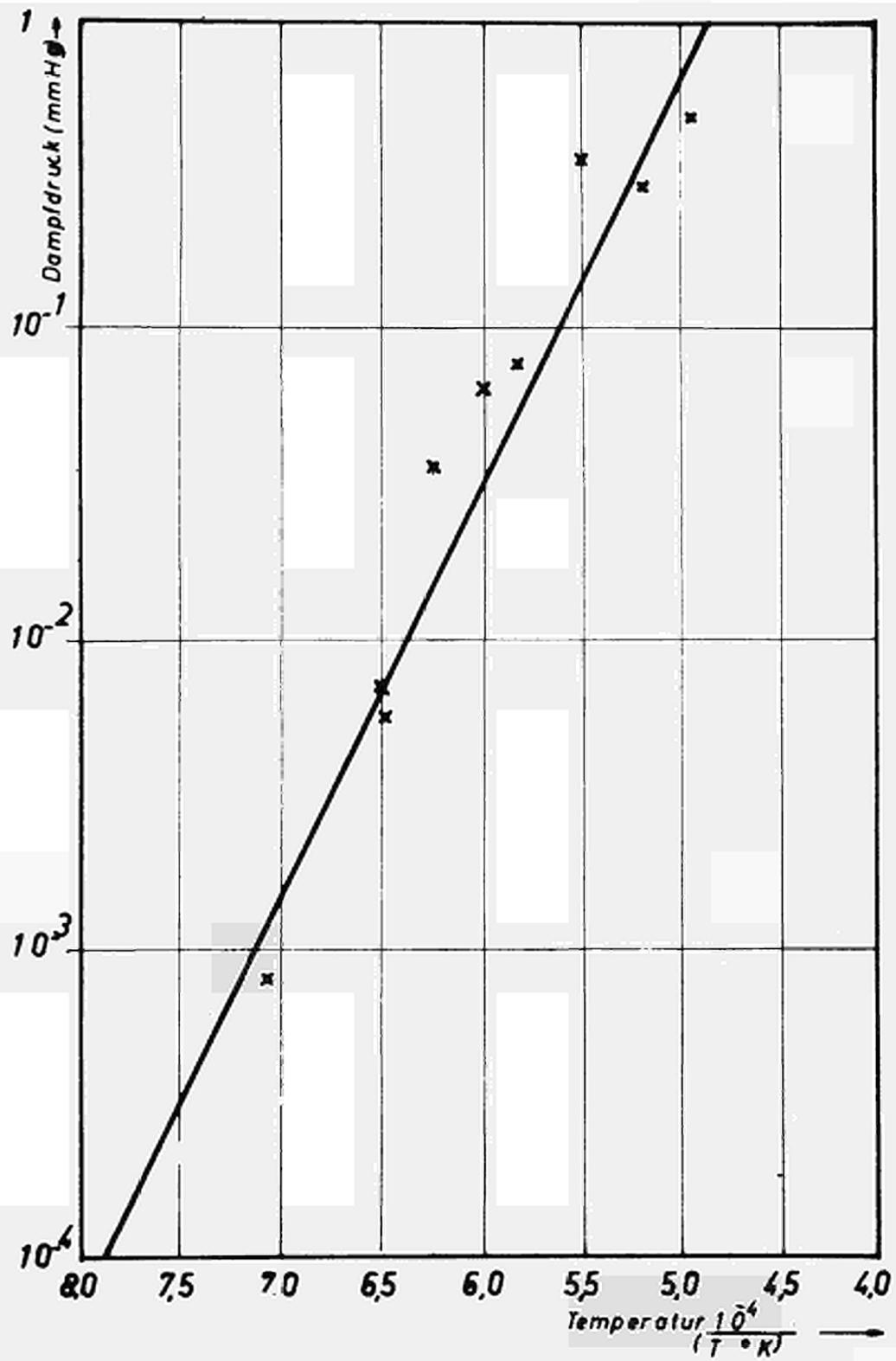


Abb. 12 Experimenteller Dampfdruck von Samarium-carbid.

Tab. 7 Dampfdruck von Samariummetall

Autor	Datum der Veröffentlichung	$\log p(\text{atm}) = \frac{b}{T(^{\circ}\text{K})} + a$		Temperaturbereich ($^{\circ}\text{K}$)
		- b	a	
Hudson ¹¹⁾ 12)	1958	10 645	5,55	1 084
Daane ²⁶⁾	1964	10 784	5,90	885-1 222
Yamamoto ¹³⁾	1964	11 900	5,83	1033-1173
Yamamoto ¹³⁾	1964	11 400	5,42	1202-1302
diese Arbeit	1969	10 108	5,35	1119-1513

Dies wird durch die Ergebnisse der chemischen Analyse der Substanz, die sich nach der Verdampfungsserie Nr. V in der Knudsenzelle befand, bestätigt. Die gefundene Zusammensetzung war $\text{SmC}_{2,17} + 1,29 \text{ C}$. Erwartet wurde, unter Voraussetzung einer Zersetzung des Carbids, $\text{SmC}_{3,67}$ nämlich $\text{SmC}_{2,18} + 1,49 \text{ C}$, da das Carbid die feste Phase $\text{SmC}_{2,18}$ besitzt (vgl. 3.2.3.2). Diese beiden ersten Ergebnisse können als identisch angesehen werden, wenn man die Diffusion des Kohlenstoffs im Tantal berücksichtigt.

Es besteht so Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Avery ¹⁴⁾ (das Verhältnis $\text{SmC}_{2(\text{g})}/\text{Sm}(\text{g})$ ist höchstens gleich 0,003 bei 2051°K) für das Samariumdicarbid, ebenso mit den Ergebnissen von Barton u.a. ³⁷⁾ (1962), Gebelt u.a. ²⁷⁾ (1965) und Balducci ²⁸⁾ (1965) für andere Seltene Erden-carbide. Diese Autoren zeigten, daß die

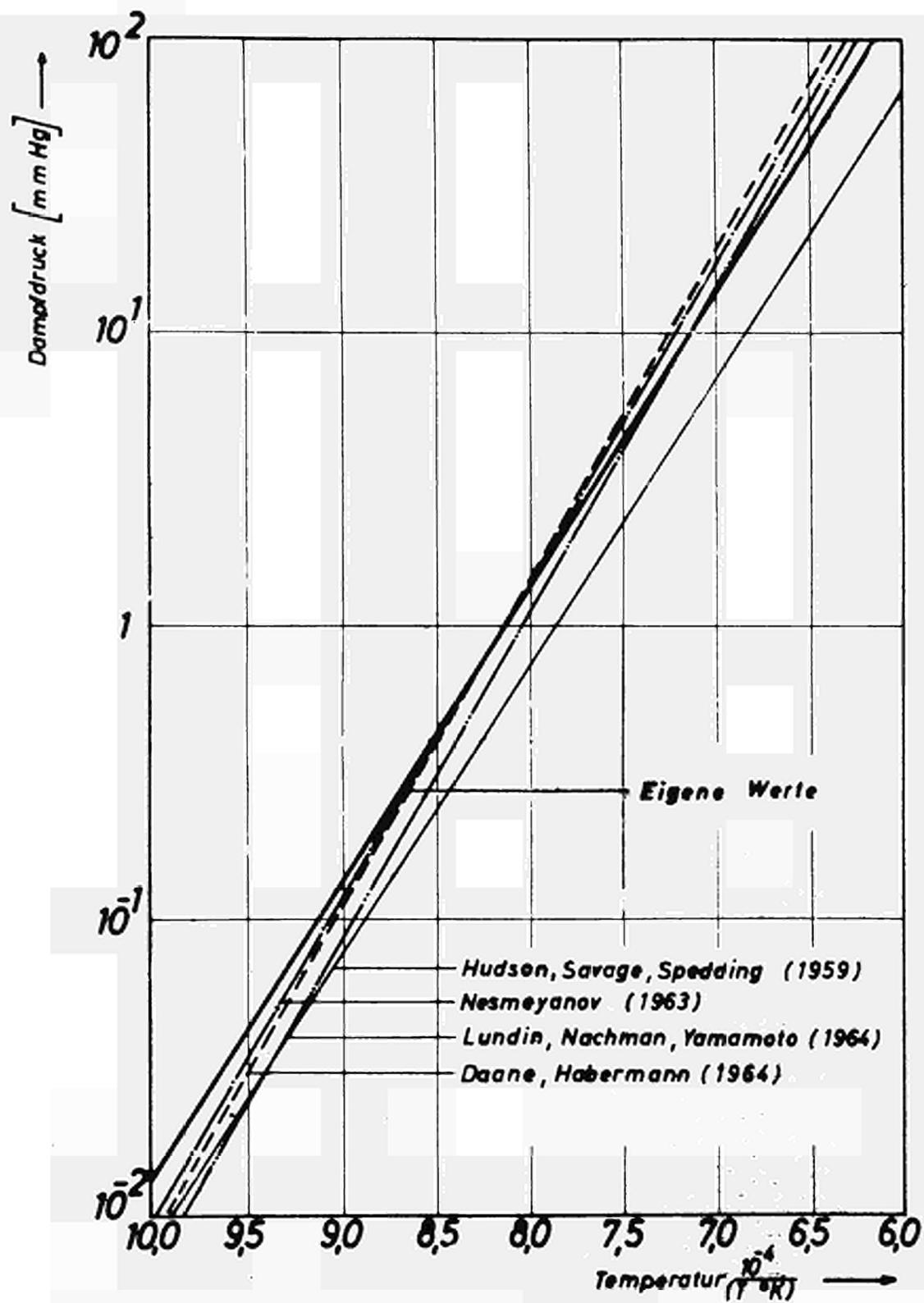
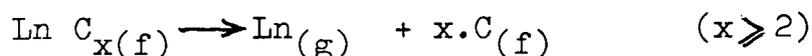


Abb. 13 Dampfdruck von Samariummetall.

Lanthanidcarbide LnC_x bis zu 2100°K überwiegend nach dem Vorgang:



verdampfen.

Die Tab. 8 stellt die Ergebnisse für den Dampfdruck von Samariumdicarbid zusammen.

Tabb. 8 Dissoziationsdruck von Samariumdicarbid

Autor	Datum der Veröffentlichung	$\log p_{(\text{atm})} = \frac{b}{T(^{\circ}\text{K})} + a$		Temperaturbereich ($^{\circ}\text{K}$)
		- b	a	
Avery ¹⁴⁾	1966	14 251	4,1	1330-2051
Pilato ¹⁵⁾	1967	13 346	4,42	1563-2168
Cuthbert ³⁵⁾	1967	13 446	3,4	1400-2000
Faircloth ¹⁰⁶⁾	1968	13 800	3,61	1487-2047
diese Arbeit	1969	13 146	3,52	1420-2025

Alle diese Autoren blenden im Gegensatz zu der in dieser Arbeit verwendeten Methode den effusierten Dampf aus und analysieren ihn mit einem Massenspektrometer. Die betreffenden Kurven sind zum Vergleich in Abb. 14 dargestellt. Der gefundene Wert für den Koeffizienten b (13146 ± 838) ist etwas niedriger als die veröffentlichten Ergebnisse. Der Koeffizient a ist von gleicher Größenordnung (3,52) wie die von Cuthbert (3,4) und

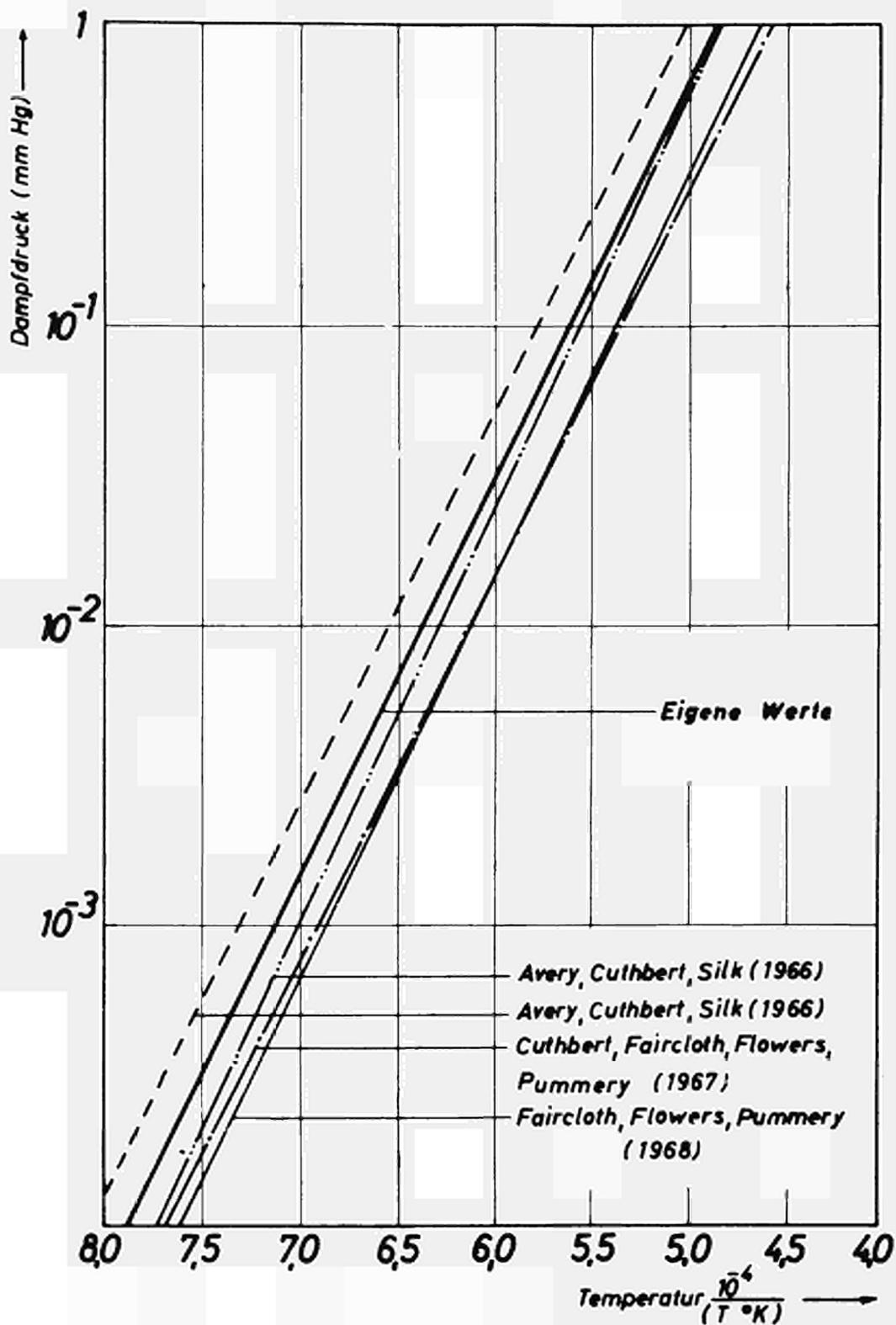


Abb. 14 Dampfdruck von Samariumcarbid.

Faircloth (3,61) angegebenen Daten, aber etwas niedriger als die Werte von Avery (4,1) und Pilato (4,42).

Bei der Berechnung des Dampfdruckes wurde angenommen, daß die effektive Fläche S der in Kontakt mit ihrem Dampf kondensierten Substanz gleich dem inneren Querschnitt S_K der Knudsenzelle ist. Denn nach der Formel (14) ist:

$$P_{eq} = \left(1 + \frac{a}{S \cdot \alpha} \right) \cdot P .$$

Da $S \gg S_K$ und $\frac{a}{S_K} < 0,01$, kann die Korrektur des Wertes P bei der Annahme von S gleich S_K als vernachlässigbar betrachtet werden.

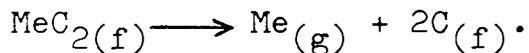
Es ist andererseits vorausgesetzt worden, daß der Langmuirfaktor gleich eins ist, was bedeutet, daß das dynamische Gleichgewicht zwischen kondensierter und Dampfphase verwirklicht ist. Zur Überprüfung wurde nach der von Nesmeyanov ¹⁾ angegebenen Methode der Dampfdruck des Samariummetalls für verschiedene Öffnungsflächen gemessen. Werden die gemessenen Dampfdrücke gleich, ist das dynamische Gleichgewicht erreicht. Die Tab. 9 gibt die Ergebnisse dieser Versuche bei 1325°K. Es zeigt sich, daß für eine Öffnungsfläche, die sich verdoppelt, die gemessenen Dampfdrücke ähnlich sind. Folglich besteht Gleichgewicht zwischen kondensierter Phase und Dampfphase, was die Annahme $\alpha = 1$ gerechtfertigt.

Ein Vergleich der Partialdrucke über den Carbiden der Brenn- und Grundstoffe (Uran, Thorium und Plutonium) und des Spaltproduktes Samarium zeigt, daß bei 2000°K das Samarium einen wesentlich höheren Partialdruck besitzt als die anderen Elemente. Bei dieser Temperatur ist die Verdampfung dieser Carbide MeC_2 hauptsächlich

Tab. 9 Einfluß der Zellenöffnung auf die gemessenen Dampfdruckwerte von Samariummetall

Knudsen- zelle (Nr.)	Öffnungs- fläche $10^{-3}(\text{cm}^2)$	Dampf- druck (mm Hg)
I	2,164	$9,18 \cdot 10^{-1}$
IV	2,445	1,18
VII	4,128	$9,93 \cdot 10^{-1}$

auf ihre Zersetzung zurückzuführen:



Vergleichsdaten sind:

für ThC_2 : Jackson u.a. ³⁰⁾, $2371^\circ\text{K} - 2642^\circ\text{K}$

$$\log p_{(\text{atm})} = - \frac{36025 \pm 144}{T} + 5,74 \pm 0,57$$

für UC_2 : Mulford u.a. ³¹⁾, $2026^\circ\text{K} - 2460^\circ\text{K}$

$$\log p_{(\text{atm})} = - \frac{34568}{T} + 7,01$$

für PuC_2 : Eick u.a. ³²⁾, $2000^\circ\text{K} - 2400^\circ\text{K}$

$$\log p_{(\text{atm})} = - \frac{17920 \pm 250}{T} + 2,78 \pm 0,11 \cdot$$

Tab. 10 gibt die Dampfdruckwerte des Metalles über die entsprechenden Dicarbide bei 2000°K wieder. Der Dampfdruck von SmC_2 bei dieser Temperatur ist $2 \cdot 10^7$ mal größer als der Dampfdruck von UC_2 und $2 \cdot 10^8$ mal höher als derjenige von ThC_2 . In der Abb. 15 wurden diese Dampfdruckkurven zum Vergleich dargestellt.

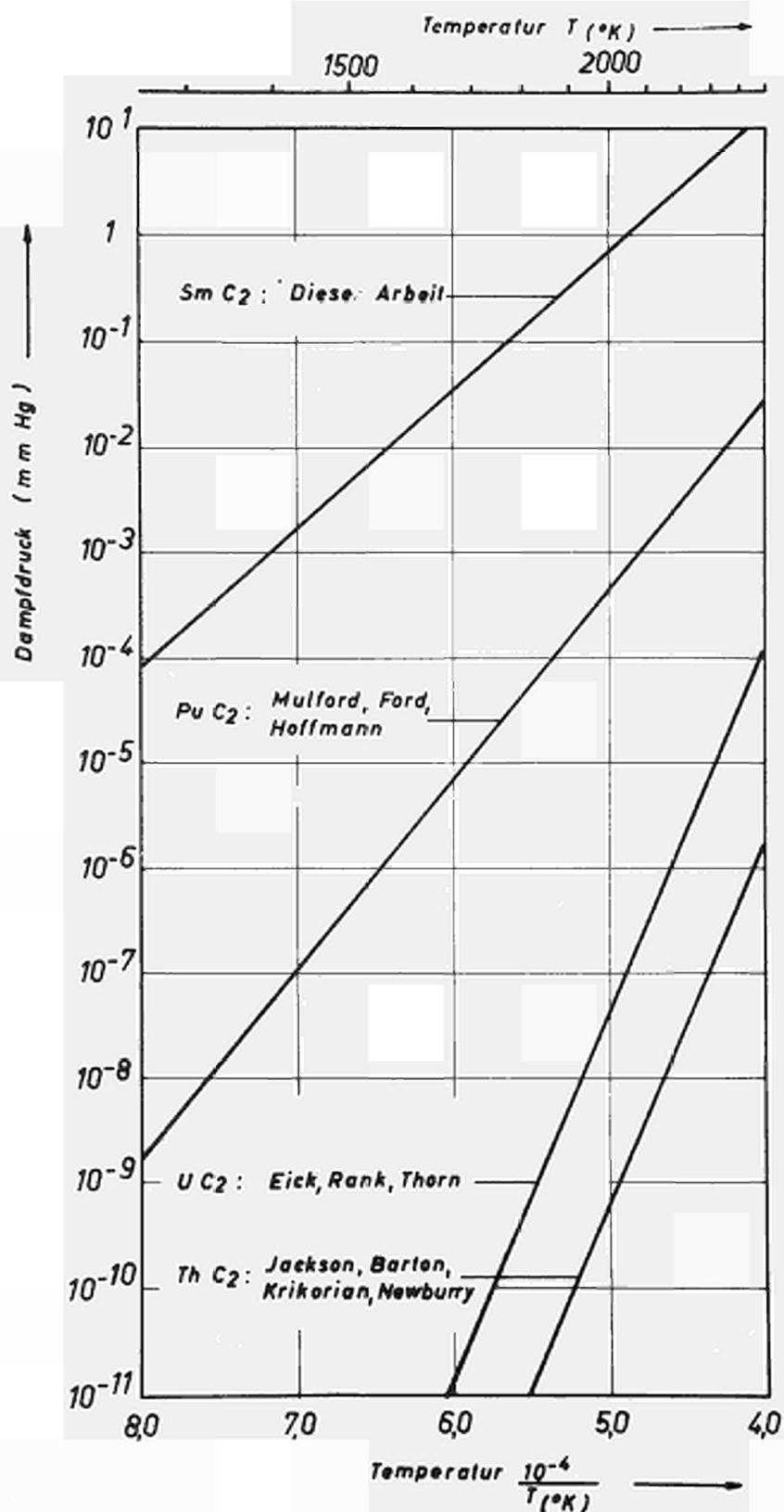


Abb. 15 Dampfdruckkurven Thorium-, Uranium-, Plutonium- und Samariumdicarbide (Zersetzung).

Tab. 10 Dampfdruck des Metalles über den Dicarbiden
(Zersetzung bei 2000°K)

Carbid	Literatur	Dampfdruck (mm Hg)
ThC ₂	Jackson 30)	4,08.10 ⁻⁹
UC ₂	Mulford 31)	4,17.10 ⁻⁸
PuC ₂	Eick 32)	3,98.10 ⁻⁴
SmC ₂	diese Arbeit	8,45.10 ⁻¹

Wenn eine feste Lösung des Samariumcarbides im UC₂ bzw. ThC₂ vorliegt, wird wegen des kleinen Molenbruchs der Partialdruck des Spaltproduktes herabgesetzt (Hoenig u.a. 33). Der Dampfdruck ist jedoch mit einiger Sicherheit auch dann noch so hoch, daß man eine annähernd quantitative Abtrennung ohne wesentliche Brenn- bzw. Brutstoffverluste erreichen kann. Betrachtet man das Samarium allein, so erscheint eine wirksame Samariumdekontamination der carbidischen Brennstoffe durch eine einfache Hochtemperaturbehandlung durchaus möglich.

7. Literaturverzeichnis

1. Nesmeyanov, Vapor Pressure of the Chemical Elements, Elsevier Publ., NY (1963)
2. Polany, Wigner, Z. Phys. Chem., 139, 439-452 (1928)
3. Herzfeld, J. Chem. Phys., 3, 319 (1935)
4. Neumann, Z. Phys. Chem., 197, 16 (1950)
5. Volmer, Progr. Metal Phys., 6, 181 (1956)
6. Langmuir, Phys. Z., 14, 1273 - 1280 (1913)
7. Kennard, Kinetic Theory of Gases with an Introduction to Statistical Mechanics, Van Nostrand, NY (1938)
8. Knudsen, Ann. Phys., 28, 75, 999 (1909)
9. Knudsen, Ann. Phys., 29, 179-193 (1909)
10. Moore, Phys. Chem., Longmans Ed., London (1965)
11. Hudson, Savage, Spedding, J. Am. Chem. Soc., 62, 1382 (1954)
12. Beavis, Sandia Corporation Technical Memorandum, 14, 250-260 (1960)
13. Lundin, Nachmann, Yamamoto, Fourth Conf. on Rare Earth Research, Le Roy Eyring, Gordon Breach, Ny (Apr. 1964)
14. Avery, Cuthbert, Silk, AERE-R-5148 (Sept. 1966)
15. Pilato, COO-716-023, 24-33 (31. Jan. 1967)
16. Carlson, Gilles, Thorn, J. Chem. Phys., 2064-2074 (1963)
17. Carlson, ANL-6156 (1960)
18. Langmuir, Malter, Phys. Rev., 55, 748 (1939)
19. Edwards, Johnston, J. Am. Chem. Soc., 73, 172 (1951)

20. Dennison, Gschneider, Tschetter, J. Less Common Metals, 11, 423-435 (1966)
21. Fromm, Roy, J. Less Common Metals, 8, 73 (1965)
22. Son, J. of the Inst. of Metals (Japan), 30, 1137-1140 (1966)
23. Iczkowski, Margrave, Robinson, J. Phys. Chem., 67, 2, 229-233 (1963)
24. Fischer, Kuster, Thiel, Logarithmische Rechentafeln (1956)
25. Marguenau, Murphy, Mathematics of Physics and Chemistry, Vol. 1, Van Nostrand, NY, 519 (1956)
26. Daane, Habermann, J. of Chem. Phys., 41, 9, 2818-2827 (Nov. 1964)
27. Gebelt, Eick, J. Chem. Phys., 44, 2872-2876 (April 1966)
28. Balducci, Capalbi, de Maria, J. Chem. Phys., 43, 6, 2136-2137 (1965)
29. Knacke, Stranski, Progr. Metal Phys., 6, 181 (1956)
30. Jackson, Barton, Krikorian, Newburry, Proceedings of the Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna (21. May 1962)
31. Mulford, Ford, Hoffmann, Proceedings of the Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna (21. May, 1962)
32. Eick, Rank, Thorn, Proceedings of the Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna (21. May, 1962)
33. Hoenig, Stout, Nordine, J. of Am. Chem. Soc., 50, 8, 385-392 (Aug. 1967)
34. Schlösser, Brief an Prof. Schulten (11. März 1966)

35. Cuthbert, Faircloth, Flowers, Pummery, J. Brit. Ceram. Soc., 8, 155-173 (June 1967)
36. Faircloth, Flowers, Pummery, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 499-518 (1968)
37. Jackson, Bedford, Barton, UCRL-7362-T (Mai 1963)
38. Hackstein, Nickel, Venet, Herstellung, Charakterisierung und Hydrolyse von Samariumcarbiden (wird noch veröffentlicht)

Nach Abschluß dieser Untersuchungen möchten wir nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. R. Schulten für die Anregung zu dieser Arbeit und der Firma Nukem für deren Förderung unseren Dank auszusprechen.

Ferner möchten wir uns bei Herrn W. Wolff, Firma Nukem, für seine freundliche Unterstützung und bei Herrn F. Faber, Firma Nukem, für seine stets wirksame Mitarbeit bei der Durchführung der Untersuchungen bedanken.

AN UNSERE LESER

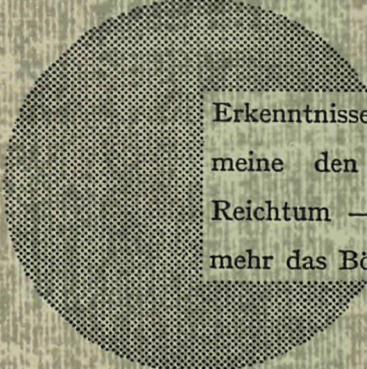
Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten wissenschaftlichen und technischen Berichte werden in der Monatszeitschrift „euro-abstracts“ angezeigt.

Abonnements (1 Jahr : DM 60,— Bfrs 820,—) und Probehefte sind erhältlich bei :

Handelsblatt GmbH
„euro-abstracts“
D-4 Düsseldorf 1
Postfach 1102
Deutschland

oder

Amt für öffentliche Veröffentlichungen
der Europäischen Gemeinschaften
Postfach 1003 - Luxemburg 1



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich. Bei schriftlicher Bestellung bitte die EURO-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagseite jedes Berichts stehen, deutlich angeben.

AMT FÜR ÄMTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

Postfach 1003 - Luxemburg 1
(Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
Rue de Louvain, 40-42 - B-1000 Bruxelles
BELGISCH STAATSBAD
Leuvenseweg 40-42 - B-1000 Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE DES
PUBLICATIONS OFFICIELLES DES
COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES
Case Postale 1003 - Luxembourg 1

DEUTSCHLAND

VERLAG BUNDESANZEIGER
Postfach 108 006 - D-5 Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
en UITGEVERIJBEDRIJF
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES
rue Desaix, 26 - F-75 Paris 15°

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - I-00198 Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P.O. Box 569 - London S.E.1

Kommission der
Europäischen Gemeinschaften
G.D. XIII - C.I.D.
29, rue Aldringen
L u x e m b o u r g

CDNA04686DEC