

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

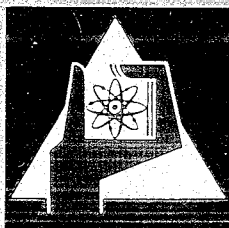
Mai 1970

KFK 1166

Institut für Reaktorentwicklung
Projekt Schneller Brüter

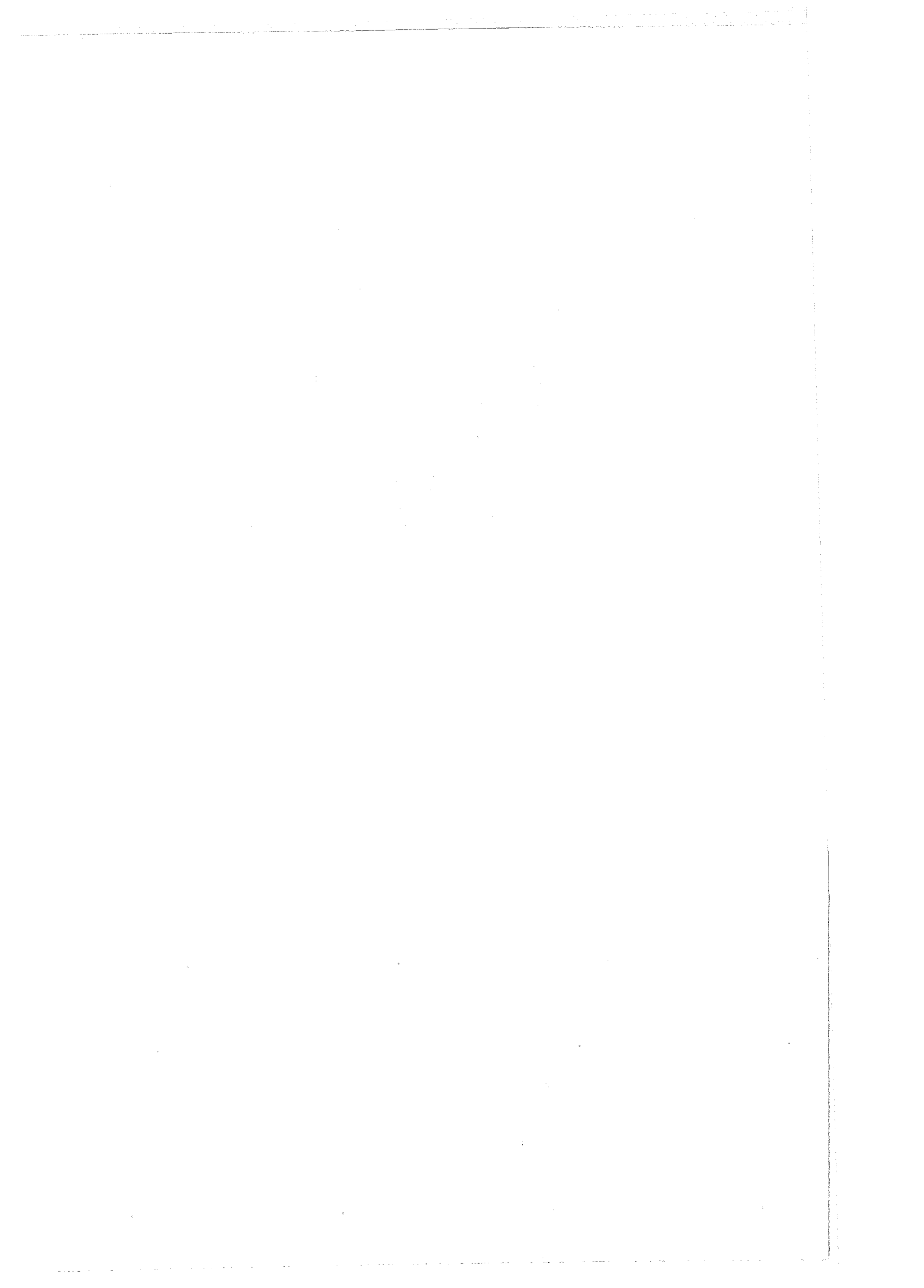
Die Löslichkeit von Edelgasen im Reaktorkühlmittel Natrium
und sich daraus ergebende Sicherheitsaspekte

K. Thormeier



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Mai 1970

KFK 1166

Institut für Reaktorentwicklung
Projekt Schneller Brüter

Die Löslichkeit von Edelgasen im Reaktorkühlmittel Natrium
und sich daraus ergebende Sicherheitsaspekte

K. Thormeier

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird sowohl theoretisch als auch experimentell die aus Sicherheitsgründen natriumgekühlter Reaktoren interessierende Löslichkeit von Edelgasen in flüssigem Natrium bestimmt. Die Untersuchung erstreckt sich über einen weiten Temperatur- und Druckbereich.

Aus der statistischen Thermodynamik läßt sich eine theoretische Beziehung für den Henryschen Koeffizienten ableiten. Damit werden die Löslichkeiten der Edelgase in Natrium berechnet, und zwar unter Zugrundelegung der modellmäßigen Vorstellung, daß ein in Lösung gegangenes Gasatom ein Loch in der Flüssigkeit von seiner Größe erfordert und das Gasatom - wenn es in diesem Loch untergebracht ist - mit der umgebenden Flüssigkeit in Wechselwirkung tritt und in Schwingungen versetzt wird.

Zur experimentellen Bestätigung dieser Ergebnisse ist eine neuartige Methode für die Messung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten, die speziell zur Bestimmung der Löslichkeit von Edelgasen in Flüssigmetallen geeignet ist, entwickelt worden. Die erstellte Versuchsanlage gestattet es, Gaskonzentrationen im Bereich von $1 \cdot 10^{-10}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ mol Gas/mol Fl. sicher zu messen. Die erhaltenen und gut reproduzierbaren Meßergebnisse stimmen mit den theoretisch abgeleiteten Werten gut überein.

Mittels der gewonnenen Löslichkeitswerte wird für den Primärkreislauf des Schnellen Natriumgekühlten Brut-Reaktors sowohl die sicherheitstechnische Bedeutung der im Natrium infolge von Temperaturänderungen entstandenen Schutzgasbläschen (Argon bzw. Helium) als auch das Aufnahmevermögen für die Spaltgase Krypton und Xenon im Natrium betrachtet.

Abstract

This work offers a theoretical as well as experimental determination of the solubility of inert gases in liquid sodium, which is of interest for reasons of the safety of sodium cooled reactors. The investigation covers a wide range of temperatures and pressures.

A theoretical relation for Henry's coefficient can be derived from statistical thermodynamics. This is used for calculation of the solubilities of inert gases in sodium on the basis of the model concept that a dissolved gas atom requires a hole of its size in the liquid and that the gas atom, once it is placed in that hole, interacts with the ambient liquid and is made to vibrate.

For experimental verification of these results a novel method has been developed for measurement of the solubility of gases in liquids which is suitable especially for determining the solubility of inert gases in liquid metals. The test facility set up allows the reliable measurement of gas concentrations in the range between $1 \cdot 10^{-10}$ and $3 \cdot 10^{-5}$ mole gas/mole liquid. The measured results, which are well reproducible, are in good agreement with the values derived theoretically.

On the basis of the solubility data thus obtained the significance to safety of the cover gas bubbles (argon and helium, respectively) produced in the sodium as a result of temperature changes and the capacity for the fission gases krypton and xenon in sodium are regarded for the primary circuit of the fast sodium cooled breeder reactor SNR.

Inhalt

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Zusammenstellung bisheriger Löslichkeitswerte für Flüssigmetall-Edelgas-Systeme	2
3. Theoretische Bestimmung der Löslichkeit	6
3.1 Allgemeine Grundlagen	6
3.2 Gleichung für den Henryschen Koeffizienten	9
3.3 Molare freie Lösungsenergie	15
3.4 Ergebnisse	20
3.5 Vergleich mit anderen Theorien	22
4. Experimentelle Bestimmung der Löslichkeit	25
4.1 Meßmethoden	25
4.2 Versuchsanlage	29
4.3 Versuchsdurchführung	32
4.4 Versuchsauswertung	34
4.5 Versuchsergebnisse	37
4.5.1 Sättigungskonzentration	37
4.5.1.1 Ergebnisse	37
4.5.1.2 Vergleich mit den theoretischen Werten	40
4.5.1.3 Vergleich mit anderen experimentellen Werten	41
4.5.2 Zeitabhängigkeit von Lösung und Entgasung	43
5. Anwendungen auf Natrium als Reaktorkühlmittel	46
5.1 Löslichkeit der Schutzgase Argon und Helium	46
5.1.1 Entstehende Gasblasen	46
5.1.2 Steiggeschwindigkeit der Gasblasen	49
5.1.3 Auflösung der Gasblasen während des Temperaturanstiegs infolge Blockade eines Brennelements	52
5.2 Löslichkeit der Spaltgase Krypton und Xenon	59
6. Zusammenfassung der Ergebnisse	62
Symbole	64
Abbildungen	69
Literatur	90

1. Einleitung und Problemstellung

Flüssiges Natrium gilt heute wegen seiner reaktor- und thermophysikalischen Eigenschaften als günstigstes Kühlmittel für schnelle Brutreaktoren. Die große Reaktionsfreudigkeit des Flüssigmetalls mit Luft erfordert es allerdings, daß natriumgekühlte Reaktoren und Versuchsanlagen mit Natrium unter Schutzgas betrieben werden müssen. Im allgemeinen finden hier Argon und Helium Anwendung [1,2]. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich ein Teil des als Schutzgas verwendeten Edelgases im Natrium löst.

Aus Sicherheitsgründen natriumgekühlter Reaktoren, in denen das Flüssigmetall im Normalfall nur in flüssiger Form vorliegt, ist es unerläßlich zu wissen, wie sich das Kühlmittel bei Leistungsexkursionen des Reaktors oder bei Kühlungsstörungen und als Folge davon bei möglicher Überhitzung und Verdampfung verhält. Einer der Einflußparameter für das Kühlmittelsieden und den Siedeverzug ist das Vorhandensein geeigneter Siedekeime.

Bei den im Reaktorbetrieb auftretenden Temperatur- und Druckänderungen des mit Gas angereicherten Natriums können sich - infolge einer Abhängigkeit der Löslichkeit von Temperatur und Druck - Gasbläschen bilden [2,3,4], die als Siedekeime eine Überhitzung des Natriums verringern [5,6,7,8,9,10,11,12]. Sollten größere Gasblasen entstehen, wären auch Strömungsinstabilitäten [13], eine negative Beeinflussung der Wärmeübergangsverhältnisse [2,13,14,15,16] oder sogar Störungen hinsichtlich der Reaktivität denkbar [2,14,16,17].

Abgesehen von der Lösung eines Teils des verwendeten Schutzgases im Natrium ist es aber auch möglich, daß gasförmige Spaltprodukte, d.h. Krypton- und Xenon-Isotope, durch einen Brennstabschaden in das Flüssigmetall gelangen und dort teilweise gelöst werden. Die Wirksamkeit der Entfernung dieser Spaltgase aus dem Natrium - beispielsweise zum Nachweis eines Brennstabschadens - hängt ebenfalls von ihrer Löslichkeit darin ab [18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28]. Auch für eine mögliche Bildung größerer Blasen durch Spaltgase im Bereich des Reaktorkerns und deren Einfluß auf die Temperaturverteilung in einem Brennstab [29] ist die Löslichkeit von Interesse.

Dem Vorangegangenen ist zu entnehmen, von welcher erheblicher Bedeutung für die Sicherheit schneller Brutreaktoren die Kenntnis der Löslichkeit von Edelgasen in Natrium sowie die sich daraus ergebenden Folgerungen sein können. Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es nun, die Löslichkeit der Edelgase in Natrium zu bestimmen und mittels der gewonnenen Werte einen Teil der obengenannten Probleme zu untersuchen.

2. Zusammenstellung bisheriger Löslichkeitswerte für Flüssigmetall-Edelgas-Systeme

Über die Löslichkeit von Edelgasen in Flüssigmetallen liegen bisher nur wenige Veröffentlichungen vor; sie sind in den nachfolgenden Tabellen I und II zusammengestellt. Die Werte sind etwa in zeitlich richtiger Reihenfolge unter Berücksichtigung gleicher Flüssigmetall-Edelgas-Systeme geordnet.

Die angegebenen Werte gelten teilweise für recht unterschiedliche Temperatur- und Druckbereiche. Um sie einem echten Vergleich miteinander unterziehen zu können, wird - wenn möglich - der Henrysche Koeffizient K_H bei 500 °C, d.h. die bei einem Gaspartialdruck in der Gasphase von 1 kp/cm² und einer Temperatur von 500 °C gelöste Gasmenge, angegeben. Werte in runden Klammern sind solche, die vom Verfasser aus den vorliegenden Ergebnissen extrapoliert bzw. errechnet worden sind.

Wegen der schon allgemein großen Schwierigkeiten bei der experimentellen Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in herkömmlichen Flüssigkeiten [30] und daher ganz besonders auch von Edelgasen in Flüssigmetallen haben frühere Autoren zunächst auf theoretischem Wege versucht, zu Löslichkeitswerten für Flüssigmetall-Edelgas-Systeme zu gelangen. Es wurden allerdings keine systematischen Untersuchungen angestellt, sondern nur einige wenige spezielle Fälle behandelt. Die den Löslichkeitswerten in Tabelle I zugrundeliegenden Theorien werden in Abschnitt 3.5 erläutert.

Tabelle I: Bisherige theoretische Löslichkeitswerte

Primär-Literatur	Syst.	Temp.-bereich [°C]	Druck [$\frac{\text{kp}}{\text{cm}^2}$]	Wertebereich für die angegebenen Temp. und Drücke [mol Gas/mol Fl.-met]	$(K_H)_{500^\circ\text{C}}$ [$\frac{\text{mol Gas}}{\text{mol Fl.}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{kp/cm}^2}$]	$\frac{\Delta H_G}{10^4}$ [$\frac{\text{erg}}{\text{mol}}$]
Epstein [31]	Na/He	232-482	1,033	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$(1,37 \cdot 10^{-2})$	(0)
Epstein [31]	Na/He	232-482	1,033	$1,63 \cdot 10^{-14} - 1,48 \cdot 10^{-10}$	$(2,0 \cdot 10^{-10})$	(11,5)
Mandel [32]	Na/He	260-426	1,033	$6,0 \cdot 10^{-8} - 6,2 \cdot 10^{-7}$	$(1,30 \cdot 10^{-6})$	(4,36)
Mitra [33]	Bi/Xe	300-600	1,033	$1,2 \cdot 10^{-12} - 3,4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$	(7,83)
Mitra [33]	Bi/Xe	300-600	1,033	$2,6 \cdot 10^{-29} - 1,2 \cdot 10^{-20}$	$1 \cdot 10^{-22}$	(27,0)
Mitra [33]	Bi/Xe	300-600	1,033	$7,8 \cdot 10^{-30} - 5,7 \cdot 10^{-21}$	$4 \cdot 10^{-23}$	(28,3)
McMillan [34]	Bi/Xe	300	1,033	$3,0 \cdot 10^{-16}$	-	-
Kubaschewski [35]	Bi/Xe	500	1,033	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	-
Kubaschewski [35]	Bi/Xe	500	1,033	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$1,45 \cdot 10^{-13}$	-
Slotnick [13]	Li/He	649-871	1,033	$5,52 \cdot 10^{-6} - 8,36 \cdot 10^{-6}$	$(3,07 \cdot 10^{-6})$	3,94
Slotnick [13]	Li/He	649-871	1,033	$1,15 \cdot 10^{-10} - 1,74 \cdot 10^{-10}$	$(6,4 \cdot 10^{-11})$	13,52
Slotnick [13]	K/He	482-704	1,033	$1,40 \cdot 10^{-2} - 4,43 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	0,50
Slotnick [13]	K/He	482-704	1,033	$1,73 \cdot 10^{-4} - 5,47 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-4}$	3,60

Wie Tabelle I zu entnehmen ist, streuen die theoretisch ermittelten Werte sowohl für das gleiche Flüssigmetall-Edelgas-System als auch gegenüber anderen in solch erheblichem Maße, daß sie für eine praktische Anwendung wohl kaum in Frage kommen. Eines kann den Theorien allerdings entnommen werden: fast alle sagen sehr niedrige Löslichkeitswerte voraus. Das deckt sich mit den Erfahrungen von Sieverts und Bergner [36], Barrer [37] und Moss [38], die für die verschiedensten Flüssigmetall-Edelgas-Systeme keine Löslichkeit haben feststellen können. Aufgrund der theoretischen Ergebnisse erhält man aber Kenntnis von der ungefähr zu erwartenden Größenordnung der Löslichkeitswerte.

Die später erfolgreicherer experimentellen Untersuchungen anderer Autoren an einigen Flüssigmetall-Edelgas-Systemen sind Tabelle II zu entnehmen. Die angegebenen Werte gelten grundsätzlich für den Sättigungszustand. Die angewendeten Meßmethoden werden in Abschnitt 4.1 näher beschrieben.

Tabelle II: Bisherige experimentelle Löslichkeitswerte

Primär-Literatur	Syst.	Temp.- bereich [°C]	Druck [$\frac{\text{kp}}{\text{cm}^2}$]	Wertebereich für die angegebenen Temp. und Drücke [mol Gas/mol Fl.-met]	$(K_H)_{500^\circ\text{C}}$ [$\frac{\text{mol Gas}}{\text{mol Fl.}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{kp/cm}^2}$]	$\Delta \bar{H}_C^I$ [$10^{11} \frac{\text{erg}}{\text{mol}}$]
Mitra [33,39,40]	Na/Xe	119-139	1,033	$2,4 \cdot 10^{-6} - 6,6 \cdot 10^{-6}$	$(5,60 \cdot 10^{-2})$	(6,68
Mitra [33,39,40]	Hg/Xe	26-261	1,033	$2,0 \cdot 10^{-9} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	$(2,55 \cdot 10^{-4})$	(4,76
Mitra [39]	Bi/Xe	500	1,033	$\approx 10^{-6}$	$\approx 10^{-6}$	-
Mitra [33]	Bi/Xe	492	1,033	$7,82 \cdot 10^{-7}$	$(9,00 \cdot 10^{-7})$	-
Mitra [40]	Bi/Xe	500	1,033	$3,70 \cdot 10^{-9}$	$3,58 \cdot 10^{-9}$	-
Raseman [41]	Bi/Xe	500	1,033	$7,70 \cdot 10^{-7}$	$7,45 \cdot 10^{-7}$	-
Eshaya [42,43]	Bi/Xe	540	1,033	$6,80 \cdot 10^{-8}$	-	-
Eshaya [43,44]	Bi/Xe	540	1,033	$5,70 \cdot 10^{-8}$	-	-
Eshaya [45]	Bi/Xe	500	1,033	$2,50 \cdot 10^{-8}$	$2,42 \cdot 10^{-8}$	-
Hewitt [46]	Bi/Xe	500	1,033	$2 \cdot 10^{-9}$ bis $1,0 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-10}$	-
Hewitt [46]	Bi/Xe	500	1,033	$8 \cdot 10^{-12}$ bis $5,1 \cdot 10^{-11}$		
Watson [47]	Bi/Xe	500	1,033	$< 10^{-10}$	$< 10^{-10}$	-
Watson [47]	Bi/He	500	1,033	$\approx 10^{-9}$	$\approx 10^{-9}$	-
Johnson [49,50]	Pb/Kr	800-1300	1,033	$7,51 \cdot 10^{-12} - 8,40 \cdot 10^{-10}$	$(2,4 \cdot 10^{-14})$	13,60
Johnson [49,50]	Sn/Kr	1100-1300	1,033	$1,50 \cdot 10^{-11} - 1,12 \cdot 10^{-10}$	$(7,2 \cdot 10^{-17})$	18,30
Johnson [49,50]	Ag/Kr	-	1,033	$< 10^{-11}$	-	-
Johnson [50]	Cd/Kr	1100-1150	1,033	$2,05 \cdot 10^{-12} - 3,78 \cdot 10^{-12}$	$(1,0 \cdot 10^{-18})$	21,07
Johnson [50]	In/Kr	1000-1300	1,033	$2,75 \cdot 10^{-12} - 7,65 \cdot 10^{-11}$	$(3,4 \cdot 10^{-17})$	19,39
Slotnick [13,51]	Li/He	649-871	2,46	$1,37 \cdot 10^{-8} - 2,07 \cdot 10^{-8}$	$(3,2 \cdot 10^{-9})$	1,76
Slotnick [13]	K/He	482-704	1,033	$3,15 \cdot 10^{-6} - 9,95 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	2,93
Dhar [52,53]	Na/Ar	340-480	9,3	$2,30 \cdot 10^{-9} - 2,30 \cdot 10^{-8}$	$(3,3 \cdot 10^{-9})$	6,62
Dhar [54]	Na/Ar	330-530	1,033	$3,53 \cdot 10^{-10} - 1,94 \cdot 10^{-8}$	$9,6 \cdot 10^{-9}$	8,71
Veleckis [55]						
Dhar [53]	Na/Kr	200-480	1,265	$2,35 \cdot 10^{-12} - 1,45 \cdot 10^{-9}$	$(1,5 \cdot 10^{-9})$	6,70

Auch die experimentellen Werte streuen teilweise recht erheblich. Das tritt ganz besonders am System Wismut/Xenon hervor. Die ersten sehr hohen Werte von Mitra [33,39] und anderen Autoren [41,42,43,44,45,46] für die Löslichkeit von Xenon in Wismut sind durch verschiedene systematische Fehler bei der jeweils gewählten Meßmethode verursacht worden. Es sind beispielsweise neben den gelösten Gasmengen auch die an den Oberflächen adsorbierten bzw. in Blasen eingeschlossenen Gase mit gemessen worden. Die hohen Werte sind später daher teilweise durch niedrigere ersetzt worden [40]. Die ersten gleichfalls von Mitra [33,39,40] gemessenen sehr hohen Werte für die Löslichkeit von Xenon in Natrium und Quecksilber sind ebenso auf solche methodischen Fehler zurückzuführen. Mitra und Bonilla [33] selbst beurteilen diese Versuchsergebnisse als nur "mäßig genau"; die Werte sind wegen einer Vielzahl von Fehlerquellen nicht reproduzierbar gewesen.

Auch die erstgenannten Werte von Dhar [52,53] für die Löslichkeit von Argon in Natrium haben sich infolge später entdeckter anlagentechnischer Fehler als falsch erwiesen und sind durch neuere Werte [54,55] ersetzt worden. Die Ursache solcher Fehlerquellen wird wiederum im Zusammenhang mit der Beschreibung der Meßmethoden im Abschnitt 4.1 näher betrachtet.

Aus den in Tabelle II angegebenen Werten ist zu ersehen, daß gerade für die uns ganz besonders interessierenden Natrium-Edelgas-Systeme keine (Na/He, Na/Xe) bzw. nur als unsicher anzusehende Werte (Na/Ar, Na/Kr) vorliegen. Diese sind außerdem nur bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ermittelt worden.

Die großen Unterschiede in den Löslichkeitswerten für die wenigen übrigen Flüssigmetall-Edelgas-Systeme lassen eine sichere Voraussage - noch dazu in der gewünschten Abhängigkeit von Druck und Temperatur - für ein ganz bestimmtes System nicht zu.

Die Zuhilfenahme von Löslichkeitswerten für andere Flüssigkeits-Edelgas-Systeme, beispielsweise mit Salzschnmelzen, Wasser oder organischen Flüssigkeiten, führt ebenfalls nicht zum Erfolg. Gemäß Grimes et al. [17] ist die Löslichkeit von Edelgasen in einer NaF-ZrF₄-Schmelze, ebenso wie in ähnlichen Schmelzen [56,57], etwa 10² bis 10⁵ mal größer als die Löslichkeit des Kryptons in Natrium [53] im gleichen Temperaturbereich;

bei Wasser [58,59,60,61,62,63,64,65] beträgt der Unterschied zwischen den Löslichkeitswerten etwa 10^6 und bei Benzol [64,65,66,67], als stellvertretend ausgewählt für andere ähnliche organische Flüssigkeiten [68,69,70,71,72,73], etwa 10^7 bis 10^9 . Zur Veranschaulichung dieser sehr verschiedenen Größenordnungen der Löslichkeitswerte dient Abb. 1. Hier ist außerdem zu entnehmen, daß bei den betrachteten Flüssigkeits-Edelgas-Systemen sowohl die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit als auch das Lösungsverhalten der Edelgase im Vergleich miteinander sehr unterschiedlich ist. Analogiebetrachtungen für die Löslichkeiten bei derart verschiedenen Flüssigkeits-Edelgas-Systemen sind also nicht sinnvoll.

Daher wird die Löslichkeit der Edelgase in flüssigem Natrium in den folgenden Abschnitten zunächst theoretisch ermittelt. Durch anschließende experimentelle Untersuchungen (Argon und Helium) werden die theoretischen Werte und damit auch die entwickelte Theorie bestätigt. Außerdem gelingt es, die gewonnenen Werte mit sämtlichen - bis auf eine Ausnahme - nach Tabelle II als glaubwürdig erscheinenden übrigen Löslichkeitswerten zu korrelieren.

3. Theoretische Bestimmung der Löslichkeit

3.1 Allgemeine Grundlagen

Als eine Mischung wird im allgemeinen ein System bezeichnet, das aus zwei oder mehr Komponenten besteht, dessen chemische und physikalische Eigenschaften räumlich konstant sind und dessen Zusammensetzung - zumindest innerhalb gewisser Grenzen - kontinuierlich geändert werden kann. Flüssige Mischungen entstehen sowohl durch das Zusammenbringen von Flüssigkeiten als auch durch das Auflösen von Gasen oder Feststoffen in Flüssigkeiten.

Ist eine der Komponenten im Überschuß gegenüber den anderen Komponenten vorhanden, spricht man von einer Lösung, im Falle eines großen Überschusses von einer verdünnten Lösung. Die im Überschuß vorkommende Komponente wird als Lösungsmittel oder Solvens (engl.: solvent) bezeichnet, jede darin gleichmäßig verteilte andere Komponente als Gelöstes oder Solvat (engl.: solute) [74].

Der Gehalt von Gelöstem im Lösungsmittel kann durch seine Konzentration bzw. durch seinen Molenbruch ausgedrückt werden. Bei der Konzentration c wird im allgemeinen die Zahl der gelösten Mole auf das Volumen der Lösung bezogen. Da diese Angabe wegen der Temperaturabhängigkeit des Volumens der Lösung selbst temperaturabhängig ist, eignet sich in vielen Fällen die Angabe des Molenbruchs x [74,75] besser. Der Molenbruch ist das Verhältnis der Zahl der gelösten Mole einer Komponente zur Summe der Molzahlen aller in der Lösung vorhandenen Komponenten; für die binäre Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit beispielsweise heißt das

$$x_G = \frac{N_G}{N_G + N_F} \quad (3. 1a)$$

Wie Abb. 1 entnommen werden kann, ist die Menge eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases meist sehr gering, das heißt $N_G \ll N_F$. Daher wird im folgenden für die als sehr verdünnt angenommenen Lösungen häufig von der vereinfachten Beziehung für den Molenbruch

$$x_G \approx \frac{N_G}{N_F} \quad (3. 1b)$$

Gebrauch gemacht.

Ähnlich der Idealisierung eines Gases zu einem idealen Gas läßt sich auch eine Lösung zu einer idealen (oder auch perfekt genannten) Lösung abstrahieren. Als eine ideale Lösung bezeichnet man eine solche, bei der die Wechselwirkungskräfte zwischen den verschiedenen, aber etwa gleich groß angenommenen Teilchen der Lösungskomponenten gleich denen zwischen den Teilchen der reinen Stoffe sind [75]. Als Folge davon ergibt sich, daß bei der Herstellung einer solchen Lösung aus seinen reinen Komponenten bei konstanter Temperatur und konstantem Druck keine Volumenänderung eintritt und die Lösungswärme Null ist [76,77,78].

Für eine ideale Lösung gilt ferner, daß sämtliche Lösungspartner dem Raoult'schen Gesetz gehorchen, d.h. bei konstanter Temperatur ist das Verhältnis des Partialdampfdrucks jeder Komponente zum Dampfdruck der

reinen Komponente gleich dem Molenbruch der betreffenden Komponente in der Lösung [75,76,77,78].

Bei Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes und für den Grenzfall sehr verdünnter Flüssigkeits-Gas-Lösungen gilt im Sättigungszustand auch das Henry'sche Gesetz [75,76,77,78]

$$x_{G,S} = K_H \cdot p_G^g \quad , \quad (3. 2)$$

d.h. die Menge eines bei einer bestimmten Temperatur in einer Flüssigkeit gelösten Gases ist dem Gaspartialdruck in der Gasphase proportional.

Die in der Praxis vorkommenden Lösungen sind in den seltensten Fällen ideale Lösungen. Bei den hier im folgenden behandelten Natrium-Edelgas-Systemen sind die Anziehungskräfte zwischen den Natriumatomen sicher bei weitem größer als die zwischen den Edelgasatomen und die zwischen den Natrium- und Edelgasatomen. Dadurch trachten sich die Lösungspartner gegenseitig aus der Lösung zu verdrängen [75]. Das äußert sich durch eine Erhöhung der Partialdampfdrücke der Lösungspartner; es kommt zu einer positiven Abweichung vom Raoult'schen Gesetz. Im Grenzfall sind zwei solcher Komponenten nur begrenzt oder gar nicht miteinander mischbar, die Löslichkeit ist also sehr gering.

Lösungen, die eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz aufweisen und deren Entropieänderung bei der Mischung gleich der bei einer idealen Lösung ist, werden reguläre Lösungen genannt [76,77,78]. Für reguläre Lösungen ist gemäß Hildebrand und Scott [76] die Lösungsenthalpie des Gases $\Delta \bar{H}_G^1$ stets positiv, d.h. bei der Lösung wird Wärme aufgenommen; der Vorgang ist endotherm. Daher nimmt die Löslichkeit bei konstantem Druck mit steigender Temperatur zu [74,77,79,80], vgl. S. 38.

Da es sich bei den in Tabelle II zusammengestellten Löslichkeitswerten ganz eindeutig herausgestellt hat, daß die Löslichkeit eines Edelgases in einem Flüssigmetall sehr gering ist und außerdem mit steigender Temperatur zunimmt, wird die theoretische Bestimmung der Löslichkeit von Edelgasen in Natrium im folgenden unter der Annahme durchgeführt, daß es sich dabei um reguläre Lösungen handelt.

3.2 Gleichung für den Henryschen Koeffizienten

Wenn man über eine makroskopische Betrachtungsweise hinaus zu einer tieferen, mikroskopischen Einsicht in das Naturgeschehen gelangen will, bedient man sich im allgemeinen der statistischen Thermodynamik. Allein aus der Tatsache der atomistischen Struktur der Materie, den Grundlagen der Quantenmechanik und einer einzigen Fundamentalannahme statistischen Charakters lassen sich allgemeine Gesetze ableiten, die das Verhalten einer sehr großen Zahl von Teilchen betreffen.

Fowler und Guggenheim [78] haben folgende formale Beziehung für die freie Energie einer Mischung zweier Flüssigkeiten F1 und F2 abgeleitet

$$F = -n_{F1} \cdot k \cdot T \cdot \ln \phi_{F1}(T) - n_{F2} \cdot k \cdot T \cdot \ln \phi_{F2}(T) - k \cdot T \cdot \ln \Omega(T) \quad (3.3)$$

Die vollständige Verteilungsfunktion für die kinetische Energie $\phi(T)$ jeder Komponente ist

$$\phi(T) = \frac{\lambda(T)}{V} \cdot j(T) = \frac{(2 \cdot \pi \cdot \bar{m} \cdot k \cdot T)^{3/2}}{h^3} \cdot j(T) \quad (3.4)$$

und die Verteilungsfunktion für die gesamte potentielle oder Kohäsionsenergie des Systems

$$\Omega(T) = \frac{1}{n_{F1}! \cdot n_{F2}!} \int \dots \int \exp[-E/k \cdot T] \cdot (d\omega_{F1})^{n_{F1}} \cdot (d\omega_{F2})^{n_{F2}} \quad (3.5)$$

Wie im vorangegangenen Abschnitt 3.1 bereits dargelegt worden ist, wird angenommen, daß es sich bei den hier betrachteten Flüssigmetall-Edelgas-Systemen um reguläre Lösungen handelt. Ohne hier wegen des großen Umfangs der Ableitung auf Einzelheiten eingehen zu können, erhalten Fowler und Guggenheim [78] aus der gänzlich allgemeingültigen Gl. (3.3) unter den Annahmen

- 1) beide Flüssigkeiten haben die gleiche Struktur (vgl. S. 13),

- 2) die Molekularvolumina \bar{V} sind hinreichend gleich, so daß eine Mischung beider Flüssigkeiten die gleiche Struktur hat wie jede einzelne Flüssigkeit; für kugelförmige Moleküle (Atome) erfordert diese Annahme ein Verhältnis der Molekular- (Atom-)volumina zwischen 1 und 2 (vgl. S. 13),
- 3) das Verhältnis der freien Volumina v beider Flüssigkeiten weicht nicht mehr als 30% von 1 ab (vgl. S. 13),
- 4) wenn beide Flüssigkeiten bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck miteinander gemischt werden, ändern sich weder die Molekularvolumina noch die freien Volumina,
- 5) bei jeder Konfiguration des Volumens V , das der Beziehung

$$V = n_{F1} \cdot \bar{V}_{F1} + n_{F2} \cdot \bar{V}_{F2} \quad (3. 6)$$

genügt, kann die gesamte Kohäsionsenergie E des Systems als Summe von Beiträgen sehr eng benachbarter Molekül- (Atom-)paare betrachtet werden,

- 6) die Entropieänderung bei der regulären Lösung ist gleich der bei einer idealen Lösung, d.h. [76,77]

$$(\Delta S^1)_{\text{regulär}} - (\Delta S^1)_{\text{ideal}} = 0 \quad (3. 7)$$

folgende Beziehung für die freie Energie einer regulären Lösung

$$\begin{aligned}
 F = & n_{F1} \cdot \left\{ -\bar{\chi}_{F1} - k \cdot T \cdot \ln(\phi_{F1} \cdot v_{F1}) - k \cdot T + k \cdot T \cdot \ln \frac{n_{F1}}{n_{F1} + n_{F2}} \right\} \\
 & + n_{F2} \cdot \left\{ -\bar{\chi}_{F2} - k \cdot T \cdot \ln(\phi_{F2} \cdot v_{F2}) - k \cdot T + k \cdot T \cdot \ln \frac{n_{F2}}{n_{F1} + n_{F2}} \right\} \\
 & + \frac{n_{F1} \cdot n_{F2}}{n_{F1} + n_{F2}} \cdot \Delta \bar{\chi}_{F1F2} \quad (3. 8a)
 \end{aligned}$$

Überträgt man diese Gleichung auf die reguläre Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit, so ergibt sich rein formal durch Änderung der Indizes

$$\begin{aligned}
 F = & n_F \cdot \left\{ -\bar{\chi}_F - k \cdot T \cdot \ln(\phi_F \cdot v_F) - k \cdot T + k \cdot T \cdot \ln \frac{n_F}{n_F + n_G} \right\} \\
 & + n_G \cdot \left\{ -\bar{\chi}_G - k \cdot T \cdot \ln(\phi_G \cdot v_G) - k \cdot T + k \cdot T \cdot \ln \frac{n_G}{n_F + n_G} \right\} \\
 & + \frac{n_F \cdot n_G}{n_F + n_G} \cdot \Delta \bar{\chi}_{GF}
 \end{aligned} \tag{3. 8b}$$

Unter der schon in Abschnitt 3.1. getroffenen Annahme $n_G \ll n_F$ für sehr verdünnte Lösungen wird aus

$$\frac{n_F \cdot n_G}{n_F + n_G} \approx n_G$$

und damit aus Gl. (3. 8b)

$$\begin{aligned}
 F = & n_F \cdot \left\{ -\bar{\chi}_F - k \cdot T \cdot \ln(\phi_F \cdot v_F) - k \cdot T + k \cdot T \cdot \ln \frac{n_F}{n_F + n_G} \right\} \\
 & + n_G \cdot \left\{ -\bar{\chi}_G + \Delta \bar{\chi}_{GF} - k \cdot T \cdot \ln(\phi_G \cdot v_G) - k \cdot T + k \cdot T \cdot \ln \frac{n_G}{n_F + n_G} \right\}
 \end{aligned} \tag{3. 9}$$

Aus der einem Flüssigkeits-Gas-System angepaßten Gl. (3. 6)

$$V = n_F \cdot \bar{V}_F + n_G \cdot \bar{V}_G \tag{3. 6)*$$

folgt

$$n_G = \frac{V - n_F \bar{V}_F}{\bar{V}_G} \tag{3. 10}$$

und damit aus Gl. (3. 9)

$$F = n_F \cdot \left\{ -\bar{\chi}_F - k \cdot T \cdot \ln(\phi_F \cdot v_F) - k \cdot T + k \cdot T \cdot \ln \frac{n_F}{n_F + \frac{V - n_F \bar{V}_F}{\bar{V}_G}} \right\} \\ + n_G \cdot \left\{ -\bar{\chi}_G + \Delta\bar{\chi}_{GF} - k \cdot T \cdot \ln(\phi_G \cdot v_G) - k \cdot T + k \cdot T \cdot \ln \frac{n_G}{n_F + n_G} \right\} \quad (3.11)$$

bzw. in verkürzter Schreibweise und unter Verwendung von Gl. (3. 1a)

$$F = F_F(n_F, V, T) + n_G \cdot \left\{ -\bar{\chi}_G + \Delta\bar{\chi}_{GF} - k \cdot T \cdot \ln(\phi_G \cdot v_G) - k \cdot T + k \cdot T \cdot \ln x_G \right\} \quad (3.12)$$

Durch Erweiterung mit $k \cdot T \cdot \ln \bar{V}_F$ ergibt sich

$$F = F_F(n_F, V, T) + n_G \cdot \left\{ -\bar{\chi}_G + \Delta\bar{\chi}_{GF} - k \cdot T - k \cdot T \cdot \ln v_G + k \cdot T \cdot \ln \bar{V}_F \right. \\ \left. - k \cdot T \cdot \ln \bar{V}_F - k \cdot T \cdot \ln \phi_G + k \cdot T \cdot \ln x_G \right\} \quad (3.13)$$

Hierin ist [78]

$$-\bar{\chi}_G + \Delta\bar{\chi}_{GF} - k \cdot T - k \cdot T \cdot \ln v_G + k \cdot T \cdot \ln \bar{V}_F = -\bar{\chi}_{GF} \quad , \quad (3.14)$$

eine konstante, nur von der Temperatur abhängige Kohäsionsenergie eines in der Lösung befindlichen Moleküls (Atoms) Gas.

Aus Gl. (3.13) folgt somit

$$F = F_F(n_F, V, T) + n_G \cdot \left\{ -\bar{\chi}_{GF} - k \cdot T \cdot \ln \bar{V}_F - k \cdot T \cdot \ln \phi_G + k \cdot T \cdot \ln x_G \right\} \quad (3.15)$$

Per Definition ist $F = G - P \cdot V$; im allgemeinen kann bei normalen Drücken der Term $P \cdot V$ gegenüber G vernachlässigt werden [78], und es gilt näherungsweise

$$F \approx G \quad (3.16)$$

Für die partielle Gibbssche freie Energie, auch chemisches Potential

genannt, des Gases in der Lösung ergibt sich in molekularer Schreibweise aus Gl. (3.15) mit Gl. (3.16)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_G}\right)_{n_F, T, P} = \bar{G}_G^l = \bar{\mu}_G^l = -\frac{\partial F_F}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{\partial n_G} - \bar{\chi}_{GF} - k \cdot T \cdot \ln \bar{V}_F - k \cdot T \cdot \ln \phi_G + k \cdot T \cdot \ln x_G \quad (3.17)$$

Es ist [75,76,78]

$$-\frac{\partial F_F}{\partial V} = P_F \approx P \quad , \quad (3.18)$$

der Druck, bei dem das reine Lösungsmittel das Volumen $V = n_G \cdot \bar{V}_G$ hat und damit etwa der Druck auf der Lösung.

Aus Gl. (3.6)* folgt

$$\frac{\partial V}{\partial n_G} = \bar{V}_G \quad (3.19)$$

und somit aus Gl. (3.17)

$$\bar{\mu}_G^l = P \cdot \bar{V}_G - \bar{\chi}_{GF} - k \cdot T \cdot \ln \phi_G + k \cdot T \cdot \ln \frac{x_G}{\bar{V}_F} \quad (3.20)$$

Gemäß Fowler und Guggenheim [78] gelangt man zu der gleichen Beziehung, wenn eine Lösung als ideal verdünnt angesehen wird. In diesem Falle werden die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Gasatomen untereinander völlig vernachlässigt; allein die Wechselwirkungen zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel und die zwischen den Molekülen des Lösungsmittels werden berücksichtigt. Die so hergeleiteten Beziehungen sind unabhängig von den unter Punkt 1 bis 3 (vgl. S. 9/10) getroffenen Annahmen, daß die Moleküle (Atome) vergleichbare Volumina haben und ursprünglich in einer ähnlichen Struktur angeordnet waren.

Aus den Beziehungen für ein Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht leiten Fowler und Guggenheim [78] für das molekulare chemische Potential eines idealen Gases in der Gasphase die Gleichung

$$\bar{\mu}_G^g = -k \cdot T \cdot \ln \phi_G + k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_G^g}{k \cdot T} \right) \quad (3.21)$$

ab.

Im Zustand des Lösungsgleichgewichts (bei Sättigung) ist das chemische Potential des Gases in der Gasphase gleich dem des Gases in der Flüssigkeitsphase [77,78,79], d.h.

$$\bar{\mu}_G^g = \bar{\mu}_G^l \quad (3.22)$$

Aus den Gl. (3.20) und (3.21) ergibt sich somit

$$P \cdot \bar{V}_G - \bar{\chi}_{GF} - k \cdot T \cdot \ln \phi_G + k \cdot T \cdot \ln \frac{x_{G,s}}{\bar{V}_F} = -k \cdot T \cdot \ln \phi_G + k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_G^g}{k \cdot T} \right)$$

und daraus

$$k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{x_{G,s} \cdot k \cdot T}{\bar{V}_F \cdot p_G^g} \right) = -P \cdot \bar{V}_G + \bar{\chi}_{GF} \quad (3.23a)$$

bzw. in molarer Schreibweise

$$R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{x_{G,s} \cdot R \cdot T}{\bar{V}_F \cdot p_G^g} \right) = -P \cdot \bar{V}_G + \bar{\chi}_{GF} \quad (3.23b)$$

In reinen Flüssigkeiten ist bei geringen Drücken die molare Kohäsionsenergie $-\bar{\chi}_F^V$ gleich der inneren Verdampfungsenergie $\Delta \bar{U}_F^V$ [76,77,98], d.h.

$$-\bar{\chi}_F^V \approx \Delta \bar{U}_F^V = \Delta \bar{H}_F^V - \Delta(P \cdot \bar{V}_D) = \Delta \bar{H}_F^V - P \cdot \Delta \bar{V}_D, \text{ also}$$

$$\Delta \bar{H}_F^V \approx P \cdot \Delta \bar{V}_D - \bar{\chi}_F^V \quad (3.24)$$

Wenn sich der mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht befindliche Dampf genügend ideal verhält, wird

$$\Delta \bar{U}_F^V = \Delta \bar{H}_F^V - R \cdot T \quad (3.25)$$

Definiert man für die Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit analog zu Gl. (3.24) eine molare freie Lösungsenergie gemäß

$$\Delta \bar{F}_{GF}^1 = P \cdot \bar{V}_G - \bar{\chi}_{GF} \quad , \quad (3.26)$$

so wird aus Gl. (3.23b)

$$R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{x_{G,s} \cdot R \cdot T}{\bar{V}_F \cdot p_G^s} \right) = - \Delta \bar{F}_{GF}^1$$

und daraus unter Verwendung von Gl. (3. 2)

$$K_H = \frac{\bar{V}_F}{R \cdot T} \cdot \exp \left[- \Delta \bar{F}_{GF}^1 / R \cdot T \right] \quad (3.27)$$

Die molare freie Lösungsenergie $\Delta \bar{F}_{GF}^1$ ist die reversible molare Arbeit, um ein Molekül (Atom) Gas in eine Lösung der Konzentration $x_{G,s}$ einzubringen. Da bei der hier vorausgesetzten sehr hohen Verdünnung Wechselwirkungen zwischen den gelösten Gasatomen untereinander vernachlässigt werden, ist diese Arbeit zur Einbringung eines Gasatoms in die Lösung gleich derjenigen zur Einbringung eines Gasatoms in die reine Flüssigkeit [81]. Diese Arbeit ist die einzige noch unbekannte Größe, die zur Bestimmung des Henryschen Koeffizienten erforderlich ist.

3.3 Molare freie Lösungsenergie

Per Definition ist $F = U - T \cdot S$, also

$$\Delta \bar{F}_{GF}^1 = \Delta \bar{U}_{GF}^1 - T \cdot \Delta \bar{S}_{GF}^1 \quad (3.28)$$

$\Delta \bar{U}_{GF}^1$ ist die im allgemeinen temperaturabhängige gesamte molare innere Energie zur Einbringung des Gases in die Flüssigkeit. Es wird hier

angenommen, daß sie sich aus drei Anteilen zusammensetzt

$$\Delta \bar{U}_{GF}^l = \bar{U}_{GF,C} + \bar{U}_{GF,W} + \bar{U}_{G,S} \quad (3.29)$$

$\bar{U}_{GF,C}$ ist gemäß Pierotti [81] die molare innere Energie zur Bildung eines Lochs in der Flüssigkeit von der Größe des Gasatoms; diese ist identisch mit derjenigen, die erforderlich ist, um eine feste Kugel von der Größe des Gasatoms in die Flüssigkeit zu bringen.

Das Gasatom tritt mit der Flüssigkeit in Wechselwirkung; $\bar{U}_{GF,W}$ ist die molare innere Energie, die erforderlich ist, um die eingefügte "feste Kugel" auf das erforderliche Potential zu bringen.

$\bar{U}_{G,S}$ ist die molare innere Schwingungsenergie des Gasatoms, wenn es in dem Loch untergebracht ist.

Als Entropieanteil wird nur die molare Schwingungsentropie des in der Flüssigkeit gelösten Gases berücksichtigt, d.h.

$$\Delta \bar{S}_{GF}^l \approx \bar{S}_{G,S} \quad (3.30)$$

Aus Gl. (3.27) ergibt sich also

$$K_H = \frac{\bar{V}_F}{R \cdot T} \cdot \exp\left[-\left(\bar{U}_{GF,C} + \bar{U}_{GF,W} + \bar{U}_{G,S}\right)/R \cdot T + \bar{S}_{G,S}/R\right] \quad (3.31)$$

Die Bildungsenergie $U_{F,C}$ eines kugelförmigen Lochs vom Radius r in einer Flüssigkeit ist gleich der Arbeit, die gegen die Druckkraft und gegen die Oberflächenspannungskraft aufgebracht werden muß; gemäß Fürth [82] gilt

$$U_{F,C} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot P + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma \quad (3.32)$$

Bei Löchern in der Größenordnung von etwa einem Atom verliert die Oberflächenspannung im herkömmlichen Sinne ihre Bedeutung. Uhlig [83] kommt nach Auswertung verschiedener Löslichkeitswerte für Gase in organischen Flüssigkeiten zu dem Schluß, daß der Fehler, der durch

Verwendung der Oberflächenspannung auch für atomar kleine Löcher entsteht, "anscheinend nicht groß" ist. Zur Berücksichtigung dieses Einflusses, die doch erforderlich ist, führen Reiss et al. [84,85] daher anstelle der Oberflächenspannung σ die Grenzflächenspannung σ_g zwischen der Flüssigkeit und einer perfekt starren Wand ein. Die Krümmungsabhängigkeit der Oberflächenarbeit während des Lochwachstums wird durch einen radiusabhängigen Korrekturfaktor mit einbezogen. Für die Bildungsenergie $U_{F,C}$ eines solch atomar kleinen Lochs vom Radius r in einem realen Fluid kugelförmiger Teilchen ist demnach

$$U_{F,C} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot P + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma_g \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot a_g}{r}\right) \quad (3.33)$$

a_g ist ein Abstand von der Größe der Dicke der inhomogenen Schicht nahe der Grenzfläche [84,85].

Wiederum unter Zuhilfenahme der statistischen Thermodynamik erhalten Reiss et al. [85] aus Gl. (3.33) für die reversible Arbeit zur Einführung einer starren Kugel von der Größe eines Gasatoms (Radius \bar{r}_G) in ein reales Fluid, das aus kugelförmigen Teilchen vom Radius \bar{r}_F besteht, die Beziehung

$$\bar{U}_{GF,C} = \bar{K}_0 + \bar{K}_1 \cdot \bar{a}_{GF} + \bar{K}_2 \cdot \bar{a}_{GF}^2 + \bar{K}_3 \cdot \bar{a}_{GF}^3 \quad (3.34a)$$

bzw. in molarer Schreibweise

$$\bar{U}_{GF,C} = n_L \cdot U_{GF,C} = \bar{\bar{K}}_0 + \bar{\bar{K}}_1 \cdot \bar{a}_{GF} + \bar{\bar{K}}_2 \cdot \bar{a}_{GF}^2 + \bar{\bar{K}}_3 \cdot \bar{a}_{GF}^3 \quad (3.34b)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{mit } \bar{\bar{K}}_0 &= R \cdot T \cdot \left[-\ln(1 - \varphi) + \frac{9}{2} \cdot \left(\frac{\varphi}{1 - \varphi}\right)^2 \right] - \frac{\pi \cdot n_L \cdot \bar{a}_F^3 \cdot P}{6} \\ \bar{\bar{K}}_1 &= -\frac{R \cdot T}{\bar{a}_F} \cdot \left[6 \cdot \frac{\varphi}{1 - \varphi} + 18 \cdot \left(\frac{\varphi}{1 - \varphi}\right)^2 \right] + \pi \cdot n_L \cdot \bar{a}_F^2 \cdot P \\ \bar{\bar{K}}_2 &= \frac{R \cdot T}{\bar{a}_F^2} \cdot \left[12 \cdot \frac{\varphi}{1 - \varphi} + 18 \cdot \left(\frac{\varphi}{1 - \varphi}\right)^2 \right] - 2 \cdot \pi \cdot n_L \cdot \bar{a}_F \cdot P \\ \bar{\bar{K}}_3 &= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot n_L \cdot P \end{aligned} \right\} \quad (3.35)$$

Darin sind

$$\begin{aligned} \bar{a}_{GF} &= \bar{r}_G + \bar{r}_F & ; & & \bar{a}_F &= 2 \cdot \bar{r}_F \\ \varphi &= \frac{\pi \cdot \bar{a}_F^3 \cdot \tilde{\rho}_F}{6} & \text{mit} & & \tilde{\rho}_F &= \frac{\rho_F \cdot n_L}{\bar{m}_F} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \bar{a}_{GF} &= \bar{r}_G + \bar{r}_F \\ \varphi &= \frac{\pi \cdot \bar{a}_F^3 \cdot \tilde{\rho}_F}{6} \end{aligned}} \right\} \quad (3.36)$$

Für die Wechselwirkungsenergie eines nicht-polaren Teilchens in einem als nicht-polar angenommenen Lösungsmittel gilt näherungsweise das Lennard-Jones-Paar-Potential [77,86,87], d.h.

$$\bar{U}_{GF,W} = C^* \cdot \left[\sum_m \left\{ \left(\frac{\bar{a}_{GF}}{r_m} \right)^{12} - \left(\frac{\bar{a}_{GF}}{r_m} \right)^6 \right\} \right] \quad (3.37)$$

mit r_m als dem Radius vom Mittelpunkt des Gasatoms bis zum Mittelpunkt des m -ten Flüssigkeitsatoms. Durch Umformung folgt

$$\bar{U}_{GF,W} = - C \cdot \left[\sum_m \left(r_m^{-6} - \bar{a}_{GF}^6 \cdot r_m^{-12} \right) \right] \quad (3.38)$$

Unter den Annahmen unendlicher Ausdehnung der Flüssigkeit und gleichmäßiger Flüssigkeitsatomdichte $\tilde{\rho}_F$ um das Gasatom erhält Pierotti [81]

$$\bar{U}_{GF,W} = - C \cdot \frac{5,33 \cdot \pi \cdot \tilde{\rho}_F}{6 \cdot \bar{a}_{GF}^3} \quad (3.39a)$$

bzw. in molarer Schreibweise

$$\bar{U}_{GF,W} = n_L \cdot \bar{U}_{GF,W} = - C \cdot \frac{5,33 \cdot \pi \cdot n_L \cdot \tilde{\rho}_F}{6 \cdot \bar{a}_{GF}^3} \quad (3.39b)$$

\bar{a}_{GF} und $\tilde{\rho}_F$ sind bereits durch Gl. (3.36) erläutert worden.

Gemäß Young und Crowell [86] ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis, wenn die Konstante C nach Slater und

Kirkwood gewählt wird, [86,88]

$$C = \frac{3 \cdot q_e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m_e^{1/2}} \cdot \frac{\alpha_F \cdot \alpha_G}{(\alpha_F / z_{e,F})^{1/2} + (\alpha_G / z_{e,G})^{1/2}} \quad (3.40)$$

Die molare innere Schwingungsenergie des in der Flüssigkeit gelösten Gases läßt sich näherungsweise aus dem Schwingungsanteil der molaren inneren Energie eines idealen Gases bestimmen. Gemäß [89] ist

$$\bar{U}_{G,S} = R \cdot \frac{\Theta_G}{\exp[\Theta_G/T] - 1} \quad (3.41)$$

Für hohe Temperaturen ($\Theta_G/T < 2$) gilt folgende Näherung

$$\bar{U}_{G,S} \approx R \cdot (T - \Theta_G/2) \quad (3.42)$$

Zur Berechnung der charakteristischen Schwingungstemperatur Θ_G des Gases in der Flüssigkeit, hier: Natrium, wird angenommen, daß sich das Gasatom den Schwingungen des umgebenden Natriums anpaßt, und zwar unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Massen der Natrium- und Gasatome, d.h. gemäß Dawber und Elliott [90]

$$\Theta_G \approx \Theta_{De,Na} \cdot \sqrt{\bar{m}_{Na} / \bar{m}_G} \quad (3.43)$$

Die Schwingungsentropie des in der Flüssigkeit gelösten Gases läßt sich in ähnlicher Weise aus dem Schwingungsanteil der molaren Entropie eines idealen Gases bestimmen [89]

$$\bar{S}_{G,S} = R \cdot \left\{ \frac{\Theta_G/T}{\exp[\Theta_G/T] - 1} - \ln(1 - \exp[-\Theta_G/T]) \right\} \quad (3.44)$$

Für hohe Temperaturen gilt wieder eine Näherung

$$\bar{S}_{G,S} \approx R \cdot [1 + \ln(T/\Theta_G)] \quad (3.45)$$

3.4 Ergebnisse

Mittels der im Abschnitt 3.3 angegebenen Gleichungen lassen sich die molaren freien Lösungsenergien und damit die Henryschen Koeffizienten für die verschiedenen Edelgase in Natrium bestimmen.

In den nachfolgenden Tabellen IIIa und IIIb sind zunächst die zur Berechnung benötigten Stoffwerte mit angegeben. Die numerische Berechnung der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgt punktweise, und zwar für die Temperaturen 400, 500 und 600 °C.

Tabelle IIIa: Stoffwerte von Natrium

Zu Abschn.	Stoffwert	Literatur	temp.- unabh.	bei						
				200°C	380°C	400°C	465°C	500°C	600°C	800
3,4,5	ρ [g/cm ³]	[91]	-	0,904	0,861	0,856	0,841	0,832	0,808	-
3	θ_{De} [°K]	[92],extrapol.	-	-	-	66	-	55	45	-
3,4,5	\bar{m} [g/mol]	[91]	-	23,05	23,37	23,42	23,64	23,77	24,20	25,
3	\bar{r} [10 ⁻⁸ . cm]	[74,93,94,95]	1,88	-	-	-	-	-	-	-
3	α [10 ⁻²⁴ . cm ³]	[94,96]	23,48	-	-	-	-	-	-	-
3	z_e [-]	[97]	1	-	-	-	-	-	-	-
4,5	η [10 ⁻³ . $\frac{\text{erg}\cdot\text{sec}}{\text{cm}^3}$]	[91]	-	-	2,899	2,791	-	2,364	2,065	1,6
5	σ [10 ² . erg/cm ²]	[91]	-	-	1,687	-	-	-	-	-

Tabelle IIIb: Stoffwerte der Edelgase

Zu Abschn.	Stoffwert	Literatur	He	Ar	Kr	Xe
3,5	\bar{m} [g/mol]	[62,97]	4,003	39,95	83,80	131,3
3,4	\bar{r} [10 ⁻⁸ . cm]	[62,81,87,96,98]	1,30	1,70	1,86	2,05
3	α [10 ⁻²⁴ . cm ³]	[62,76,86,88,96,99]	0,204	1,630	2,465	4,005
3	z_e [-]	[86,88]	1,7	12,65	20,10	24,30
5	ρ_0 bei 0 °C, 1 kp/cm ² , [10 ⁻⁴ . g/cm ³]	[62]	1,727	17,26	-	-

Für den Druck P in den Gl. (3.35) ist - unter Vernachlässigung des bei niedrigen Temperaturen sehr geringen Natriumdampfdrucks - der Wert von $1 \text{ kp/cm}^2 = 9,81 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ eingesetzt worden. Bei solch verhältnismäßig niedrigen Drücken ist die Energie, die bei der Lochbildung gegen die Druckkraft aufgebracht werden muß, um Größenordnungen niedriger als diejenige gegen die Oberflächenspannungskraft; die Druckterme haben auf die weitere Berechnung also keinen Einfluß. Trotzdem resultiert bei den hier vorliegenden Natrium-Edelgas-Systemen aus der Lochbildungsenergie der größte Anteil an der Gesamtenergie [s. Gl. (3.29)].

Wie zu erwarten ist, wird die erforderliche molare innere Lochbildungsenergie für die Edelgase mit höherem Atomgewicht wegen des zunehmenden Atomdurchmessers größer. Auch die übrigen Terme von Gl. (3.29) werden mit steigendem Atomgewicht größer, allerdings nicht so stark wie die Lochbildungsenergien.

Wegen der bei höheren Temperaturen größeren mittleren Abstände der Natriumatome werden die erforderlichen Lochbildungsenergien mit steigender Temperatur geringer, und zwar mit zunehmendem Atomgewicht der Edelgase in immer stärkerem Maße. Dadurch ist auch die molare freie Lösungsenergie bei höherer Temperatur in entsprechender Weise geringer als bei niedriger Temperatur.

Die in Tabelle IV zusammengefaßten Endergebnisse für die genannten Temperaturen sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Die Löslichkeiten nehmen - wie erwartet - mit steigender Temperatur zu, und zwar in sehr starkem Maße.

Tabelle IV: Theoretische Löslichkeit der Edelgase in Natrium

ϑ [°C]	$\frac{10^3}{T}$ [1/°K]	Henryscher Koeffizient K_H in $\frac{\text{mol Gas}}{\text{mol Na} \cdot \text{kp/cm}^2}$ für			
		Na/He	Na/Ar	Na/Kr	Na/Xe
400	1,485	$2,40 \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-9}$	$1,68 \cdot 10^{-10}$	$1,84 \cdot 10^{-11}$
500	1,293	$1,48 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-8}$	$3,03 \cdot 10^{-9}$	$4,46 \cdot 10^{-10}$
600	1,145	$6,59 \cdot 10^{-7}$	$8,89 \cdot 10^{-8}$	$2,93 \cdot 10^{-8}$	$5,96 \cdot 10^{-9}$

Mit größer werdendem Atomgewicht der Edelgase werden die Löslichkeiten infolge der zunehmenden molaren freien Lösungsenergie erheblich geringer. Je größer der Wert für die molare freie Lösungsenergie mit zunehmendem Atomgewicht wird, desto stärker ist auch dessen absolute Abnahme mit steigender Temperatur. Daraus resultiert, daß die Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur umso ausgeprägter ist, je schwerer das Edelgas ist.

Dieses Verhalten, sowohl hinsichtlich der Temperatur als auch der Edelgase im Vergleich miteinander, zeigen gemäß Grimes et al. [17] auch die Löslichkeitswerte für Edelgase in einer NaF-ZrF₄-Schmelze, vgl. Abb. 1. Die absoluten Löslichkeitswerte liegen bei diesen Flüssigkeits-Edelgas-Systemen - wegen der anderen Struktur- und Kräfteverhältnisse in den Salzschnmelzen - allerdings wesentlich höher.

Wie durch Vergleich mit Abb. 1 ebenfalls ersichtlich ist, bestätigen die wenigen bisher vorliegenden Natrium-Versuchsergebnisse von Dhar [53,54] bzw. Veleckis et al. [55] die Größenordnung der hier ermittelten theoretischen Löslichkeitswerte; sie zeigen aber in bezug auf die Temperaturabhängigkeiten der Löslichkeit gegenüber dem Obengesagten unterschiedliches Verhalten.

In Abb. 2 sind zwecks späteren Vergleichs der theoretischen mit den hier bestimmten (Na/Ar, Na/He) und den amerikanischen (Na/Kr) experimentellen Löslichkeitswerten auch die Versuchsergebnisse aus Abschnitt 4. mit eingetragen.

3.5 Vergleich mit anderen Theorien

Epstein [31] verwendet zur Berechnung der Löslichkeit von Helium in Natrium eine korrigierte van-der-Waalssche Gleichung. Unter der vereinfachenden Annahme idealer Löslichkeit wird zunächst - völlig unabhängig vom betrachteten Lösungsmittel Natrium - ein temperaturunabhängiger und unwahrscheinlich hoher Löslichkeitswert ermittelt. Für eine nicht-ideale Lösung ergeben sich durch Bestimmung der Änderung der freien Energie beim Lösungsvorgang nach einer Berechnungsmethode von Hildebrand und Scott [76, 77] um etwa 10^{-8} niedrigere Löslichkeitswerte (vgl. Tabelle I, S.3).

Mitra et al. [33] haben nach der von Epstein [31] vorgeschlagenen Methode die Löslichkeit von Xenon in Wismut berechnet. Hierfür ergeben sich Löslichkeitswerte, die in noch stärkerem Maße streuen, nämlich zwischen etwa 10^{-30} und 10^{-12} (vgl. Tabelle I, S. 3). Diese weiten Streuungen der theoretischen Ergebnisse deuten an, daß die von Epstein entwickelte Theorie wenig erfolgversprechend ist.

Gemäß Uhlig [83] geht ein anderer Gedanke zur theoretischen Bestimmung der Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit, nämlich den Lösungsvorgang modellmäßig in mehrere additive Einzelvorgänge aufzuteilen, bereits auf sehr frühe Arbeiten zurück. Uhlig [83] selbst betrachtet, ebenso wie später McMillan [34] und Pierotti [81], nur die Energie zur Bildung eines Lochs in der Flüssigkeit von der Größe eines Gasatoms und die Wechselwirkungen zwischen den Gasatomen und der umgebenden Flüssigkeit. Uhlig drückt die Lochbildungsenergie durch das Produkt aus Gasatom-Oberfläche und Oberflächenspannung der Flüssigkeit bei Versuchstemperatur aus [2. Term der rechten Seite von Gl. (3.32)]; die Wechselwirkungsenergien bestimmt er empirisch anhand experimenteller Löslichkeitswerte unter der Annahme, daß der Fehler, der durch Verwendung der Oberflächenspannung auch für atomar kleine Löcher entsteht, nicht groß ist (vgl. S. 16/17).

McMillan [34] unternimmt den Versuch, die Lochbildungsenergie für ein Gasatom direkt aus der Verdampfungsenergie der reinen Flüssigkeit zu ermitteln; als Wechselwirkungsenergien werden dabei nur die Londonschen Anziehungskräfte berücksichtigt [2. Term der rechten Seite von Gl. (3.37)]. Gemäß Dhar [52] ergeben sich nach dieser Theorie für ein Natrium-Argon-System um mehrere Zehnerpotenzen höhere Löslichkeitswerte als die experimentell bestimmten.

Pierotti [81] beschreibt die Lochbildungs- und die Wechselwirkungsenergien in ähnlicher Weise wie in der hier vorliegenden Arbeit; es werden allerdings die Schwingungsenergie und -entropie vernachlässigt.

Johnson et al. [49,50] bilden die Lochbildungsenergie aus dem Produkt von Gasatom-Oberfläche und der auf 0°K extrapolierten Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Für die Wechselwirkungsenergie verschiedener Flüssigmetall-Krypton-Systeme wird ein konstanter Wert von $-5,0 \text{ kcal/mol} = -2,09 \cdot 10^{11} \text{ erg/mol}$ angenommen, der früheren experimentellen Festmetall-Adsorptionsversuchen entnommen worden ist. Dieser Wert

stimmt gut mit den hier berechneten Werten für Krypton in Natrium überein [s. Gl. (3.39b) und (3.40)]. Neben diesen beiden bisher auch von den anderen Autoren berücksichtigten Lösungs-Teilprozessen ziehen Johnson et al. auch die Schwingungsenergie und -entropie in Betracht. Die Schwingungsenergie des Gasatoms wird ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Atommassen der eines benachbarten Flüssigmetallatoms gleichgesetzt und aus Werten für die spezifische Wärme des betreffenden Flüssigmetalls bestimmt. Die Schwingungsentropie wird durch einen der Gl. (3.45) ähnlichen Ansatz, der allerdings nur für Festkörper gültig ist, abgeschätzt. Gemäß Dhar [52] liegen auch die nach dieser Theorie berechneten Werte für die Löslichkeit von Argon in Natrium um mehrere Größenordnungen höher als experimentelle Werte.

Slotnick et al. [13] greifen die Überlegungen von Johnson et al. [49,50] auf und wenden sie auf die Bestimmung der Löslichkeit von Helium in Lithium und Kalium an. Ihre theoretischen Ergebnisse, die in Tabelle I (vgl. S. 3) zusammengefaßt sind, weichen jeweils um mehrere Zehnerpotenzen von ihren experimentell bestimmten Löslichkeitswerten ab (vgl. Tabelle II, S. 4). Einer der Gründe hierfür dürfte die kritiklose Übernahme des von Johnson et al. gewählten Wertes für die Wechselwirkungsenergie zwischen Krypton- und Flüssigmetallatomen auf ein Flüssigmetall-Helium-System sein. Als eine besondere Schwierigkeit hat sich außerdem die Wahl einer geeigneten Oberflächenspannung erwiesen. Es werden bei den verschiedenen Berechnungen Werte für die Oberflächenspannungen sowohl bei 0 °K als auch bei Versuchstemperatur verwendet. Trotzdem ist keine Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu erzielen.

Die in der vorliegenden Arbeit dargelegte Theorie geht auch von der modellmäßigen Vorstellung aus, daß der Lösungsvorgang in mehrere Teilprozesse zerlegt werden kann, und berücksichtigt alle in den bisherigen Theorien genannten Anteile. Durch Bestimmung der Lochbildungsenergie nach Gleichungen aus der statistischen Thermodynamik für reale Fluide vermeidet sie die wegen der erforderlichen atomar kleinen Löcher für die Gasatome ohnehin wenig sinnvoll erscheinende Wahl einer geeigneten Flüssigkeitsoberflächenspannung. Die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Gas- und Flüssigkeitsatomen durch das Lennard-Jones-Paar-Potential (Abstoßung und Anziehung) dürfte auch eine bessere Näherung sein als die Annahme nur Londonscher Anziehungskräfte oder rein

empirischer Beziehungen. Die Schwingungsenergien und -entropien werden unter Berücksichtigung des jeweils betrachteten Flüssigmetall-Edelgas-Systems berechnet.

Die gute Übereinstimmung der hier theoretisch bestimmten Löslichkeitswerte mit den im Abschnitt 4. gewonnenen experimentellen Ergebnissen zeigt, daß die dargelegte Theorie gegenüber den übrigen Theorien zur Zeit am geeignetsten ist, die Löslichkeit von Edelgasen in einem Flüssigmetall zu beschreiben.

4. Experimentelle Bestimmung der Löslichkeit

4.1 Meßmethoden

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit kann im allgemeinen [30,63,100] durch chemische oder physikalische Methoden oder mittels der Gaschromatographie bestimmt werden.

Die chemischen Methoden beruhen auf einer chemischen Reaktion zwischen der Flüssigkeit und dem Gas, die zu Veränderungen des Volumens, der Farbe usw. führen. Es handelt sich dabei meist um sehr spezielle Meßmethoden für nur ganz bestimmte Flüssigkeits-Gas-Systeme. Wegen der chemischen Inaktivität der Edelgase sind diese Methoden hierfür nicht anwendbar.

Bei der Gaschromatographie wird in ein inertes Trägergas, das durch eine mit geeignetem Material gefüllte chromatographische Säule strömt, die analysierende Mischung eingespritzt. Diese wird in der Säule in ihre Komponenten zerlegt, die schließlich nacheinander aus der Säule eluiert werden. Um eine gute Trennung der Stoffe zu erzielen, ist es nötig, alle Stoffe in die Gasphase zu überführen. Dadurch ist diese Methode auf Flüssigkeiten mit relativ niedrigem Siedepunkt beschränkt.

Bei den physikalischen Meßmethoden wird im allgemeinen ein anfangs gasfreies Lösungsmittel zunächst bis zur Sättigung mit dem betreffenden Gas angereichert. Nach Einstellung des Gleichgewichts zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase kann die in einer bestimmten Flüssigkeitsmenge gelöste Gasmenge auf verschiedene Arten bestimmt werden. Bei der indirekten Messung ist die gelöste Gasmenge die Differenz zwischen Anfangs- und

Restvolumen (nach der Sättigung) des Gases abzüglich des Anteils des Lösungsmitteldampfes an der Volumenänderung, evtl. auch unter Berücksichtigung der Änderung des Flüssigkeitsvolumens durch das gelöste Gas. Bei der direkten Messung wird das gelöste Gas durch Evakuieren oder dergleichen aus der Flüssigkeit ausgetrieben; die Menge des freigesetzten Gases und des verbleibenden reinen Lösungsmittels wird entweder volumetrisch oder gravimetrisch ermittelt. Auch andere analytische Methoden, z.B. mittels radioaktiver Stoffe, eignen sich zur Bestimmung der Gas- und Flüssigkeitsmengen.

Die physikalischen Meßmethoden sind also die einzigen, die zur Untersuchung der Löslichkeit von Edelgasen in Flüssigmetallen überhaupt geeignet sind.

Mitra et al. [33,39,40] haben verschiedene Methoden zur Messung von radioaktivem Xenon in Flüssigmetallen vorgeschlagen. Bei einer Methode wird eine kleine Menge Flüssigmetall, hier : Wismut bzw. Natrium, in einer Pyrex-Kapsel bei der gewünschten Temperatur unter einer radioaktiven Xenon-Atmosphäre bis zur Sättigung mit Xenon gehalten. Anschließend wird die Metallprobe in der Kapsel innerhalb weniger Sekunden bei Raumtemperatur eingefroren. Die feste Wismutprobe wird unter neutraler Atmosphäre in Salpetersäure aufgelöst, und die Aktivität des freigesetzten Xenons kann gemessen werden. Der Gasraum oberhalb der ebenfalls festen Natriumprobe in der Kapsel wird evakuiert; durch anschließendes Schmelzen der Probe wird das gelöste Xenon wieder freigesetzt und einer Zählordnung zugeführt. Wegen einer Vielzahl von Fehlerquellen, sowohl meßtechnischer (Zählsystem, Isotopengemisch, Folgeprodukte usw.) als auch methodischer Art (Mitmessung an den Oberflächen in starkem Maße adsorbierter bzw. in Blasen eingeschlossener Gase), sind diese Einfriermethoden nicht erfolgreich gewesen; die Meßergebnisse haben sich nicht reproduzieren lassen.

Raseman et al. [41], Eshaya et al. [42,43,44,45] und Watson [47] haben ihre Löslichkeitswerte für Xenon bzw. Helium in Wismut nach sehr ähnlichen Methoden bestimmt. Auch sie kommen trotz sorgfältigerer Versuchsdurchführung immer noch zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen (vgl. Tabelle II, S. 4).

Auch Hewitt et al. [46] greifen die von Mitra et al. [33,39,40] vorgeschlagene Einfriermethode auf, und zwar sowohl für die Bestimmung von radioaktivem als auch von neutralem Xenon in Wismut. Nach jeweils

gründlicher Anreicherung mit Xenon wird das gesättigte Wismut wiederum sehr schnell abgekühlt und eingefroren. Die Oberflächen der festen Wismutproben werden anschließend durch Abkratzen der obersten Schicht vom adsorbierten Xenon befreit. Die mit radioaktivem Xenon gesättigte Wismutprobe wird zerkleinert und zu Pulver verarbeitet; das dabei freiwerdende Xenon wird über eine Aktivitätsmessung bestimmt. Die mit neutralem Xenon gesättigte Wismutprobe wird auf einer gesinterten Platte unter Vakuum geschmolzen. Von durchperlegendem Wasserstoff wird das im Wismut befindliche Xenon nach und nach ausgespült. Das entstehende Wasserstoff-Xenon-Gemisch wird durch eine Aktivkohlen-Kaltfalle geleitet und das Xenon dort adsorbiert. Ist auf diese Weise schließlich alles Xenon aus der Wismutprobe in die Kaltfalle gelangt, wird diese aufgeheizt und das Xenon von einer bestimmten Menge reinen Wasserstoffs abtransportiert. Das Mengenverhältnis von Wasserstoff und Xenon wird mittels eines Massenspektrometers bestimmt. Für beide Meßmethoden haben Hewitt et al. sehr unterschiedliche Werte erhalten; diese bestätigen aber die Ergebnisse von Watson [47] (vgl. Tabelle II, S. 4).

Johnson et al. [49,50] haben für ihre Versuche zur Löslichkeit von radioaktivem Krypton in verschiedenen Flüssigmetallen ebenfalls die Einfriermethode gewählt. Die mit Krypton gesättigten Flüssigmetallproben werden nach dem Erstarren zunächst allseitig von ihrer obersten, stark mit Gas angereicherten Schicht befreit und dann zu sehr dünnen Folien ($5 \cdot 10^{-3}$ cm) verarbeitet. Die gemessene Aktivität der Folien ist - unter Berücksichtigung der Selbstabsorption - der im Metall vorhandenen Kryptonmenge zugeordnet worden.

Bei einer anderen von Mitra et al. [33,39,40] erstmals angewandten Methode werden etwa 100 cm^3 Metall, hier: Wismut bzw. Quecksilber, in ein Gefäß gebracht, das durch ein Rohr mit einem ähnlichen Behälter verbunden ist. Nach dem Evakuieren beider Gefäße wird das Flüssigmetall auf die gewünschte Temperatur gebracht. Wegen des Fehlens eines Ventils im Rohr zwischen den Behältern wird anschließend gleichzeitig in beide Gefäße Gas eingespeist, in eines inaktiver Stickstoff, in das andere radioaktives Xenon. Die Drücke werden so eingestellt, daß sich das Flüssigmetall gerade nur in dem Gefäß mit der Xenon-Atmosphäre befindet. Nach Erreichen der Sättigung mit Xenon wird der Stickstoff im anderen Behälter abgesaugt, und ein Großteil des Flüssigmetalls strömt bei

gleichbleibender Temperatur und unter Nachspeisung von Xenon in diesen Behälter. Die Aktivität des dort entstehenden Stickstoff-Xenon-Gemischs wird gemessen. Auch hierbei haben sich wieder die gleichen wie vorher genannten meßtechnischen Schwierigkeiten bei der Zählratenbestimmung ergeben.

Slotnick et al. [13,14,51] wenden für die Untersuchung der Löslichkeit von Helium in Lithium und Kalium eine auf Grimes et al. [17] zurückgehende Meßmethode an. Eine Flüssigmetallmenge von etwa $1 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$ wird bei vorgegebener Temperatur und dem gewünschten Druck bis zur Sättigung von Heliumblasen durchperlt. Nach einer mehrstündigen Ruhezeit, während der ungelöste Gasblasen an die Oberfläche steigen können, wird etwa die Hälfte des mit Helium angereicherten Flüssigmetalls in einen anderen Behälter, der unter Argon-Atmosphäre steht, überführt. Anschließend wird eine bekannte und immer wieder umgepumpte Menge Argon durch das Flüssigmetall gespült, die das Helium aufnimmt. Die Heliumanreicherung im Argonstrom wird mittels eines Massenspektrometers bestimmt. Bei einem Teil der Versuche ist das Argon-Helium-Gemisch erst durch eine Flüssigstickstoff-Aktivkohlen-Kaltfalle geleitet worden, wo das Argon adsorbiert wird. Die sich dadurch ergebende größere Heliumanreicherung im Argon hat eine Erhöhung der Meßgenauigkeit zur Folge.

Dhar [52,53] hat seine Versuche zur Löslichkeit von Argon und Krypton in Natrium in ganz ähnlicher Weise durchgeführt. Die verwendete Flüssigmetallmenge beträgt etwa $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$, die Überführung des mit Gas angereicherten Natriums in einen anderen Behälter ist bewußt langsam (etwa 15 min) vorgenommen worden, und Helium dient als Spülgas. Eine nachgeschaltete Flüssigstickstoff-Aktivkohlen-Kaltfalle hat das vormals gelöste Gas aus dem Gasgemisch adsorbiert. Anschließendes Aufheizen der Kaltfalle setzt das adsorbierte Gas wieder frei. Die Konzentration des Argons in einer genau definierten Heliummenge wird mit einem Massenspektrometer bestimmt, die Konzentration des radioaktiven Kryptons im Helium über eine Aktivitätsmessung.

Gemäß Dhar [54] und Veleckis et al. [55] hat sich die beschriebene Methode der Argonentfernung aus dem Natrium durch Spülung mit Helium und anschließender Adsorption in einer Aktivkohlen-Kaltfalle als nicht wirksam genug erwiesen; es sind bei den Versuchen von Dhar [52] nur etwa 40% des im

Natrium befindlichen Argons einer Messung zugänglich gemacht worden. Zur Verbesserung ist die Aktivkohle der Kaltfalle durch ein Molekularsieb ausgetauscht und außerdem die Aufenthaltszeit des Helium-Argon-Gemischs in der Kaltfalle wesentlich erhöht worden. Der größeren Meßempfindlichkeit wegen ist das Massenspektrometer durch einen Gaschromatographen ersetzt worden. Die nach diesen Änderungen durchgeführten Versuche haben daher auch zu wesentlich höheren Löslichkeitswerten geführt (vgl. Tabelle II, S. 4).

Die anfangs beschriebenen Einfriermethoden werden wegen der offensichtlich großen Fehlermöglichkeiten hier nicht als sehr geeignet angesehen. Außerdem wäre eine der Meßgenauigkeit unabträgliche Zerkleinerung oder Folienherstellung des hier zu untersuchenden Natriums wegen seiner chemischen Reaktionsfreudigkeit und sonstigen Eigenschaften nur schwer möglich. In der vorliegenden Arbeit soll die Löslichkeit von Argon und Helium in Natrium nach möglichst gleicher Meßmethode experimentell bestimmt werden. Wegen des Fehlens eines langlebigen radioaktiven Helium-Isotops scheiden von den übrigen Meßmethoden auch diejenigen aus, die sich einer Aktivitätsmessung bedienen. Der Einsatz von Kaltfallen-Adsorption und nachgeschaltetem Massenspektrometer ist im allgemeinen sehr aufwendig und scheint - gemäß den Ausführungen von Veleckis et al. [55] - auch nicht genau zu sein.

In den folgenden Abschnitten wird daher eine andere, hier entwickelte Meßmethode beschrieben, die sich neben ihrer weniger aufwendigen Handhabung auch durch den Vorteil auszeichnet, für viele und sehr unterschiedliche Flüssigkeits-Gas-Systeme anwendbar zu sein. Das Meßprinzip beruht auf der Lösung des Gases in der Flüssigkeit unter Druck und der Entgasung unter Vakuum; als Meßwert dient der Druckanstieg während der Entgasung.

4.2 Versuchsanlage

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Edelgasen in Natrium in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt und Zeit sowie des umgekehrten Vorganges, der Gas-Freisetzung aus dem Natrium, ist eine Versuchsanlage erstellt worden, die es gestattet, Konzentrationen zwischen etwa $1 \cdot 10^{-10}$ und $3 \cdot 10^{-5}$ mol Gas/mol Na sicher zu messen, d.h. der Meßbereich erstreckt sich über mehr als fünf Zehnerpotenzen.

Die gesamte Versuchsanlage setzt sich aus zwei Anlageteilen zusammen, einerseits aus dem sog. Natrium-Abfüllstand, in dem das Natrium mit dem entsprechenden Edelgas angereichert wird, und andererseits aus einem weiteren Behälter, dem sog. Entgasungsbehälter, in dem das Gas aus dem Natrium wieder ausgetrieben und gemessen wird.

Abb. 3 zeigt das Fließbild des Natrium-Abfüllstandes. Er besteht im wesentlichen aus drei Edelstahl-Behältern mit je einem Fassungsvermögen von etwa $20 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$. Die Behälter 1 und 2 sind die eigentlichen Gas-Lösungsbehälter. Behälter 3 dient zum Einfüllen von Natrium; auf ihn wird an späterer Stelle eingegangen. Mittels einer elektromagnetischen Pumpe kann das Natrium unter der gewünschten Gasatmosphäre in beiden Richtungen zwischen den Behältern 1 und 2 kontinuierlich umgepumpt werden. Der ungefähre Füllstand des Natriums im Behälter 1 wird mittels eines Schwimmkörpers aus Stahl und eines Hebel-Faltenbalg-Systems angezeigt. Über eine am unteren Verbindungsrohr angebrachte Rohrleitung wird das Natrium nach erfolgter Anreicherung mit dem jeweiligen Edelgas in den Entgasungsbehälter abgelassen.

Der Natrium-Abfüllstand ist für $700 \text{ }^\circ\text{C}$ und 10 kp/cm^2 ausgelegt. Die den gewünschten Überdrücken entsprechend auswechselbare Berstscheibe schützt die Anlage notfalls vor ungewollt höheren Drücken. Die ebenfalls auswechselbaren Abscheidebehälter dienen dazu, Natriumdampf oder in den Vakuum- bzw. Druckrohrleitungen kondensiertes Natrium aufzufangen und somit Verstopfungen der Rohrleitungen vorzubeugen.

Bei Inbetriebnahme der nach den für Natrium-Anlagen üblichen Methoden gereinigten Versuchsanlage ist das Natrium in Behälter 3 eingefüllt worden. Von dort wird das Natrium durch Destillation über einen Kühler in Behälter 1 überführt. Dadurch gelangt nur verhältnismäßig reines Natrium in den eigentlichen Teil der Versuchsanlage. Nachdem das Natrium einige Tage bei höheren Temperaturen durch die Anlage gepumpt worden ist, wird es durch wiederholte Destillation und mittels einer außerdem vorhandenen Heißfalle erneut gereinigt. Auch eine angeschlossene Kaltfalle kann eingesetzt werden.

Da der beschriebene Reinigungsprozeß prinzipiell beliebig oft wiederholt werden kann, ist es möglich, den Reinheitsgrad des verwendeten Natriums in gewissen Grenzen zu steuern. Mittels einer ebenfalls an der Versuchs-

anlage vorhandenen Meßeinrichtung kann der Gehalt an Sauerstoff und Kohlenstoff im Natrium recht gut bestimmt werden.

Bei allen Versuchen wird sog. Reinst-Argon bzw. Reinst-Helium aus Stahlflaschen der Firma Messer Griesheim GmbH verwendet.

Die Beheizung der gesamten Versuchsanlage erfolgt durch außen an den Behältern und Rohrleitungen gleichmäßig angebrachte Widerstandsheizier. Die Druck- und Vakuumrohrleitungen werden wegen des stets erforderlichen freien Durchgangs ständig mit beheizt.

Sämtliche Temperaturen werden mittels NiCr-Ni-Thermoelementen (1 mm ϕ) gemessen und entweder den Reglern der Beheizungen oder Mehrfarben-Punktschreibern zur Registrierung zugeschaltet.

Abb. 4 zeigt die wesentlichen Teile der gesamten Versuchsanlage, die Lösungsbehälter (1 und 2) sowie den Entgasungsbehälter; dieser hat ein Fassungsvermögen von etwa $15 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$.

Die Füllstandsmessung am Entgasungsbehälter erfolgt mittels einer in vertikaler Richtung verschiebbaren γ -Durchstrahlungseinrichtung (Am-241-Strahler mit 300 mCi, Szintillationszähler und lineares Rate-meter) am Bypassrohr des Entgasungsbehälters. In gleicher Weise wird auch das Verbindungsrohr zwischen dem Natrium-Abfüllstand und dem Entgasungsbehälter kurz unterhalb des letztgenannten durchstrahlt.

Eine oberhalb des Entgasungsbehälters angebrachte ausheizbare Dampffalle hält die Natriumdämpfe aus dem Entgasungsbehälter von den oberen Rohrleitungen (zur Druckmessung, Vakuumpumpe und Gaseinspeisung zwecks Rückfüllens des Natriums) ab.

Die Edelgas-Partialdrücke im Entgasungsbehälter werden mit einem Kompressions-Vakuummeter gemessen. Eine vorgeschaltete Kühlfalle hat die Aufgabe, Quecksilberdämpfe aus dem Kompressions-Vakuummeter von der übrigen Anlage fernzuhalten.

Bei der hier beschriebenen Meßmethode kommt es ganz besonders darauf an, daß der Entgasungsbehälter und die daran anschließenden Ventile vakuumdicht sind. Aus diesem Grunde sind vor dem Zusammenbau der Anlage alle Ventile einzeln einem Helium-Lecktest unterzogen und sorgfältig

ausgewählt worden. Es hat sich gezeigt, daß die eingesetzten Faltenbalgventile nach außen völlig dicht sind. Im Durchgang haben die entscheidenden Hochvakuumventile darüberhinaus eine maximale Helium-Leckrate von nur $8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{kp/cm}^2 \cdot \text{sec}$, und das für den Fall einseitiger Druckaufgabe, während später im Versuch auf beiden Seiten der Ventile Vakuum geherrscht hat. Nach dem Zusammenbau der Anlage sind sämtliche Schweißnähte und der Entgasungsbehälter als Ganzes mehreren Leck-Dauertests unterzogen worden. Es hat sich gezeigt, daß der Entgasungsbehälter vakuumdicht ist.

4.3 Versuchsdurchführung

Zu Beginn jedes Versuchs wird während der Phase 1 (Lösungsvorgang; vgl. Abb. 5) in den Lösungsbehältern (1 und 2) bei bestimmtem und konstant gehaltenem Edelgas-Partialdruck $p_{G,1}^g$ und bestimmter und konstant gehaltener Lösungstemperatur $\vartheta_{Na,1} = \vartheta_{G,1} = \vartheta_1$ das Edelgas im Natrium gelöst. Das Natrium kann dabei durch beide Lösungsbehälter gepumpt werden oder in einem der beiden oder in beiden Lösungsbehältern ruhen. Vorversuche haben ergeben, daß eine Umpumpzeit von 46 Stunden in jedem Falle genügt, um sicher die entsprechende Sättigungskonzentration zu erreichen. Bei den Versuchen zur Ermittlung der Sättigungskonzentration wird das Natrium daher mindestens 46 Stunden lang umgepumpt; anschließend ruht es etwa 10 Stunden, um den beim Umpumpen eventuell mitgerissenen Gasbläschen Gelegenheit zu geben, an die freie Oberfläche aufzusteigen.

Zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit des Lösungsvorganges wird das nur im Lösungsbehälter 1 ruhende Natrium jeweils eine bestimmte Zeit lang (Lösungszeit t_1) den vorher genannten Bedingungen ausgesetzt.

Während des Lösungsvorganges wird der Entgasungsbehälter etwa 24 Stunden lang ausgeheizt und gleichzeitig auf etwa 10^{-7} kp/cm^2 evakuiert. Die Ausheiztemperatur ist die ebenfalls durch Vorversuche ermittelte maximale Natrium-Einlauftemperatur beim Abfüllen, entsprechend der jeweiligen Lösungstemperatur ϑ_1 .

Wenn das gewünschte Vakuum ($p_{V,eg}$) im Entgasungsbehälter erreicht ist und sich während einer etwa einstündigen Vakuumkontrolle - die Ventile zur Vakuumpumpe sind dabei geschlossen - nicht mehr ändert und wenn die vorgegebene Lösungszeit t_1 bzw. die Sättigungskonzentration erreicht ist,

werden die Ventile zwischen Lösungs- und Entgasungsbehälter geöffnet. Wegen der vorhandenen Druckdifferenz in den Behältern strömt das mit Edelgas angereicherte Natrium in den Entgasungsbehälter. Ein Abfallen des Drucks in den Lösungsbehältern infolge der Natriumspiegelabsenkung wird durch entsprechende Nachspeisung von Edelgas vermieden. Bei jedem Versuch wird während etwa zwei Minuten nicht alles, sondern stets nur ein sehr großer Teil des Natriums, ca. $13,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$, abgelassen. Das ist erforderlich, um zu gewährleisten, daß auf keinen Fall Edelgas in ungelöster Form mit angesaugt wird. Zur Überwachung des Natriumeinfüllens in den Entgasungsbehälter dient u.a. die untere Durchstrahlungseinrichtung.

Wegen des im Entgasungsbehälter erheblich niedrigeren Drucks und des Absenkens der Natriumtemperatur auf 200°C ($\vartheta_{\text{Na, eg}}$) nach dem Einfüllen ist das Natrium dort gegenüber seinem vorherigen Zustand stark mit Edelgas übersättigt. Infolgedessen wird das im Natrium gelöste Edelgas bei allseitig geschlossenen Ventilen nach und nach in den verbleibenden Gasraum im Entgasungsbehälter freigesetzt (Phase 2: Entgasung; vgl. Abb. 5). Dadurch steigt dort allmählich der Druck an.

Hat sich nach bestimmter Entgasungszeit $t_{\text{eg, max}}$ schließlich ein Gleichgewichtsdruck eingestellt, so werden die Ventile zum Kompressions-Vakuummeter geöffnet, und der Edelgas-Partialdruck $p_{\text{G, eg, max}}^{\text{g}}$ wird gemessen.

Die Ermittlung der Zeitabhängigkeit des Entgasungsvorganges geschieht in der Weise, daß bereits vor Erreichen des endgültigen Gasdrucks $p_{\text{G, eg, max}}^{\text{g}}$ zu bestimmten Zeiten t_{eg} die zugehörigen Drücke $p_{\text{G, eg}}^{\text{g}}$ gemessen werden.

Während der Entgasung wird mittels der in vertikaler Richtung verschiebbaren Durchstrahlungseinrichtung der Füllstand des Natriums ermittelt. Daraus lassen sich unter Verwendung einer vor Versuchsbeginn aufgenommenen Eichkurve des Entgasungsbehältervolumens die eingefüllte Natriummenge und das Volumen des verbleibenden Gasraumes bestimmen.

Das Natrium ist bei den sich im Entgasungsbehälter nach der Zeit $t_{\text{eg, max}}$ einstellenden Bedingungen zwar noch nicht vollständig entgast, aber wegen des gegenüber $p_{\text{G, 1}}^{\text{g}}$ um mehrere Zehnerpotenzen niedrigeren Drucks $p_{\text{G, eg}}^{\text{g}}$ und der gegenüber ϑ_1 geringeren Temperatur $\vartheta_{\text{Na, eg}}$ ist die Löslichkeit des Edelgases im Natrium so verschwindend gering, daß die im Natrium verbleibende Restkonzentration vernachlässigt werden kann. Infolgedessen

kann die aus dem Natrium freigesetzte Edelgasmenge auf die in den Entgasungsbehälter eingefüllte Natriummenge bezogen und den Lösungsbedingungen (ρ_1 , $p_{G,1}^g$ und evtl. t_1) zugeordnet werden.

Nach Beendigung jedes Versuchs wird das Natrium durch leichten Edelgas-Überdruck wieder zurück in die Lösungsbehälter gedrückt. Mittels der unteren Durchstrahlungseinrichtung wird kontrolliert, ob und wann der Entgasungsbehälter entleert ist.

4.4 Versuchsauswertung

Wenn der auf $p_{V,eg}$ evakuierte Entgasungsbehälter (effektives Volumen $V_{eg} = 16\,399\text{ cm}^3$, einschließlich der oben angeschlossenen Gasräume) mit Natrium gefüllt wird ($V_{Na,eg}$), dann erhöht sich infolge der Gasvolumenverkleinerung von V_{eg} auf $V_{G,eg} = V_{eg} - V_{Na,eg}$ der Druck von $p_{V,eg}$ auf $p_{V,eg}^*$. Unter der Annahme idealen Gasverhaltens gilt das Boyle-Mariottesche Gesetz

$$p_{V,eg}^* \cdot V_{G,eg} = p_{V,eg} \cdot V_{eg} \quad (4.1)$$

Die Temperatur im Gasraum $V_{G,eg}$ ist wegen der teilweisen Beheizung bzw. Kühlung nicht gleichmäßig. Um diesen Einfluß zu erfassen, wird das gesamte Gasvolumen $V_{G,eg}$ in $i = 4$ Gasteilvolumina verschiedener Temperaturen $T_{G,eg,i}$ unterteilt, d.h.

$$V_{G,eg} = \sum_{i=1}^4 V_{G,eg,i} \quad (4.2)$$

$V_{G,eg,1}$ bezeichnet das Volumen im beheizten Entgasungsbehälter oberhalb des Natriumspiegels,

$V_{G,eg,2} = 449\text{ cm}^3$ ist das Volumen in der Dampffalle und den anschließenden Rohrleitungen,

$V_{G,eg,3} = 206\text{ cm}^3$ ist das Volumen in der Kühlfalle,

$V_{G,eg,4} = 517\text{ cm}^3$ ist das Volumen im Kompressions-Vakuummeter.

Vor Beginn des Entgasungsvorganges gilt - unter Vernachlässigung der bei

den niedrigen Temperaturen $T_{G,eg,i}$ verschwindend geringen Natriumdampfdrücke - für jedes Gasteilvolumen die Zustandsgleichung

$$p_{V,eg}^* \cdot V_{G,eg,i} = N_{G,a,i} \cdot R \cdot T_{G,eg,i} \quad (4.3)$$

mit $N_{G,a,i}$ als der Zahl der anfänglich im Teilvolumen $V_{G,eg,i}$ vorhandenen Mole Edelgas.

Nach der Entgasung ergibt sich dementsprechend für jedes Teilvolumen

$$p_{G,eg}^g \cdot V_{G,eg,i} = (N_{G,a,i} + N_{G,eg,i}) \cdot R \cdot T_{G,eg,i} \quad (4.4)$$

Der Zahl der bei der Entgasung aus dem Natrium freigesetzten Mole Edelgas entspricht also die entstehende Druckerhöhung von $p_{V,eg}^*$ auf $p_{G,eg}^g$.

Durch Einsetzen von Gl. (4.3) in Gl. (4.4) folgt

$$p_{G,eg}^g \cdot V_{G,eg,i} = p_{V,eg}^* \cdot V_{G,eg,i} + N_{G,eg,i} \cdot R \cdot T_{G,eg,i} \quad (4.5)$$

Die Summation über die vier Teilvolumina führt unter Verwendung von Gl. (4.2) zu

$$p_{G,eg}^g \cdot V_{G,eg} = p_{V,eg}^* \cdot V_{G,eg} + R \cdot \left[\sum_{i=1}^4 (N_{G,eg,i} \cdot T_{G,eg,i}) \right] \quad (4.6)$$

Mittels Gl. (4.1) wird daraus

$$p_{G,eg}^g \cdot V_{G,eg} - p_{V,eg}^* \cdot V_{eg} = R \cdot \left[\sum_{i=1}^4 (N_{G,eg,i} \cdot T_{G,eg,i}) \right] \quad (4.7)$$

Aus Gl. (4.5) folgt

$$p_{G,eg}^g - p_{V,eg}^* = \text{const.} = R \cdot N_{G,eg,i} \cdot T_{G,eg,i} / V_{G,eg,i} \quad (4.8)$$

und somit

$$\frac{N_{G,eg,1} \cdot T_{G,eg,1}}{V_{G,eg,1}} = \frac{N_{G,eg,2} \cdot T_{G,eg,2}}{V_{G,eg,2}} = \frac{N_{G,eg,3} \cdot T_{G,eg,3}}{V_{G,eg,3}} = \frac{N_{G,eg,4} \cdot T_{G,eg,4}}{V_{G,eg,4}} \quad (4.9)$$

Daraus lassen sich sechs verschiedene Einzelgleichungen bilden, die sukzessiv in Gl. (4. 7) eingesetzt und wieder unter Verwendung von Gl. (4. 2) zu dem Gleichungssystem

$$p_{G, eg}^g \cdot V_{G, eg} - p_{V, eg} \cdot V_{eg} = R \cdot N_{G, eg, i} \cdot T_{G, eg, i} \cdot \frac{V_{G, eg}}{V_{G, eg, i}} \quad (4.10)$$

führen. Durch Umformung erhält man

$$N_{G, eg, i} = \frac{(p_{G, eg}^g \cdot V_{G, eg} - p_{V, eg} \cdot V_{eg})}{R \cdot V_{G, eg}} \cdot \frac{V_{G, eg, i}}{T_{G, eg, i}} \quad (4.11)$$

Die Summation über alle $N_{G, eg, i}$ für die Zahl der insgesamt aus dem Natrium freigesetzten Mole Edelgas ergibt

$$N_{G, eg} = \sum_{i=1}^4 N_{G, eg, i} = \frac{(p_{G, eg}^g \cdot V_{G, eg} - p_{V, eg} \cdot V_{eg})}{R \cdot V_{G, eg}} \cdot \sum_{i=1}^4 \frac{V_{G, eg, i}}{T_{G, eg, i}} \quad (4.12)$$

Die Zahl der in den Entgasungsbehälter eingefüllten Mole Natrium ist

$$N_{Na, eg} = \frac{m_{Na, eg}}{\bar{m}_{Na}} = \left(\frac{\rho_{Na} \cdot V_{Na, eg}}{\bar{m}_{Na}} \right)_{Na, eg} \quad (4.13a)$$

Von dem in den Entgasungsbehälter eingefüllten Natrium ist der vorher im Verbindungsrohr zu den Lösungsbehältern befindliche Anteil nicht mit Gas angereichert worden; unter Berücksichtigung dessen ist

$$N_{Na, eg} = \left(\frac{\rho_{Na} \cdot V_{Na, eg}^*}{\bar{m}_{Na}} \right)_{Na, eg} \quad (4.13b)$$

mit $V_{Na, eg}^*$ dem um die Natriummenge im Verbindungsrohr verminderten Natrium-Einfüllvolumen in den Entgasungsbehälter.

Mit den Gl. (3. 1b), (4.12) und (4.13b) wird

$$x_G = \frac{N_{G, eg}}{N_{Na, eg}} = \frac{(p_{G, eg}^g \cdot V_{G, eg} - p_{V, eg} \cdot V_{eg}) \cdot \bar{m}_{Na}}{R \cdot V_{G, eg} \cdot \rho_{Na} \cdot V_{Na, eg}^*} \cdot \sum_{i=1}^4 \frac{V_{G, eg, i}}{T_{G, eg, i}} \quad (4.14)$$

Die Drücke $p_{G,eg}^g$ und $p_{V,eg}$, die Volumina $V_{Na,eg}^*$, $V_{G,eg}$ und damit $V_{G,eg,1}$ und die Temperaturen $T_{G,eg,i}$ sind Meßwerte; die Volumina V_{eg} und $V_{G,eg,2}$ bis 4 sind ohnehin bekannt (vgl. S. 34).

4.5 Versuchsergebnisse

Um die Meßmethode überhaupt erst einmal zu testen und die verwendeten Meßgeräte zu erproben, sind mit einer im Prinzip sehr ähnlichen, aber einfacheren Versuchsanlage Vorversuche mit Wasser und Luft durchgeführt worden [101]. Die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse liegen in der Größenordnung von $K_{H,Luft} \approx 10^{-5}$ mol Luft/mol Wasser · kp/cm²; sie stimmen sehr gut mit den in der Literatur [63,64] angegebenen Werten überein. Diese Vorversuche haben die Anwendbarkeit des entwickelten Meßprinzips voll bestätigt.

Die daraufhin durchgeführten Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit von Argon und Helium in Natrium erstrecken sich über den Temperaturbereich von 300 bis 600 °C und den Druckbereich von 0,5 bis 4 kp/cm².

Bei Vorversuchen ist kein systematischer Einfluß des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehaltes im Natrium auf die Löslichkeit der untersuchten Edelgase festgestellt worden. Aus diesem Grunde ist dieser Parameter nicht weiter untersucht worden. Die im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse gelten daher alle für einen Sauerstoffgehalt von 60 bis 90 ppm und für einen Kohlenstoffgehalt von etwa 6 bis 9 ppm.

4.5.1 Sättigungskonzentration

4.5.1.1 Ergebnisse

Die Versuche zur Bestimmung der Sättigungskonzentration sind stets so ausgeführt worden, daß bei gleichbleibender Temperatur die Löslichkeit in Abhängigkeit vom Gaspartialdruck in der Gasphase gemessen wird (Isotherme). Abb. 6 zeigt diese Druckabhängigkeit für Argon bei 400 °C [102]. Es ist zu ersehen, daß das Henrysche Gesetz [s. Gl. (3. 2)] erfüllt wird. In gleicher Weise sind auch für die übrigen Temperaturen

die Isothermen bestimmt worden, vgl. Abb. 7. Das Henrysche Gesetz wird stets erfüllt.

Wenn man nun für jede Temperatur alle Werte für den Sättigungsmolenbruch auf den Druck $p_{\text{Ar},1}^g = 1 \text{ kp/cm}^2$ bezieht, also den jeweiligen Henryschen Koeffizienten bildet, und den zu jeder Temperatur gehörigen Mittelwert über der Lösungstemperatur aufträgt, ergibt sich die isobare Darstellung in Abb. 8. Die Löslichkeitswerte bilden bei halblogarithmischer Auftragung über dem Kehrwert der absoluten Temperatur eine Gerade; mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Argon in Natrium stark zu.

In gleicher Weise wie die Argon-Versuche sind auch die Helium-Versuche durchgeführt worden. In Abb. 9 ist beispielsweise die Isotherme von Helium in Natrium bei 400°C aufgetragen [103]. Auch hier wird das Henrysche Gesetz - ebenso wie bei den übrigen Isothermen - erfüllt.

Abb. 10 zeigt die aus den verschiedenen Isothermen wie vorher gebildete isobare Darstellung für Helium in Natrium. Es ergibt sich wieder eine Gerade; die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ebenfalls stark zu, allerdings in geringerem Maße als die Argon-Löslichkeit.

Infolge des weitgehenden und in Abschnitt 3.2 bereits angedeuteten Parallelismus zwischen dem Verdampfungs- und dem Lösungsvorgang kann in verdünnten Lösungen bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit durch eine der Clausius-Clapeyronschen analoge Beziehung, der van't Hoff'schen Gleichung, ausgedrückt werden [63,74,77]

$$\frac{d \ln K_H}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_G^1}{R \cdot T^2} \quad (4.15)$$

mit $\Delta \bar{H}_G^1$ als der Lösungsenthalpie des Gases. Die Sättigungskonzentration nimmt also mit der Temperatur zu, wenn die Lösungsenthalpie des Gases positiv ist (vgl. S. 8). Unter der Annahme, daß $\Delta \bar{H}_G^1$ temperaturunabhängig ist, läßt sich Gl. (4.15) wie folgt integrieren

$$\ln K_H \Big|_1^2 = \frac{\Delta \bar{H}_G^1}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T} \right) \Big|_1^2 \quad (4.16)$$

und daraus

$$\Delta \bar{H}_G^1 = \frac{R \cdot (\ln K_{H,2} - \ln K_{H,1})}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (4.17)$$

Mittels Gl. (4.17) können den experimentellen Löslichkeitswerten in Abb. 8 und Abb. 10 die Lösungsenthalpien der Gase entnommen werden zu

$$\Delta \bar{H}_{Ar}^1 = \frac{R \cdot (\ln K_{H,Ar, (2)} - \ln K_{H,Ar, (1)})}{1/T_{(1)} - 1/T_{(2)}} = 8,36 \cdot 10^{11} \text{ erg/mol} \quad (4.18)$$

$$\Delta \bar{H}_{He}^1 = \frac{R \cdot (\ln K_{H,He, (2)} - \ln K_{H,He, (1)})}{1/T_{(1)} - 1/T_{(2)}} = 6,88 \cdot 10^{11} \text{ erg/mol} \quad (4.19)$$

Damit lassen sich die Geradengleichungen für die experimentell gewonnenen Löslichkeitswerte in Abhängigkeit von T in °K angeben. Aus den Gl. (4.16) und (4.18) folgt

$$\ln K_{H,Ar} = - 10\,055/T - 5,206 \quad (4.20a)$$

$$\text{bzw. } \log K_{H,Ar} = - 4\,365/T - 2,26 \quad (4.20b)$$

und entsprechend unter Verwendung von Gl. (4.19)

$$\ln K_{H,He} = - 8\,278/T - 5,388 \quad (4.21a)$$

$$\text{bzw. } \log K_{H,He} = - 3\,595/T - 2,34 \quad (4.21b)$$

Aus Gl. (4.20a) erhält man mit Gl. (3. 2) und durch Umformung für p_G^g in kp/cm^2

$$x_{Ar,s} = 5,49 \cdot 10^{-3} \cdot p_{Ar}^g \cdot \exp[- 10\,055/T] \quad (4.22)$$

Aus Gl. (4.21a) ergibt sich analog dazu

$$x_{He,s} = 4,57 \cdot 10^{-3} \cdot p_{He}^g \cdot \exp[- 8\,278/T] \quad (4.23)$$

Eine Lösung befinde sich entsprechend Gl. (4.22) bzw. (4.23) gerade im Gleichgewicht hinsichtlich p_G^g und T . Bei einer Störung dieses Gleichgewichts durch beispielsweise eine rasche Temperaturabsenkung müßte demnach - bei konstant bleibender Menge des gelösten Gases ($x_{G,s}$) - der zur Erhaltung des Gleichgewichts erforderliche Gaspartialdruck in der Gasphase größer werden. Hält man diesen aber auf seinem anfänglichen Wert konstant, gleicht also das durch die Temperaturabsenkung entstandene Ungleichgewicht der Lösung nicht durch eine Druckerhöhung aus, so ist die Flüssigkeit gegenüber ihrem vorherigen Zustand mit Gas übersättigt. Infolgedessen wird so viel überschüssiges Gas aus der Lösung ausgeschieden, bis wieder ein Gleichgewicht erreicht ist. Auf die praktische Anwendung dieser Erscheinung wird in Abschnitt 5.1.1 noch näher eingegangen.

4.5.1.2 Vergleich mit den theoretischen Werten

Ein Vergleich mit den in Abb. 2 zusammengestellten theoretischen Ergebnissen zeigt eine gute Übereinstimmung der hier gewonnenen theoretischen und experimentellen Löslichkeitswerte. In beiden Fällen ist die Löslichkeit des Heliums im Mittel etwa um den Faktor 9 größer als die des Argons, nehmen die Löslichkeiten mit steigender Temperatur stark zu und ist diese Zunahme für das leichtere Gas weniger ausgeprägt (vgl. S. 22); die experimentellen Ergebnisse zeigen allerdings eine etwas geringere Temperaturabhängigkeit. Wegen der vereinfachenden Annahmen, die der theoretischen Berechnung zugrunde liegen, ist eine noch bessere Übereinstimmung beider Bestimmungsmethoden nicht zu erwarten. Wie in Abschnitt 3.5 bereits erwähnt worden ist, differieren andere theoretische Werte mit den zugehörigen experimentellen Ergebnissen teilweise um mehrere Zehnerpotenzen.

Die amerikanischen Untersuchungen am Natrium-Krypton-System [53] stimmen in ihrer Größenordnung zwar mit den theoretischen Ergebnissen gut überein, nicht aber hinsichtlich der erwarteten gegenüber Argon noch stärkeren Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur.

Infolge der Bestätigung der Theorie durch experimentelle Werte (Helium, Argon, Krypton) läßt sich auch die Löslichkeit von Xenon in Natrium mit einiger Sicherheit voraussagen.

4.5.1.3 Vergleich mit anderen experimentellen Werten

Zum Vergleich mit den hier gewonnenen Versuchsergebnissen sind die von Dhar [54] bzw. Veleckis et al. [55] neu gemessenen und bereits in einem vorangehenden Abschnitt erwähnten experimentellen Werte mit in Abb. 8 eingetragen. Diese neuen Versuchsergebnisse stimmen mit unseren gut überein; sie liegen allerdings etwas niedriger. Das läßt eventuell darauf schließen, daß die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Verbesserungen an ihrer Versuchsanlage noch nicht ganz ausgereicht haben, um alles gelöste Argon einer Messung zugänglich zu machen.

Der von Dhar [54] und Veleckis et al. [55] angegebene Wert von $20,8 \pm 2,0$ kcal/mol = $(8,71 \pm 0,84) \cdot 10^{11}$ erg/mol für die Lösungsenthalpie des Argons stimmt allerdings sehr gut mit dem hier gewonnenen Ergebnis überein [s. Gl. (4.18)].

Für die Helium-Löslichkeit liegt keine Vergleichsliteratur vor. +)

Gemäß Gl. (3.24) ist die Verdampfungsenergie einer reinen Flüssigkeit ein Maß für die Kohäsionsenergie. Auch beim Lösungsvorgang (Lochbildungsarbeit!) ist die Kohäsionsenergie von wesentlicher Bedeutung; daraus resultiert die bereits mehrfach erwähnte Ähnlichkeit beider Vorgänge. Bezieht man die molare Verdampfungsenergie [s. Gl. (3.25)] der reinen Flüssigkeit auf ihr Molvolumen, so ergibt sich die sog. Kohäsionsenergie-dichte [76,77,98]

$$\frac{(\Delta \bar{H}_F^V)_T - R \cdot T}{(\bar{V}_F)_T} = (\delta_F^2)_T \quad (4.24a)$$

Nach einem Vorschlag von Hildebrand und Scott [76,77] wird die Größe δ_F im allgemeinen auch als Löslichkeitsparameter der Flüssigkeit bei der Temperatur T bezeichnet, d.h.

$$(\delta_F)_T = \left(\frac{(\Delta \bar{H}_F^V)_T - R \cdot T}{(\bar{V}_F)_T} \right)^{0,5} \quad (4.24b)$$

) Erst nach Abschluß der Arbeiten zu dem vorliegenden Bericht sind die von Cafasso [127] am System Natrium/Helium für einen Temperaturbereich von 350 - 550 °C durchgeführten Löslichkeitsversuche bekannt geworden. Es ist hierbei eine von Grimes [17] vorgeschlagene und auf S.28 beschriebene sehr aufwendige Meßmethode angewendet worden. Die Löslichkeitswerte sind nur etwa um den Faktor 1,4 größer als die hier ermittelten; $\Delta \bar{H}_{He}^l$ ist mit $5,44 \cdot 10^{11}$ erg/mol etwas niedriger als (4.19).

Es erscheint daher sinnvoll, die in Tabelle II (vgl. S. 4) als glaubwürdig erscheinenden und die hier ermittelten experimentellen Löslichkeitswerte bei z.B. 500 °C über den zugehörigen Löslichkeitsparametern der Flüssigmetalle bei der gleichen Temperatur aufzutragen. Die Hildebrand und Scott [76] entnommenen und durch eigene Rechnungen bestätigten Löslichkeitsparameter und die Henryschen Koeffizienten bei 500 °C sind in nachfolgender Tabelle V zusammengestellt und in Abb. 11 graphisch wiedergegeben.

Tabelle V: Löslichkeit und Löslichkeitsparameter

Literatur	System	$(K_H)_{500\text{ °C}}$ $\left[\frac{\text{mol Gas}}{\text{mol Fl.} \cdot \text{kp/cm}^2} \right]$	Metall	$(\delta)_{500\text{ °C}}$ $\left[10^5 \cdot \frac{\text{erg}^{1/2}}{\text{cm}^{3/2}} \right]$
Watson [47]	Bi/He	$1,0 \cdot 10^{-9}$	Bi	2,901
Johnson et al. [49]	Pb/Kr	$2,4 \cdot 10^{-14}$	Pb	3,095
Johnson et al. [49]	Sn/Kr	$7,2 \cdot 10^{-17}$	Sn	4,005
Johnson [50]	Cd/Kr	$1,0 \cdot 10^{-18}$	Cd	2,569
Johnson [50]	In/Kr	$3,4 \cdot 10^{-17}$	In	3,720
Slotnick et al. [13,51]	Li/He	$3,2 \cdot 10^{-9}$	Li	3,090
Slotnick et al. [13]	K/He	$3,8 \cdot 10^{-6}$	K	1,188
Dhar [53]	Na/Kr	$1,5 \cdot 10^{-9}$	Na	1,866
hier	Na/Ar	$1,2 \cdot 10^{-8}$	Na	1,866
hier	Na/He	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Na	1,866

Wie Abb. 11 zu entnehmen ist, lassen sich die Löslichkeitswerte für die sehr unterschiedlichen Flüssigmetall-Edelgas-Systeme gut korrelieren. Die Kurven bestätigen die einfache Überlegung, daß mit kleiner werdendem Löslichkeitsparameter, also mit abnehmender Kohäsionsenergie des Flüssigmetalls, die Löslichkeit der Edelgase darin steigen muß.

Der einzige stark abweichende Wert für die Löslichkeit von Krypton in Cadmium ist ohnehin sehr fraglich; für dieses System sind von Johnson [50]

überhaupt nur zwei 50 °C auseinanderliegende Messungen bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt worden, so daß die Extrapolation auf 500 °C als sehr unsicher anzusehen ist. Sieht man von dieser Ausnahme ab, so ist es mittels Abb. 11 möglich, die etwa zu erwartende Löslichkeit von Edelgasen in jedem bisher nicht untersuchten Flüssigmetall empirisch vorauszusagen.

4.5.2 Zeitabhängigkeit von Lösung und Entgasung

Nach der Bestimmung der Sättigungskonzentrationen sind die Versuche zur Zeitabhängigkeit der Gaslöslichkeit in ruhendem, d.h. nicht umgepumptem, Natrium durchgeführt worden. Die Meßergebnisse - die über die gesamte jeweils abgefüllte Natriummenge gemittelten Gaskonzentrationen, bezogen auf den Sättigungsmolenbruch - sind in den Abb. 12 und 13 über der Lösungszeit aufgetragen.

Wegen der über den Lösungsbehälter nicht ganz gleichmäßigen Beheizung sind die gewonnenen Kurven sicher überwiegend auf Konvektion und nur in geringerem Maße auf Diffusion zurückzuführen. Unter genau gleichen Bedingungen (freie Natriumoberfläche, Natriummenge, Beheizung usw.) geht der Lösungsvorgang des Heliums allerdings wesentlich schneller vor sich als der des Argons. Wäre die Konvektion in beiden Fällen allein ausschlaggebend, so müßten auch - wegen der gleichen äußeren Bedingungen - beide Kurvenscharen gleich sein. Das gegenüber Argon schnellere Erreichen der Sättigungskonzentration für Helium ist demnach der erwartungsgemäß besseren Helium-Diffusion zuzuschreiben.

Die exakte Lösung des Problems selbst in vereinfachter eindimensionaler Betrachtungsweise gemäß

$$\frac{\partial x_G}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 x_G}{\partial y^2} - w \cdot \frac{\partial x_G}{\partial y} \quad (4.25)$$

stößt unter den gegebenen Randbedingungen auf sehr große mathematische Schwierigkeiten [104], und es würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen, auch dieses Problem hier ausführlich zu behandeln.

Interessant ist in diesem Zusammenhang vielleicht folgender rein empirischer Versuch zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Helium in Natrium. Nimmt man an, daß die Anreicherung des Natriums mit Argon in Abhängigkeit von der Zeit allein durch Konvektion erfolgt, dann ist die nach bestimmter Zeit gelöste Argonmenge ein Maß für die Konvektion. Wegen der bei den Helium-Versuchen gleichen äußeren Bedingungen läßt sich dieser Konvektionsanteil auf die Helium-Löslichkeit übertragen und die während der gleichen Lösungszeit darüber hinaus mehr gelöste Heliummenge der Diffusion zuordnen. Durch Bildung der Differenzen $(\tilde{x}_{\text{He}}/x_{\text{He,s}})_{t_1} - (\tilde{x}_{\text{Ar}}/x_{\text{Ar,s}})_{t_1}$ für jede untersuchte Temperatur ergeben sich unter Verwendung des zweiten Fickschen Gesetzes [75,104] Werte für den Diffusionskoeffizienten von Helium in Natrium in Abhängigkeit von der Temperatur. Voneinander unabhängige Rechnungen für die Lösungszeiten 0,5, 1,0 und 2,0 h führen alle zu dem gleichen Ergebnis, s. Abb. 14; $\log D_{\text{He}}$ gegen $1/T$ in $^{\circ}\text{K}$ ist linear. Ein Vergleich mit anderen experimentellen Werten ist nicht möglich, da bisher keine entsprechenden Arbeiten bekannt geworden sind.

Aus der Vielzahl der theoretisch und empirisch gewonnenen Beziehungen für den Diffusionskoeffizienten eines Gases in einer Flüssigkeit bei sehr großer Verdünnung [75,87,104,105] werden im allgemeinen eine nach Stokes und Einstein benannte Gleichung für die Bewegung eines nicht zu kleinen, kugelförmigen Teilchens durch ein Kontinuum

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_{\text{F}} \cdot \bar{r}_{\text{G}}} \quad (4.26)$$

und eine von Wilke und Chang [106] empirisch gewonnene und für viele Flüssigkeits-Gas-Systeme erprobte Gleichung

$$D = 7,4 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{(\gamma_{\text{F}} \cdot \bar{m}_{\text{F}})^{0,5} \cdot T}{\eta_{\text{F}} \cdot (\bar{v}_{\text{G}}^{\text{f}})^{0,6}} \quad [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (4.27)$$

empfohlen. γ_{F} ist hierin ein Assoziations-Parameter, der für Natrium näherungsweise = 1 gesetzt werden kann.

Mit den Stoffwerten aus den Tabellen IIIa und IIIb (S. 20) und dem

Molvolumen von flüssigem Argon am normalen Siedepunkt gemäß [62] führen die Gl. (4.26) und (4.27) zu einander sehr ähnlichen Werten für den Diffusionskoeffizienten von Argon in Natrium, vgl. Abb. 15.

Da auch für den Diffusionskoeffizienten von Argon in Natrium bisher noch keinerlei experimentelle Daten vorliegen, ist ein Vergleich auch hier nicht möglich.

Den wenigen Versuchsergebnissen über die Diffusion von Edelgasen in anderen Flüssigkeiten (vgl. nachfolgende Tabelle VI) ist zu entnehmen,

Tabelle VI: Diffusion von Edelgasen in Flüssigkeiten (experimentell)

Literatur	Flüssigkeit	ϑ [°C]	Diffusionskoeff. D in $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ für		
			He	Ne	Ar
Smith [107]	Wasser	25	$1,04 \cdot 10^{-2}$		$1,46 \cdot 10^{-5}$
Houghton [108]	Wasser	22	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Frischat [109,110]	Glasschmelze	900	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	

daß die Diffusionskoeffizienten einerseits recht unterschiedlich sind, andererseits aber mit kleiner werdendem Atomdurchmesser des Edelgases zunehmen, teilweise von Edelgas zu Edelgas um mehr als eine Zehnerpotenz. Das deckt sich mit den Erfahrungen von Sieverts und Bergner [36], die festgestellt haben, daß Helium in wesentlich stärkerem Maße durch flüssiges Kupfer diffundiert als Argon. Ähnlich verhält es sich auch bei der Diffusion von Edelgasen durch feste Metalle, s. beispielsweise [111,112,113,114,115,116]. Vergleicht man die Diffusionskoeffizienten von Helium und Argon in Natrium unter diesem Aspekt, ergibt sich sogar eine gewisse Übereinstimmung der hier ermittelten Werte.

Die Versuche zur Bestimmung der Gasfreisetzung in Abhängigkeit von der Zeit deuten ebenfalls einen gegenüber Argon erheblich größeren Diffusionskoeffizienten des Heliums in Natrium an. Bei gleichen Einlaufbedingungen in den Entgasungsbehälter ist die gesamte Menge des gelösten Heliums stets nach weniger als zwei Minuten freigesetzt worden, während es für Argon anfangs zwar auch schnell, dann aber wesentlich langsamer vor sich

geht, vgl. Abb. 16. Die anfänglich schnelle Gasfreisetzung ist auf spontane Gasblasenbildung und Konvektion im Entgasungsbehälter zurückzuführen. Das anschließende langsamere Entgasen wird sicher auch von der Diffusion beeinflusst. Diese ist bei höherer Temperatur erwartungsgemäß größer, vgl. Abb. 17.

Efimov et al. [117] haben am BR-5-Reaktor bei turbulenter Natriumströmung über eine Aktivitätsmessung die Freisetzung von Neon aus Natrium untersucht. Wie Abb. 18 entnommen werden kann, lassen sich diese Versuchsergebnisse gut den hier gewonnenen hinzufügen. "Unter Vakuum" besagt, daß der Partialdruck des betreffenden Gases in der Gasphase oberhalb des Natriums verschwindend gering ist.

5. Anwendungen auf Natrium als Reaktorkühlmittel

Im folgenden werden zwei der einleitend genannten Probleme, die mit der Löslichkeit von Edelgasen im Reaktorkühlmittel Natrium eng verknüpft sind, behandelt. Die Betrachtungen werden in beiden Fällen für den Primärkreislauf des Schnellen Natriumgekühlten Brut-Reaktors durchgeführt.

5.1 Löslichkeit der Schutzgase Argon und Helium

5.1.1 Entstehende Gasblasen

Der Primärkreislauf des SNR wird unter einem Schutzgas-Partialdruck von $p_G^g = 1,3 \text{ kp/cm}^2$ betrieben. Reaktor-Eintrittstemperatur ist 380°C , Reaktor-Austrittstemperatur 550°C [118].

Das Natrium ist beim Verlassen des Reaktors stets mit Schutzgas gesättigt oder zumindest in hohem Maße angereichert. Infolge der Temperaturabsenkung im Zwischenwärmetauscher von Reaktor-Austrittstemperatur (550°C) auf Zwischenwärmetauscher-Austrittstemperatur (380°C) ist - wie in Abschnitt 4.5.1.1 bereits erläutert wurde - das Natrium mit Schutzgas übersättigt, und die der Temperaturänderung entsprechende Gasmenge wird aus der Lösung abgeschieden. Für die obengenannten Druck- und Temperaturverhältnisse ergeben sich gemäß den Abb. 8 und 10 bzw. den Gl. (4.20a) bis (4.23) die

folgenden freigesetzten Gasmengen.

Tabelle VII: Im Zwischenwärmetauscher maximal freigesetzte Gasmengen

Löslichkeit	Na/Ar		Na/He	
	380 °C	550 °C	380 °C	550 °C
K_H $\left[\frac{\text{mol Gas}}{\text{mol Na} \cdot \text{kp/cm}^2} \right]$	$1,14 \cdot 10^{-9}$	$2,75 \cdot 10^{-8}$	$1,40 \cdot 10^{-8}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$
$x_{G,s}$ bei $p_G^g = 1,3 \frac{\text{kp}}{\text{cm}^2}$ $\left[\frac{\text{mol Gas}}{\text{mol Na}} \right]$	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$3,57 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$2,51 \cdot 10^{-7}$
$\Delta x_{G,s}$ bei $p_G^g = 1,3 \frac{\text{kp}}{\text{cm}^2}$ $\left[\frac{\text{mol Gas}}{\text{mol Na}} \right]$	$3,42 \cdot 10^{-8}$		$23,3 \cdot 10^{-8}$	

Da zwischen dem Wärmetauscher und dem Reaktor keine freien Oberflächen vorhanden sind, bilden die ausgeschiedenen Gase eine mehr oder weniger große Anzahl von Blasen [2,3,4]. Bei dem etwa 9,3 sec [118] dauernden Transport des Natriums vom Zwischenwärmetauscher bis zum Brennelementeintritt bleibt dessen Temperatur konstant bei 380 °C. Eine merkliche Auflösung der Gasblasen tritt daher während dieser Zeit nicht ein, und die Gasblasen werden in das Core gespült. Wegen der dort erfolgenden Aufheizung des Natriums gehen die Gasbläschen wieder in Lösung, und das Natrium tritt mit Gas angereichert in den Zwischenwärmetauscher.

Aus den Löslichkeitsdifferenzen gemäß Tabelle VII läßt sich das Volumenverhältnis bestimmen durch

$$\frac{V_G}{V_{Na}} = \Delta x_{G,s} \cdot \frac{\bar{m}_G}{\bar{m}_{Na}} \cdot \frac{\rho_{Na}}{\rho_G} \quad (5.1)$$

Da das freigesetzte Gas aber nicht nur eine Blase, sondern eine Anzahl z_B gleichgroß angenommener Blasen bildet, gilt für jede Blase statt Gl. (5.1)

$$V_{G,B} = \Delta x_{G,s} \cdot \frac{\bar{m}_G}{\bar{m}_{Na}} \cdot \frac{\rho_{Na}}{\rho_{G,B}} \cdot \frac{V_{Na}}{z_B} \quad (5.2)$$

Das Volumen einer als kugelförmig angenommenen Blase ist

$$V_B = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_B^3 \quad (5.3)$$

Aus den Gl. (5.2) und (5.3) folgt

$$z_B = \frac{3}{4 \cdot \pi} \cdot \frac{\Delta x_{G,s}}{r_B^3} \cdot \frac{\bar{m}_G}{\bar{m}_{Na}} \cdot \frac{\rho_{Na}}{\rho_{G,B}} \cdot V_{Na} \quad (5.4)$$

Die Dichte des Gases $\rho_{G,B}$ in der Blase ist vom Blaseninnendruck und damit auch vom Blasenradius abhängig; es ist

$$\rho_{G,B} = \rho_{G,0} \cdot \frac{p_{G,B}}{p_{G,0}} \cdot \frac{T_{G,0}}{T_{G,B}} \quad (5.5)$$

mit $p_{G,0} = 1 \text{ kp/cm}^2 = 9,81 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ und $T_{G,0} = 273 \text{ }^\circ\text{K}$.

Für eine Blase im thermodynamischen Gleichgewichtszustand ergibt sich aus dem statischen Kräftegleichgewicht bekanntlich

$$p_{G,B} + p_{Na,B} - p_{Na} = \frac{2 \cdot \sigma_{Na}}{r_B} \quad (5.6)$$

mit p_{Na} als statischem Natriumdruck, also

$$p_{G,B} = \frac{2 \cdot \sigma_{Na}}{r_B} - p_{Na,B} + p_{Na} \quad (5.7)$$

Mit den Gl. (5.5) und (5.7) folgt aus Gl. (5.4)

$$z_B = \frac{3}{4 \cdot \pi} \cdot \frac{T_{G,B}}{T_{G,0}} \cdot \frac{\rho_{Na}}{\rho_{G,0}} \cdot \frac{\bar{m}_G}{\bar{m}_{Na}} \cdot \frac{p_{G,0} \cdot \Delta x_{G,s} \cdot V_{Na}}{r_B^3 \cdot \left(\frac{2 \cdot \sigma_{Na}}{r_B} - p_{Na,B} + p_{Na} \right)} \quad (5.8)$$

Bei Vorgabe von $V_{Na} = 1 \text{ cm}^3$ ist die Zahl der maximal entstehenden

Gasblasen, abgesehen vom betrachteten Schutzgas, nur abhängig vom Blasenradius und von den temperaturabhängigen Stoffwerten.

Eine der möglichen Kühlungsstörungen beim Reaktorbetrieb ist die Blockade des Kühlmitteldurchsatzes am Eintritt eines Brennelementes [23]. Das Natrium stagniert in diesem Falle also im Brennelement, wird innerhalb kurzer Zeit mehr als normalerweise aufgeheizt und fängt bei einer gewissen Überhitzung an zu siedeln.

Bei dem im Brennelement stagnierenden Natrium fällt der Strömungsdruck weg, und es steht nur unter dem Druck des Schutzgases und der Flüssigkeitshöhe, d.h. gerade oberhalb des Brennelementeintritts unter $\tilde{P}_{Na,Be} = 1,83 \text{ kp/cm}^2$. Die zu diesem Druck gehörige Siedetemperatur ist $\vartheta_{Na,s} = 945 \text{ }^\circ\text{C}$ [91]. Gemäß [23] wird diese Temperatur in der Coremittelebene bei anfänglich $380 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von etwa 1,37 sec erreicht. Am Brennelementeintritt werden demnach etwa 1,5 sec als Aufheizzeit benötigt.

Für die Bedingungen am Brennelementeintritt ($\tilde{P}_{Na,Be} = 1,83 \text{ kp/cm}^2$, $\vartheta_{G,Be} = \vartheta_{Na,Be} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$) läßt sich mit Gl. (5. 8) unter Verwendung der zugehörigen Stoffwerte (s. Tabellen IIIa und IIIb, S. 20) die Zahl der maximal entstehenden und gerade oberhalb des Brennelementeintritts befindlichen Gasblasen je cm^3 Natrium ermitteln, vgl. Abb. 19. Demzufolge liegt die Blasenzahl je cm^3 Natrium zwischen 1 und 10^8 für Blasenradien von etwa $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ (Ar) bzw. $4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ (He) bis etwa $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

In diesen Bereich fallen auch die Radien der Blasen, die als Siedekeime gut geeignet sind [11,119].

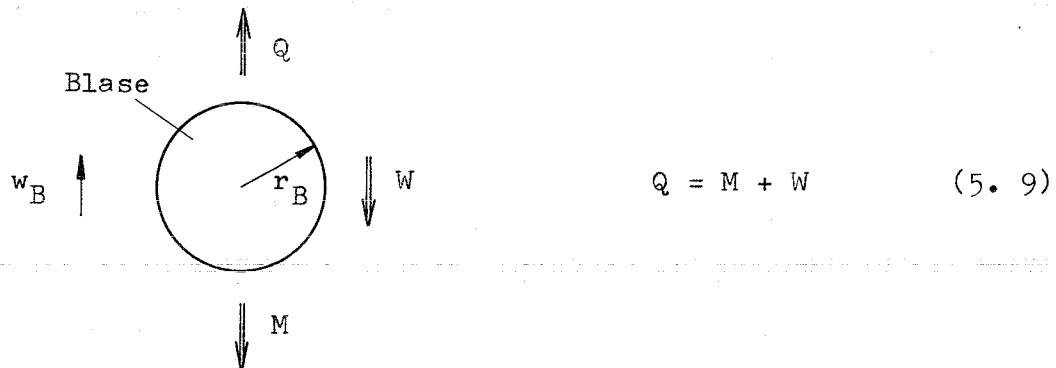
5.1.2 Steiggeschwindigkeit der Gasblasen

Für die anschließenden Betrachtungen über das Verhalten der eingespülten Gasblasen während der Aufheizung des stagnierenden Natriums in einem blockierten Brennelement ist auch die Kenntnis der ungefähren Steiggeschwindigkeiten der Blasen erforderlich.

Diesem Zweck dient die folgende Abschätzung der Steiggeschwindigkeit der Gasblasen, und zwar unter den Annahmen

- 1) das Natrium ruht, d.h. es herrscht keine Konvektion,
- 2) $\vartheta_{G,B} = \vartheta_{Na} = \text{const.} = 380 \text{ }^\circ\text{C}$, d.h. die Umgebung ist isotherm,
- 3) $p_{G,B} = \text{const.}$ über die Steighöhe, d.h. die Umgebung ist isobar,
- 4) die Blasen sind kugelförmig und ohne innere Zirkulation, d.h. sie verhalten sich wie starre Kugeln,
- 5) alle Blasen bewegen sich unabhängig voneinander und weit weg von den Wänden,
- 6) $w_B = \text{const.}$, d.h. die Aufstiegsbewegung ist stationär.

Es läßt sich somit die allgemeine Bewegungsgleichung für eine Gasblase mit den Termen Auftriebs-, Massen- und Widerstandskraft gemäß



ansetzen. Hierin ist bekannterweise

$$Q = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_B^3 \cdot \rho_{Na} \cdot g \quad (5.10)$$

$$M = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_B^3 \cdot \rho_G \cdot g \quad (5.11)$$

und das Newtonsche Gesetz als allgemeiner Ansatz für die Widerstandskraft [120]

$$W = \pi \cdot r_B^2 \cdot \zeta \cdot \frac{\rho_{Na}}{2} \cdot w_B^2 \quad (5.12)$$

Durch Einsetzen in Gl. (5.9) ergibt sich

$$w_B^2 = \frac{8}{3} \cdot \frac{g \cdot r_B}{\zeta} \cdot \frac{(\rho_{Na} - \rho_G)}{\rho_{Na}} \quad (5.13)$$

In den hier vorliegenden Fällen ist $\rho_{Na} \gg \rho_G$, und durch Vernachlässigung von ρ_G gegenüber ρ_{Na} folgt

$$w_B^2 = \frac{8}{3} \cdot \frac{g \cdot r_B}{\xi} \quad (5.14)$$

Die Bestimmung des noch unbekanntes Kugelwiderstandsbeiwertes ξ geschieht unter Zuhilfenahme der Reynoldsschen Zahl für die Blase

$$Re = \frac{w_B \cdot 2 \cdot r_B \cdot \rho_{Na}}{\eta_{Na}} \quad (5.15)$$

und daraus

$$w_B^2 = \frac{Re^2 \cdot \eta_{Na}^2}{4 \cdot r_B^2 \cdot \rho_{Na}^2} \quad (5.16)$$

Durch Gleichsetzen der Gl. (5.14) und (5.16) erhält man

$$V_B = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{\eta_{Na}^2}{\rho_{Na}^2 \cdot g} \cdot Re^2 \cdot \xi \quad (5.17)$$

Da die Abhängigkeit des Kugelwiderstandsbeiwertes von der Reynoldsschen Zahl bekannt ist [120], läßt sich mittels Gl. (5.17) für vorgegebene Re-Werte ein Diagramm für V_B über Re erstellen. Mittels dieses Diagramms kann jedem Blasenradius, also auch jedem Blasenradius gemäß Abb. 19, eine Reynoldssche Zahl und damit ein Kugelwiderstandsbeiwert zugeordnet werden. Die so für jeden Blasenradius ermittelten Kugelwiderstandsbeiwerte werden in Gl. (5.14) eingesetzt, und die Blasensteiggeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Blasenradius wird berechnet, vgl. Abb. 20.

Wegen der Vernachlässigung der Gasdichte [s. Gl. (5.13) und (5.14)] ist die Blasensteiggeschwindigkeit in dem hier vorliegenden Fall unabhängig von der Schutzgassorte.

Die Blasensteiggeschwindigkeit nimmt erwartungsgemäß für größer

werdende Gasblasen zu, ist aber trotzdem - insbesondere für die sehr kleinen Blasen - gering. Deshalb kann angenommen werden, daß die anfängliche, d.h. bei der Blockade des Brennelements, Blasenverteilung im Brennelement in axialer Richtung etwa erhalten bleibt. Die zu Beginn dieses Abschnitts getroffene Annahme isobarer Umgebung wird damit auch gut erfüllt

Wegen der kleinen Blasensteiggeschwindigkeiten kann außerdem Konvektion um die Gasblase während der anschließenden Auflösung infolge der Temperaturerhöhung vernachlässigt werden.

Eine Temperaturerhöhung führt über den Anstieg des Drucks in der Blase und die Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte zu einer Blasenvergrößerung und damit höheren Steiggeschwindigkeit; gleichzeitig geht aber das Gas aus der Blase in Lösung, so daß die Blase auch kleiner wird. Ein Abgehen von der anfangs getroffenen Annahme isothermen Zustandes wird die aufgezeigten Blasensteiggeschwindigkeiten also nicht wesentlich verändern.

5.1.3 Auflösung der Gasblasen während des Temperaturanstiegs infolge Blockade eines Brennelements

Wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits erwähnt worden ist, geht das in Form von Gasblasen mit dem Natrium in das Brennelement gespülte Gas wegen der dort erfolgenden Temperaturerhöhung wieder in Lösung. Im Falle einer Blockade des Brennelementeintritts laufen diese Vorgänge wesentlich schneller als beim normalen Reaktorbetrieb ab. Im folgenden wird daher näherungsweise berechnet, ob überhaupt und wenn ja, welche Gasblasen bei Erreichen der Siedetemperatur des Natriums noch existent sind, um als Siedekeime zu fungieren.

Der allgemeine Ansatz für das Schrumpfen einer Gasblase in einer Flüssigkeit für Kugelkoordinaten bei Kugelsymmetrie ist [109]

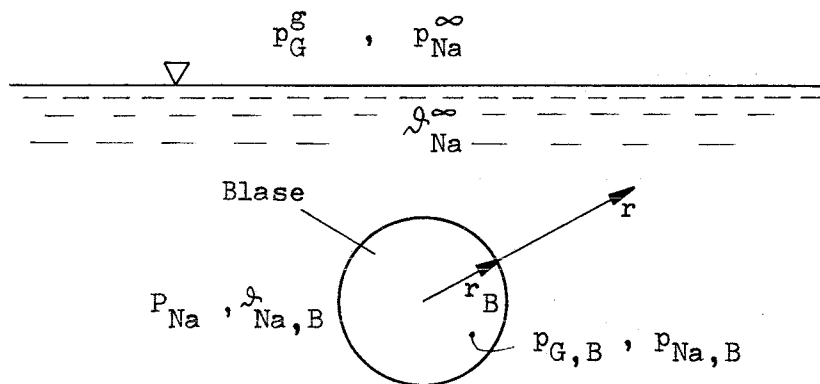
$$\frac{\partial x_G}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 x_G}{\partial r^2} + \frac{2 \cdot D}{r} \cdot \frac{\partial x_G}{\partial r} - w \cdot \frac{\partial x_G}{\partial r} - \frac{2 \cdot x_G \cdot w}{r} - x_G \cdot \frac{\partial w}{\partial r} \quad (5.18)$$

Da das Natrium im Brennelement stagniert, die Blasensteiggeschwindigkeiten

sehr gering sind und unter Vernachlässigung radialer Bewegungen können die Konvektionsterme in Gl. (5.18) vernachlässigt werden, und es folgt

$$\frac{\partial x_G}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 x_G}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial x_G}{\partial r} \right), \quad x_G = x_G(r, t) \quad (5.19)$$

Der Auflösungsprozess jeder Gasblase wird also als reines Diffusionsproblem behandelt.



In großer Entfernung von der Gasblase gilt gemäß Gl. (3. 2)

$$x_{G,s}^{\infty} = (K_H)_{Na}^{\infty} \cdot p_G^g \quad (5.20)$$

Unter der Annahme, daß der Übertritt des Gases aus der Blase in das Natrium ohne Phasengrenzhemmung vor sich geht, herrscht an der Blasenrenzfläche natriumseitig stets die dem Gasdruck in der Blase und der Natrium- (= Gas-) Temperatur entsprechende Sättigungskonzentration gemäß

$$x_{G,s,B} = (K_H)_{Na,B} \cdot p_{G,B} \quad (5.21)$$

Die Anfangs- und Randbedingungen des Problems sind

$$\left. \begin{aligned} x_G(r > r_B, t = 0) &= x_{G,s}^{\infty} \\ \text{und } x_G(r = r_B, t) &= x_{G,s,B} \end{aligned} \right\} \quad (5.22)$$

Mit dem Ansatz von Crank [121]

$$u = x_G \cdot r \tag{5.23}$$

wird aus Gl. (5.19)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \tag{5.24}$$

und für die Randbedingungen

$$\left. \begin{aligned} u(r > r_B, t = 0) &= x_{G,s}^\infty \cdot r = u^\infty \\ \text{und } u(r = r_B, t) &= x_{G,s,B} \cdot r_B = u_B \end{aligned} \right\} \tag{5.25}$$

Durch die Koordinaten- und Variablentransformation

$$\left. \begin{aligned} r - r_B &= \Delta r \\ \text{und } u - u^\infty &= \Delta u = (x_G - x_{G,s}^\infty) \cdot r \end{aligned} \right\} \tag{5.26}$$

folgt aus Gl. (5.24)

$$\frac{\partial(\Delta u)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2(\Delta u)}{\partial(\Delta r)^2} \tag{5.27}$$

und für die Randbedingungen

$$\left. \begin{aligned} \Delta u(\Delta r, t = 0) &= 0 \\ \text{und } \Delta u(\Delta r = 0, t) &= \Delta u_B = (x_{G,s,B} - x_{G,s}^\infty) \cdot r_B \end{aligned} \right\} \tag{5.28}$$

Mit diesen Randbedingungen ergibt sich als Lösung von Gl. (5.27) gemäß [75]

$$\frac{\Delta u}{\Delta u_B} = \frac{(x_G - x_{G,s}^\infty) \cdot r}{(x_{G,s,B} - x_{G,s}^\infty) \cdot r_B} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{r - r_B}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right] \tag{5.29}$$

und daraus

$$x_{G,r \geq r_B, t} = x_{G,s}^{\infty} + (x_{G,s,B} - x_{G,s}^{\infty}) \cdot \frac{r_B}{r} \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{r - r_B}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right] \right) \quad (5.30)$$

Da $x_{G,s,B}$ und $x_{G,s}^{\infty}$ unabhängig von r sind, führt die Differentiation von Gl. (5.30) nach r und anschließendes Einsetzen von $r = r_B$ zu folgendem Konzentrationsgradienten an der Blasenoberfläche

$$\left. \frac{\partial x_G}{\partial r} \right|_{r=r_B} = - [x_{G,s,B} - x_{G,s}^{\infty}] \cdot \left(\frac{1}{r_B} + \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \right) \quad (5.31)$$

Der stationäre Diffusionsstrom (1. Ficksches Gesetz) des Gases aus der Blase (\uparrow) ist [75]

$$\frac{dN_G^{\uparrow}}{dt} = - A_B \cdot D \cdot \left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=r_B} \quad \text{mit} \quad c = x_G \cdot \frac{\rho_{Na}}{\bar{m}_{Na}} \quad (5.32)$$

Durch Einsetzen von Gl. (5.31) in Gl. (5.32) folgt

$$\frac{dN_G^{\uparrow}}{dt} = A_B \cdot D \cdot \left[x_{G,s,B} \cdot \left(\frac{\rho_{Na}}{\bar{m}_{Na}} \right)_{Na,B} - x_{G,s}^{\infty} \cdot \left(\frac{\rho_{Na}}{\bar{m}_{Na}} \right)_{Na}^{\infty} \right] \cdot \left(\frac{1}{r_B} + \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \right)$$

und daraus mit $A_B = 4 \cdot \pi \cdot r_B^2$ als Blasenoberfläche

$$dN_G^{\uparrow} = 4 \cdot \left[x_{G,s,B} \cdot \left(\frac{\rho_{Na}}{\bar{m}_{Na}} \right)_{Na,B} - x_{G,s}^{\infty} \cdot \left(\frac{\rho_{Na}}{\bar{m}_{Na}} \right)_{Na}^{\infty} \right] \cdot \left(\pi \cdot D \cdot r_B + \sqrt{\frac{\pi \cdot D}{t}} \cdot r_B^2 \right) \cdot dt \quad (5.33)$$

und unter Verwendung der Gl. (5.20) und (5.21)

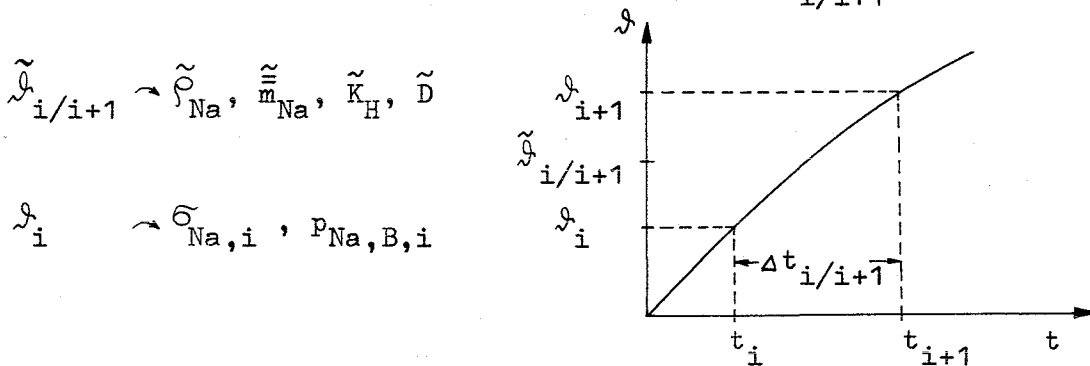
$$dN_G^{\uparrow} = 4 \cdot \left[\left(K_H \cdot \frac{\rho_{Na}}{\bar{m}_{Na}} \right)_{Na,B} \cdot p_{G,B} - \left(K_H \cdot \frac{\rho_{Na}}{\bar{m}_{Na}} \right)_{Na}^{\infty} \cdot p_G^g \right] \cdot \left(\pi \cdot D \cdot r_B + \sqrt{\frac{\pi \cdot D}{t}} \cdot r_B^2 \right) \cdot dt \quad (5.34)$$

Mit steigender Temperatur nimmt $(K_H)_{Na,B}$ gegenüber $(K_H)_{Na}^{\infty}$ sehr rasch zu,

so daß der Term $\left(K_H \frac{\rho_{Na}}{\bar{m}_{Na}} \right)_{\rho_{Na}^{\infty}}$ in Gl. (5.34) ohne weiteres vernachlässigt werden kann; es wird somit

$$dN_G^{\uparrow} = 4 \cdot \left(K_H \frac{\rho_{Na}}{\bar{m}_{Na}} \right)_{\rho_{Na,B}} \cdot p_{G,B} \cdot \left(\pi \cdot D \cdot r_B + \sqrt{\frac{\pi \cdot D}{t}} \cdot r_B^2 \right) \cdot dt \quad (5.35)$$

Im folgenden wird die Aufheizzeit in viele gleichgroße, aber beliebig kleine Zeitabschnitte Δt unterteilt und jedem $\Delta t_{i/i+1}$ eine mittlere



Temperatur $\tilde{\rho}_{Na,i/i+1} = \tilde{\rho}_{G,i/i+1} = \tilde{\rho}_{i/i+1}$ zugeordnet. Die Zahl $\Delta N_{G,i/i+1}^{\uparrow}$ der während des Zeitabschnitts $\Delta t_{i/i+1}$ aus der Blase herausdiffundierten Mole Gas ist sehr gering, d.h.

$$\left. \begin{aligned} r_B &\approx \text{const.} = \tilde{r}_{B,i/i+1} \approx \frac{r_{B,i} + r_{B,i+1}}{2} \\ p_{G,B} &\approx \text{const.} = \tilde{p}_{G,B,i/i+1} \approx \frac{p_{G,B,i} + p_{G,B,i+1}}{2} \end{aligned} \right\} \quad (5.36)$$

Durch Integration von Gl. (5.35) ergibt sich unter diesen Voraussetzungen

$$\Delta N_{G,i/i+1}^{\uparrow} = 8 \cdot \sqrt{\pi \cdot \tilde{D} \cdot \Delta t_{i/i+1}} \cdot \tilde{K}_H \cdot \tilde{p}_{G,B,i/i+1} \cdot \frac{\tilde{\rho}_{Na}}{\bar{m}_{Na}} \cdot \tilde{r}_{B,i/i+1}^2 \cdot \left(1 + \frac{\sqrt{\pi \cdot \tilde{D} \cdot \Delta t_{i/i+1}}}{2 \cdot \tilde{r}_{B,i/i+1}} \right) \quad (5.37)$$

Die Zahl der zum Zeitpunkt t_i insgesamt in der Blase vorhandenen Mole Gas ist bei Gültigkeit des idealen Gasgesetzes

$$N_{G,B,i} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{B,i}^3 \cdot \frac{p_{G,B,i}}{R \cdot T_i} \quad (5.38)$$

Aus den Gl. (5.37) und (5.38) folgt

$$\frac{\Delta N_{G,i/i+1}^{\uparrow}}{N_{G,B,i}} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Delta t_{i/i+1}} \cdot \sqrt{\tilde{D} \cdot \tilde{K}_H} \cdot R \cdot T_i \cdot \frac{\tilde{c}_{Na}}{\tilde{m}_{Na}} \cdot \frac{\tilde{r}_{B,i/i+1}^2}{r_{B,i}^3} \cdot \frac{\tilde{p}_{G,B,i/i+1}}{p_{G,B,i}} \cdot \left(1 + \frac{\sqrt{\pi \cdot \tilde{D} \cdot \Delta t_{i/i+1}}}{2 \cdot \tilde{r}_{B,i/i+1}} \right) \quad (5.39)$$

Der Vorgang der Gasblasenauflösung wird also sowohl von der Löslichkeit des Gases im Natrium als auch von der Diffusion des Gases darin bestimmt; die Löslichkeit ist allerdings von wesentlich größerem Einfluß, denn der zweite Term des Klammerausdrucks von Gl. (5.39) gewinnt erst bei sehr kleinen Blasenradien an Bedeutung.

In der Blase verbleiben nach $\Delta t_{i/i+1}$

$$1 - \frac{\Delta N_{G,i/i+1}^{\uparrow}}{N_{G,B,i}} = \frac{N_{G,B,i} - \Delta N_{G,i/i+1}^{\uparrow}}{N_{G,B,i}} = \frac{N_{G,B,i+1}}{N_{G,B,i}} \quad (5.40)$$

Mit Gl. (5.38) wird daraus

$$1 - \frac{\Delta N_{G,i/i+1}^{\uparrow}}{N_{G,B,i}} = \frac{r_{B,i+1}^3}{r_{B,i}^3} \cdot \frac{p_{G,B,i+1}}{p_{G,B,i}} \cdot \frac{T_i}{T_{i+1}}, \text{ also}$$

$$r_{B,i+1}^3 = \left(1 - \frac{\Delta N_{G,i/i+1}^{\uparrow}}{N_{G,B,i}} \right) \cdot \frac{T_{i+1}}{T_i} \cdot \frac{p_{G,B,i}}{p_{G,B,i+1}} \cdot r_{B,i}^3 \quad (5.41)$$

Durch Einsetzen von Gl. (5.7) ergibt sich schließlich

$$r_{B,i+1} = \underbrace{\sqrt[3]{1 - \frac{\Delta N_{G,i/i+1}^{\uparrow}}{N_{G,B,i}}}}_1 \cdot \underbrace{\sqrt[3]{\frac{T_{i+1}}{T_i}}}_2 \cdot \underbrace{\sqrt[3]{\frac{2 \cdot \sigma_{Na,i}}{r_{B,i}} - p_{Na,B,i} + P_{Na,i}}{2 \cdot \sigma_{Na,i+1}} - p_{Na,B,i+1} + P_{Na,i+1}}}_3 \cdot r_{B,i} \quad (5.42)$$

Diese Gleichung gestattet es, für vorgegebene Zeitintervalle iterativ die

stückweise Veränderung des Blasenradius mit zunehmender Temperatur zu berechnen. Die Terme 1 bis 4 berücksichtigen folgende Vorgänge:

- Term 1: Blasenverkleinerung infolge der Auflösung des Gases im Natrium gemäß Gl. (5.39),
- Term 2: Blasenvergrößerung durch Temperaturerhöhung des Gases in der Blase,
- Term 3: Blasenvergrößerung durch Verminderung der Oberflächenspannung des Natriums mit steigender Temperatur,
- Term 4: Blasenvergrößerung durch zunehmende Dampfbildung in der Blase mit steigender Temperatur.

Im folgenden wird die gesamte Zeit von 1,5 sec für die Aufheizung des Natriums von 380 auf 945 °C (vgl. S. 49) in fünfzehn gleichgroße Zeitabschnitte Δt von je 0,1 sec unterteilt. Jedem Zeitintervall wird eine mittlere Temperatur gemäß [23] zugeordnet (vgl. S. 56) und den Temperaturen wiederum die zugehörigen Stoffwerte [91] und die Henryschen Koeffizienten gemäß den Abb. 8 und 10 bzw. den Gl. (4.20a) bis (4.21b).

Als Diffusionskoeffizient von Argon in Natrium ist der Mittelwert von beiden theoretischen Kurven in Abb. 15 gewählt worden. Für den Diffusionskoeffizienten von Helium in Natrium sind sowohl die Werte gemäß Abb. 14 als auch um den Faktor 10 niedrigere Werte eingesetzt worden. Mit den verhältnismäßig hohen Werten für die Diffusionskoeffizienten von Argon und Helium in Natrium liegt man bei der hier durchgeführten Betrachtung auf der "sicheren Seite".

Abb. 21 zeigt das Verhalten von anfangs nur mit Gas gefüllten Blasen in stagnierendem Natrium während der obengenannten Temperaturerhöhung. Sämtliche betrachteten Helium-Blasen sind noch vor Erreichen der 945 °C vollständig aufgelöst. Selbst die Verminderung der Werte für den Diffusionskoeffizienten um den Faktor 10 führt zu keinem wesentlich anderen Ergebnis (gepunktete Kurve).

Wegen der gegenüber dem Helium niedrigeren Löslichkeit und des geringeren Diffusionskoeffizienten des Argons ist die Verkleinerung der Argon-Blasen infolge Gasauflösung anfangs so gering, daß die Kräfte zur Blasenvergrößerung überwiegen. Bei den sehr kleinen Blasen dominiert mit zunehmender

Temperatur schließlich doch die Gasauflösung, und sie lösen sich vollständig auf. Alle Argon-Blasen mit einem Anfangsradius größer als etwa $9 \cdot 10^{-4}$ cm sind auch nach den 1,5 sec immer noch existent und dienen als Keime für das bei 945°C einsetzende Sieden. Gemäß Abb. 19 entstehen maximal immerhin 10^4 Argon-Blasen dieser Größe je cm^3 Natrium.

Diese Argon-Blasen infolge von Temperaturänderungen des umgepumpten Natriums stellen somit einen ganz wesentlichen Sicherheitsaspekt für natriumgekühlte schnelle Brüter dar. Sowjetische Erfahrungen bei solchen Reaktoren werden also bestätigt [8]. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich für Natrium-Reaktoren unbedingt, Argon als Schutzgas zu verwenden. Das ist ein weiteres Kriterium für die von Dulin et al. [2] aus anderen Gründen bereits getroffene Gasauswahl.

5.2 Löslichkeit der Spaltgase Krypton und Xenon

Wie einleitend erwähnt, ist es im Falle von Brennstabschäden aus Sicherheitsgründen von Interesse, die in Lösung gehenden Mengen der dabei freigesetzten Spaltgase zu kennen.

Bei Annahme idealen Gasverhaltens gilt für das Spaltgas im Schutzgasraum

$$p_{\text{Gs,sch}}^g \cdot V_{\text{sch}} = N_{\text{Gs}}^g \cdot R \cdot T_{\text{sch}} \quad (5.43)$$

und im Gleichgewichtszustand für das Natrium, d.h. bei Sättigung mit dem entsprechenden Spaltgas, gemäß den Gl. (3. 1b) und (3. 2)

$$x_{\text{Gs,s}}^l = \frac{N_{\text{Gs}}^l}{N_{\text{Na}}} = K_{\text{H,Gs}} \cdot p_{\text{Gs,sch}}^g \quad (5.44)$$

Durch Einsetzen in Gl. (5.43) folgt

$$\frac{N_{\text{Gs}}^l}{N_{\text{Gs}}^g} = \frac{N_{\text{Na}} \cdot R \cdot T_{\text{sch}} \cdot (K_{\text{H,Gs}})^2}{V_{\text{sch}} \cdot N_{\text{Na}}} \quad (5.45)$$

Das Verhältnis der Spaltgasmengen im Natrium und im Schutzgasraum ist also

unabhängig vom Partialdruck des betreffenden Spaltgases im Schutzgasraum.

Gemäß [118] befinden sich bei mittlerer Reaktorbetriebstemperatur etwa 396 m^3 Natrium im Primärkreislauf, d.h. $N_{\text{Na}} = 1,41 \cdot 10^7 \text{ mol}$, und der Schutzgasraum nimmt etwa $V_{\text{sch}} = 32,5 \text{ m}^3$ ein.

Abb. 2 sind die Löslichkeitswerte

$$(K_{\text{H,Kr}})_{550 \text{ } ^\circ\text{C}} = 1,0 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol Kr}}{\text{mol Na} \cdot \text{kp/cm}^2}$$

$$(K_{\text{H,Xe}})_{550 \text{ } ^\circ\text{C}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol Xe}}{\text{mol Na} \cdot \text{kp/cm}^2}$$

zu entnehmen. Bei Reaktor-Austrittstemperatur ($550 \text{ } ^\circ\text{C}$) ergibt sich somit aus Gl. (5.45)

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{N_{\text{Kr}}^{\text{l}}}{N_{\text{Kr}}^{\text{g}}} \right)_{550 \text{ } ^\circ\text{C}} &= 3,03 \cdot 10^{-4} \\ \left(\frac{N_{\text{Xe}}^{\text{l}}}{N_{\text{Xe}}^{\text{g}}} \right)_{550 \text{ } ^\circ\text{C}} &= 5,45 \cdot 10^{-5} \end{aligned} \right\} \quad (5.46)$$

Die bei Sättigung im Natrium zurückgehaltenen Spaltgasmengen sind also gegenüber den in den Schutzgasraum freigesetzten sehr gering. Das bestätigt die qualitativen Angaben von [19,20,26,27]. Saroul [22] und Ebersole et al. [25] haben allerdings eine merklichere Zurückhaltung der Edelgase im Natrium festgestellt.

Es ist in diesem Zusammenhang weiterhin interessant zu wissen, wieviel Spaltgas aus einem oder mehreren schadhafte Brennstäben ausreicht, um das Natrium damit zu sättigen. Aus diesem Grunde ist zunächst die gesamte absolute Spaltgasmenge je Brennstab nach beispielsweise halbem Abbrand bei angenommener 100%-iger Freisetzung gemäß [23,122] zu ca. 1 g Gas bestimmt worden. Davon entfallen bei mittlerer Spaltneutronenenergie etwa $1/25$ auf Krypton und $24/25$ auf Xenon [123,124,125], also bei halbem Abbrand je Brennstab

$$m_{\text{Kr,Bs}} = 0,04 \text{ g} \quad , \quad \text{bzw.} \quad N_{\text{Kr,Bs}} = 4,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol},$$

$$\text{und } m_{\text{Xe,Bs}} = 0,96 \text{ g} \quad , \quad \text{bzw.} \quad N_{\text{Xe,Bs}} = 7,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Nimmt man an, daß der jeweilige Spaltgas-Partialdruck im Schutzgasraum $p_{\text{Gs,sch}}^g \approx 10^{-9} \text{ kp/cm}^2$ [126] beträgt, so ergibt sich mit Gl. (5.44) und den vorher genannten Löslichkeitswerten

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{N_{\text{Kr}}^1}{N_{\text{Kr,Bs}}} \right)_{550 \text{ } ^\circ\text{C}} &= 2,95 \cdot 10^{-7} \\ \left(\frac{N_{\text{Xe}}^1}{N_{\text{Xe,Bs}}} \right)_{550 \text{ } ^\circ\text{C}} &= 3,47 \cdot 10^{-9} \quad , \end{aligned} \right\} \quad (5.47)$$

d.h. bereits ein sehr geringer Bruchteil der in einem Brennstab erzeugten Spaltgasmengen reicht aus, um die gesamte Primärnatriummenge mit Spaltgas zu sättigen (bei dem angenommenen sehr niedrigen Spaltgas-Partialdruck).

Für das Verhältnis der je Brennstab nach halbem Abbrand erzeugten und in den Schutzgasraum gelangenden Spaltgasmengen ergibt sich mit (5.46) und (5.47)

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{N_{\text{Kr,Bs}}}{N_{\text{Kr}}^g} \right)_{550 \text{ } ^\circ\text{C}} &= 1,03 \cdot 10^3 \\ \left(\frac{N_{\text{Xe,Bs}}}{N_{\text{Xe}}^g} \right)_{550 \text{ } ^\circ\text{C}} &= 1,57 \cdot 10^4 \end{aligned} \right\} \quad (5.48)$$

Dem Vorangegangenen ist zu entnehmen, daß die Überwachung des Natriums hinsichtlich radioaktiver Spaltgase aus schadhaften Brennstäben wegen der geringen Löslichkeit der Spaltgase im Natrium wesentlich unzuverlässiger ist als die Überwachung des Schutzgases oberhalb des Natriums. Hierfür scheinen sich wegen des gegenüber Krypton größeren Verhältnisses $N_{\text{Xe,Bs}}/N_{\text{Xe}}^g$ Methoden zur Detektion von Xenon besser zu eignen.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Aufgrund bisheriger theoretischer und experimenteller Löslichkeitswerte ist es nicht möglich gewesen, die Löslichkeit aller interessierenden Edelgase in flüssigem Natrium sicher vorauszusagen.

Erst die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Erweiterung eines theoretischen Modells gestattet die Bestimmung der Löslichkeit von Edelgasen in Natrium über einen weiten Temperaturbereich. Demnach ist die Löslichkeit stark temperaturabhängig; sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Je leichter das gelöste Edelgas ist, desto größer ist seine Löslichkeit im Natrium. Trotzdem liegen die Löslichkeitswerte für Natrium um mehrere Zehnerpotenzen unterhalb denen für beispielsweise Wasser.

Die theoretisch bestimmten Ergebnisse werden gut von den hier für zwei Natrium-Edelgas-Systeme ermittelten experimentellen Löslichkeitswerten, die mit einer neuartigen Meßmethode gewonnen worden sind, und von amerikanischen Untersuchungen bestätigt. Es hat sich außerdem bei allen Versuchen gezeigt, daß die Sättigungskonzentration dem Gaspartialdruck in der Gasphase proportional ist, d.h. das Henrysche Gesetz wird stets erfüllt.

Mittels eines sog. Löslichkeitsparameters, der eng mit der Kohäsionsenergie der Flüssigkeit verknüpft ist, gelingt es, die hier gewonnenen Löslichkeitswerte mit denen für andere und sehr unterschiedliche Flüssigmetall-Edelgas-Systeme so zu korrelieren, daß eine Voraussage des Löslichkeitsverhaltens bisher noch nicht untersuchter Flüssigmetall-Edelgas-Systeme möglich ist.

Die Versuche zur Bestimmung des Zeitverhaltens der Löslichkeit deuten einen gegenüber Argon erheblich größeren Diffusionskoeffizienten von Helium in Natrium an.

Die Anwendung der gewonnenen Löslichkeitswerte auf Natrium als Reaktorkühlmittel hat gezeigt, daß die Löslichkeit der Schutzgase Argon und Helium von recht erheblicher Bedeutung für die Sicherheit schneller Brüter ist. Die starke Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur führt infolge der Temperaturänderungen, denen das umgepumpte Natrium beim Reaktorbetrieb unterworfen ist, zur Bildung einer Vielzahl von

Gasbläschen im Natriumstrom, die - im Falle von Argon - als Siedekeime eine Überhitzung des Natriums verringern können. Trotz der geringeren Löslichkeit ist der Einsatz von Argon als Schutzgas wesentlich vorteilhafter als der von Helium.

Die Löslichkeit der Spaltgase Krypton und Xenon im Natrium ist demgegenüber nur von untergeordneter Bedeutung. Die im Falle eines Brennstab-schadens ins Natrium freigesetzte Spaltgasmenge kann wegen der sehr geringen Löslichkeit im Natrium fast vollständig in den Schutzgasraum gelangen und dort einem Nachweisverfahren zugänglich gemacht werden.

Symbole

a	Abstand	[cm]
A	Fläche, Oberfläche	[cm ²]
c	Konzentration	[mol/cm ³]
C	Konstante, s. Gl. (3.40)	[erg·cm ⁶]
d	Differential	
∂	Partielles Differential	
D	Diffusionskoeffizient	[cm ² /sec]
e	= 2,7183	
erf[ξ]	Fehlerfunktion, $\text{erf}[\xi] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} \exp[-\beta^2] \cdot d\beta$	
exp[ξ]	Exponentialausdruck, $\text{exp}[\xi] = e^{\xi}$	
E	Gesamte Kohäsionsenergie eines Systems	[erg]
F	(Helmholtzsche) freie Energie, $F = G - P \cdot V = U - T \cdot S$	[erg]
g	Erdbeschleunigung,	$g = 981 \text{ cm/sec}^2$
G	Gibbssche freie Energie (= freie Enthalpie), $G = H - T \cdot S$	[erg]
h	Plancksches Wirkungsquantum,	$h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$
H	Enthalpie, $H = U + P \cdot V$	[erg]
j	Innere Verteilungsfunktion (Rotation, Schwingung, Elektronen- und Kernspin)	
k	Boltzmannsche Konstante,	$k = R/n_L = 1,3804 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad}$
K ₀ bis 3	Koeffizienten, s. Gl. (3.35)	
K _H	Henryscher Koeffizient, $K_H = x_{G,s}/p_G^g$	$\left[\frac{\text{mol Gas}}{\text{mol Fl.} \cdot \text{kp/cm}^2} \right]$
ln	Natürlicher Logarithmus	
log	Dekadischer Logarithmus, $\log \xi = 0,4343 \cdot \ln \xi$	

m	Masse	[g]
m_e	Ruhemasse des Elektrons,	$m_e = 9,108 \cdot 10^{-28} \text{ g}$
M	Massenkraft	[erg/cm]
n	Zahl der Atome (Moleküle)	
n_L	Loschmidtsche Zahl,	$n_L = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$
N	Zahl der Mole	[mol]
p	Partialdruck	[erg/cm ³], [kp/cm ²]
P	Druck	[erg/cm ³], [kp/cm ²]
q_e	Elektrische Elementarladung,	$q_e = 4,803 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}/\text{sec}$
Q	Auftriebskraft	[erg/cm]
r	Radius, Koordinate in radialer Richtung	[cm]
R	Allgemeine Gaskonstante, $R = 84,77 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{kp}/\text{cm}^2}{\text{grad} \cdot \text{mol}} = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad} \cdot \text{mol}}$	
Re	Reynoldssche Zahl	[-]
S	Entropie	[erg/grad]
t	Zeit	[sec], [h]
T	Kelvintemperatur	[°K]
u	$= x_G \cdot r$, s. Gl. (5.23)	
U	Innere Energie	[erg]
v	Freies Volumen	[cm ³]
V	Volumen	[cm ³]
w	Geschwindigkeit	[cm/sec]
W	Widerstandskraft	[erg/cm]
x	Molenbruch	[-]

y	Längenkoordinate	[cm]
z	Anzahl allgemein	
z_e	Effektive Zahl der Elektronen in den äußeren Hüllen eines Atoms	
α	Polarisierbarkeit	[cm ³]
δ	Löslichkeitsparameter	[erg ^{1/2} /cm ^{3/2}]
Δ	Differenz	
ξ	Kugelwiderstandsbeiwert	[-]
η	Dynamische Zähigkeit	[erg·sec/cm ³]
\mathcal{J}	Celsiustemperatur	[°C]
λ	Vollständige Translationsverteilungsfunktion, $\lambda = \frac{(2 \cdot \pi \cdot \bar{m} \cdot k \cdot T)^{3/2}}{h^3} \cdot v$	
Θ	Charakteristische Schwingungstemperatur	[°K]
Θ_{De}	Effektive Debye-Temperatur	[°K]
μ	Chemisches Potential	[erg]
π	= 3,1416	
ρ	Dichte	[g/cm ³]
$\bar{\rho}$	Teilchendichte, s. Gl. (3.36)	[1/cm ³]
σ	Oberflächenspannung	[erg/cm ²]
σ_g	Grenzflächenspannung	[erg/cm ²]
Σ	Summenzeichen	
φ	Abkürzung, s. Gl. (3.36)	[-]
\emptyset	Vollständige Verteilungsfunktion für die kinetische Energie	
α	Kohäsionsenergie	[erg]
γ	Assoziations-Parameter, s. Gl. (4.27)	[-]

$d\omega$	Produkt der differentiellen Ortskomponenten
Ω	Verteilungsfunktion für die gesamte Kohäsionsenergie eines Systems

Indizes (tiefgestellt)

a	Anfang
Ar	Argon
B	Blase
Be	Am Brennelementeintritt
Bs	Aus einem Brennstab
C	Loch
D	Dampf
e	Elektron
eg	Entgasung, (im) Entgasungsbehälter
F	Flüssigkeit allgemein
g	Grenzfläche
G	Gas, Edelgas allgemein
Gs	Spaltgas
He	Helium
i	= 1,2,3,...
Kr	Krypton
l	Lösungsvorgang, (im) Lösungsbehälter
m	m-tes Flüssigkeitsatom
max	Maximal
Na	Natrium
s	Sättigung
sch	(Im) Schutzgasraum
S	Schwingung
t	Nach t in h
T	Bei T in °K
V	Vakuum
W	Wechselwirkung
Xe	Xenon
\mathcal{J}	Bei \mathcal{J} in °C

Indizes (hochgestellt)

f	In der Flüssigkeitsphase
g	In der Gasphase
l	In der Lösung
V	Verdampfung
∞	In großer Entfernung
*	Korrigierte bzw. veränderte Größe
↑	Herausdiffundierend
	Partielle Größe
...	Atomar, molekular; auf ein Atom (Molekül) bezogen
..=	Molar; auf ein Mol bezogen
...~	Mittelwert

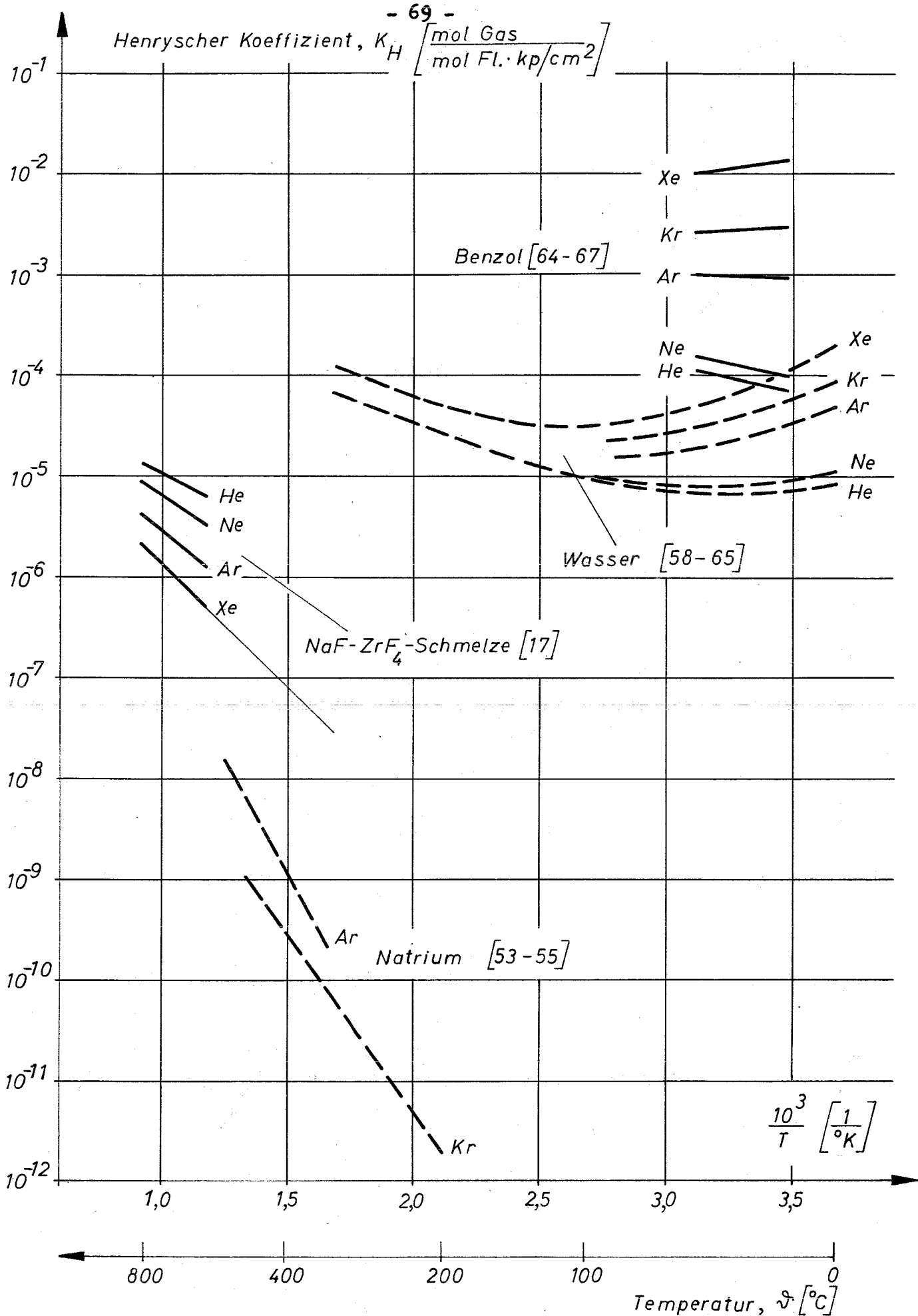


Abb.1: Löslichkeit von Edelgasen in Flüssigkeiten (experimentell)

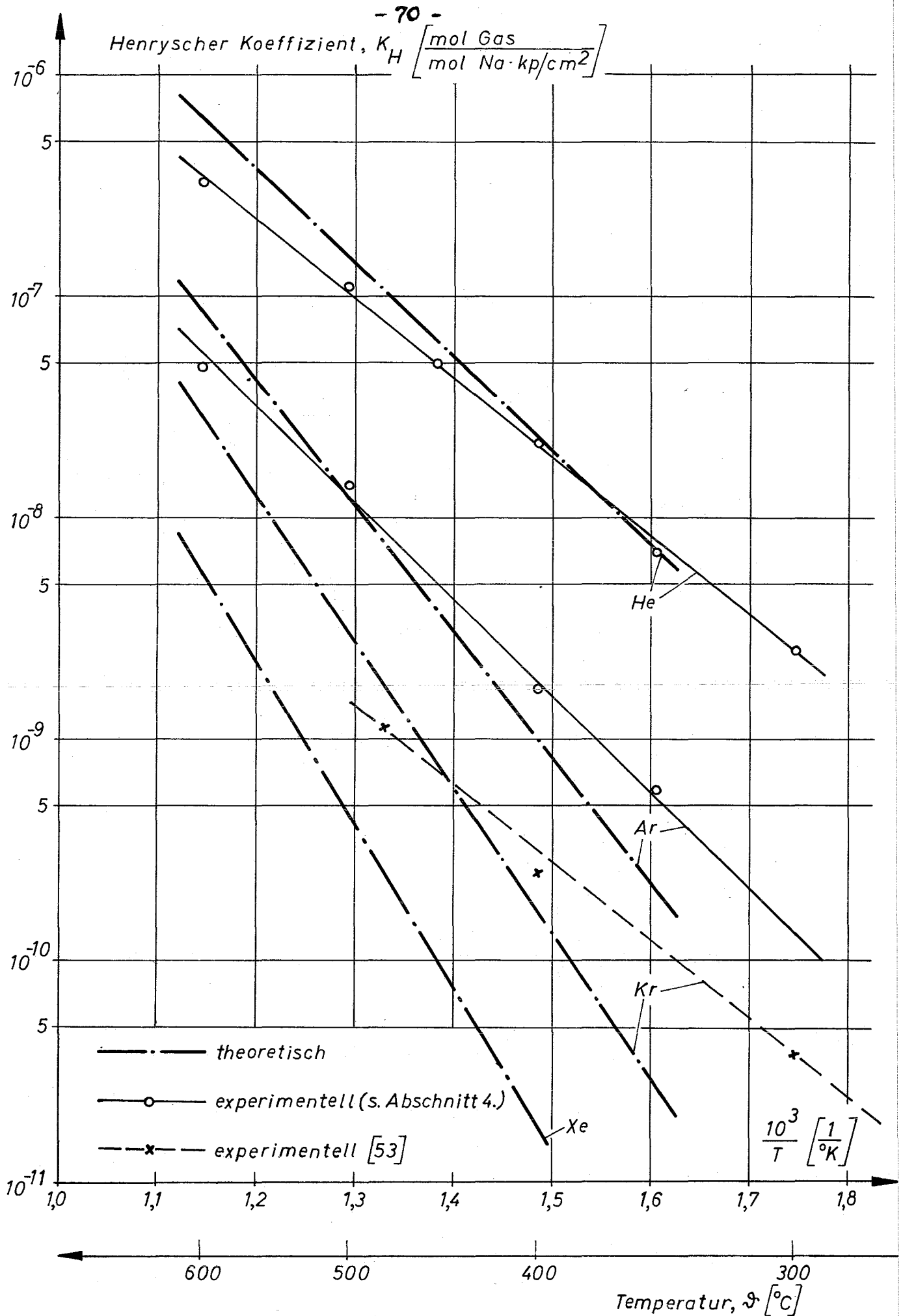


Abb. 2: Löslichkeit von Edelgasen in Natrium
(Theorie und Experiment)

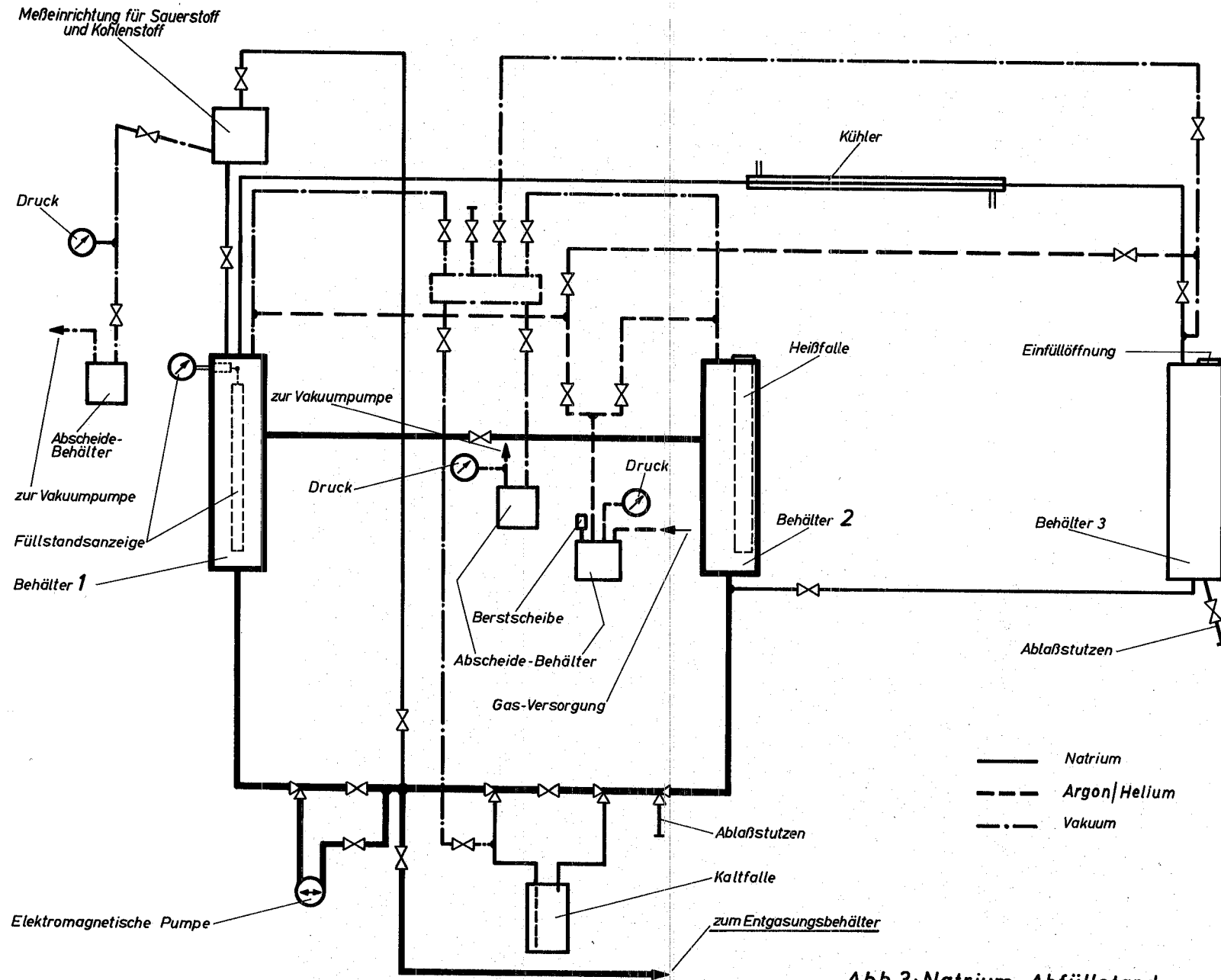


Abb. 3: Natrium-Abfüllstand

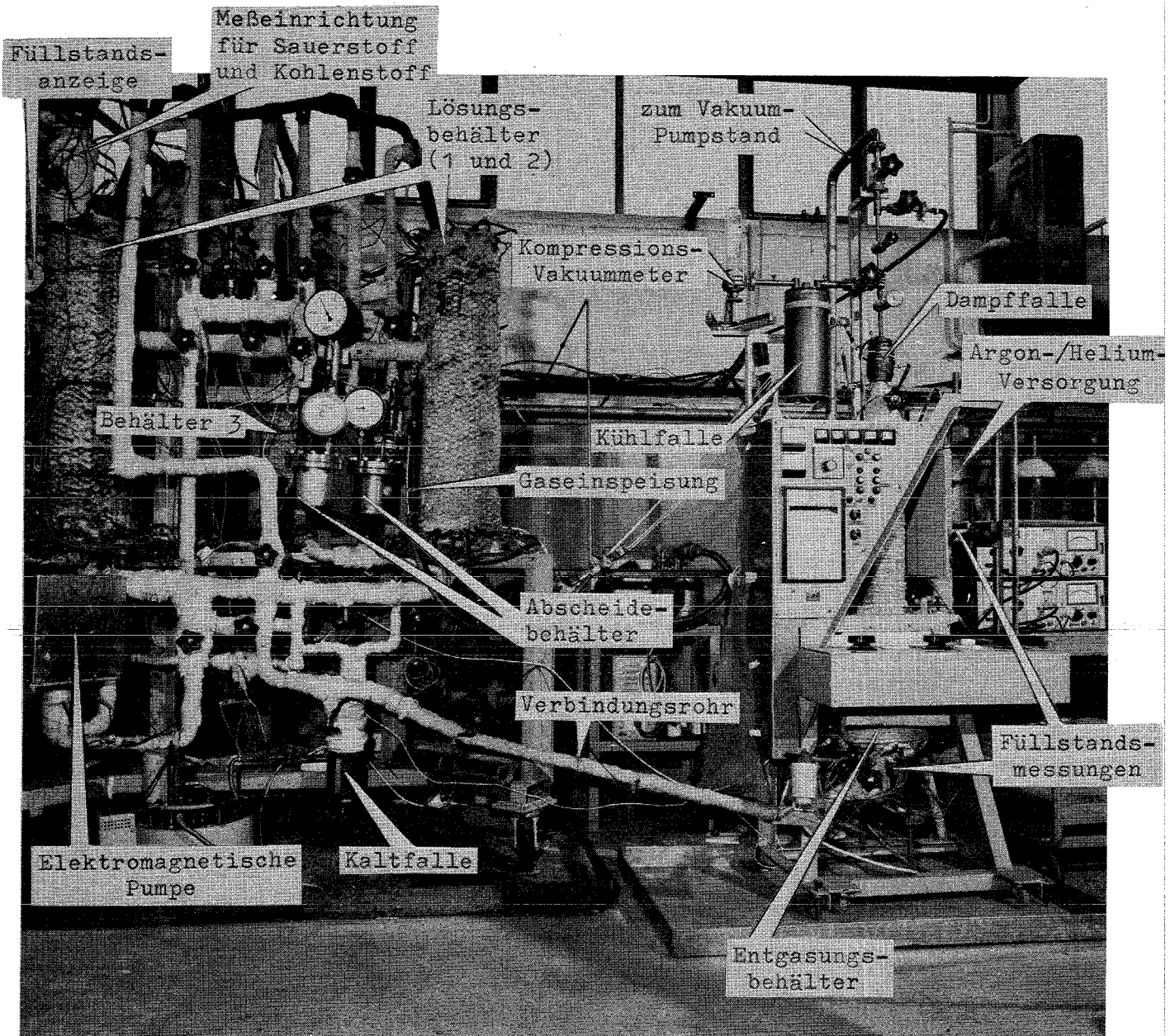
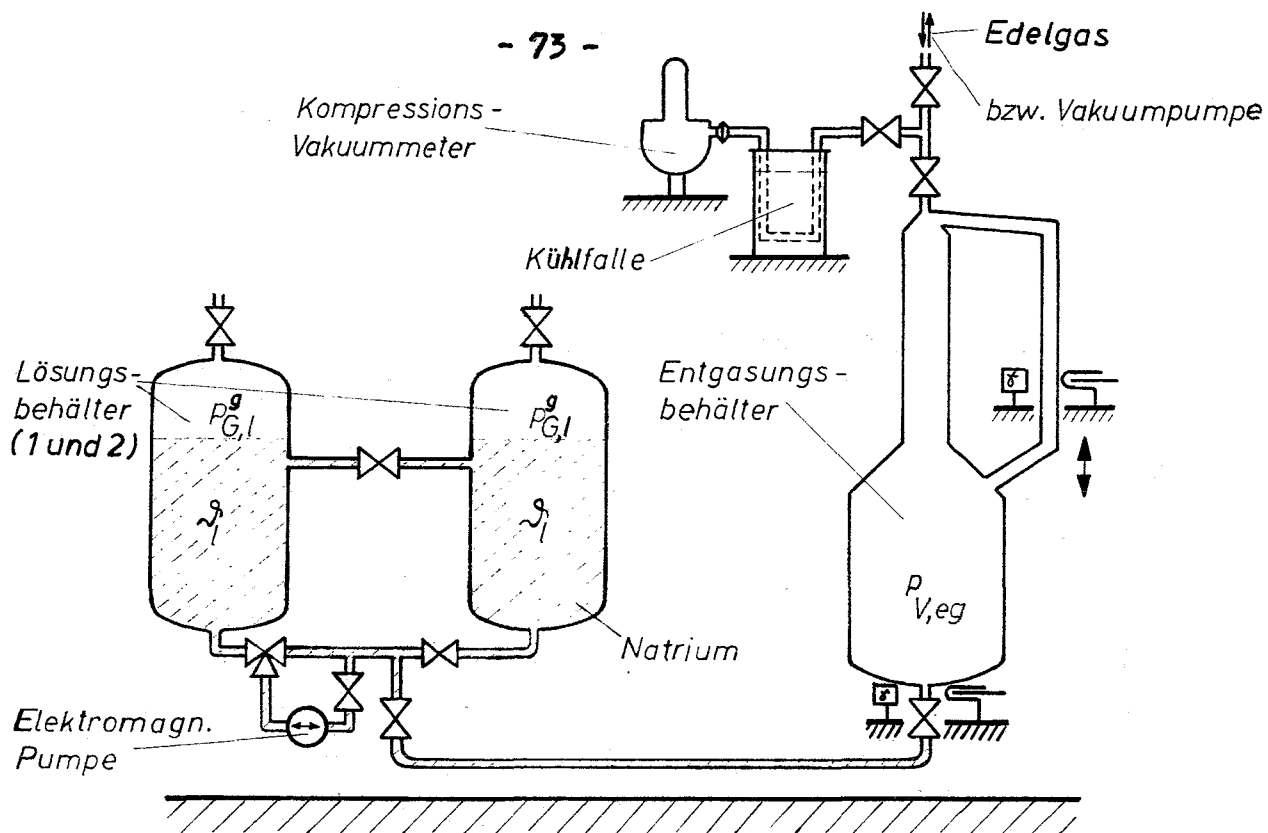
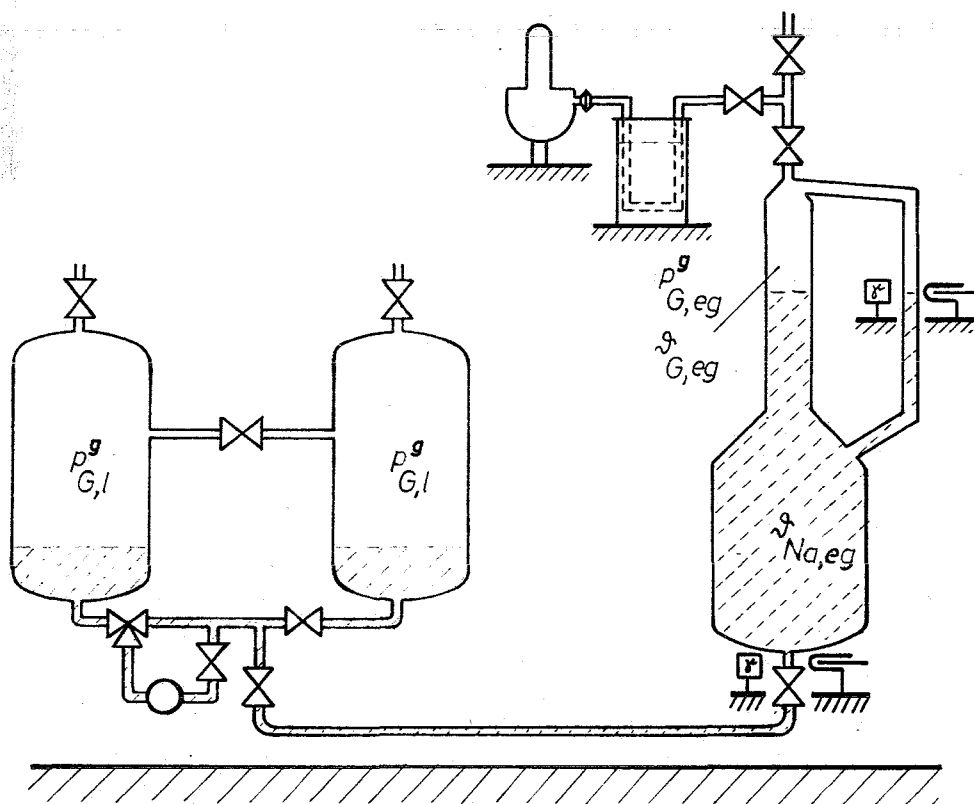


Abb. 4: Versuchsanlage



Phase 1 : Lösung



Phase 2 : Entgasung

Abb. 5 : Versuchsdurchführung (schematisch) der Gaslöslichkeitsmessung

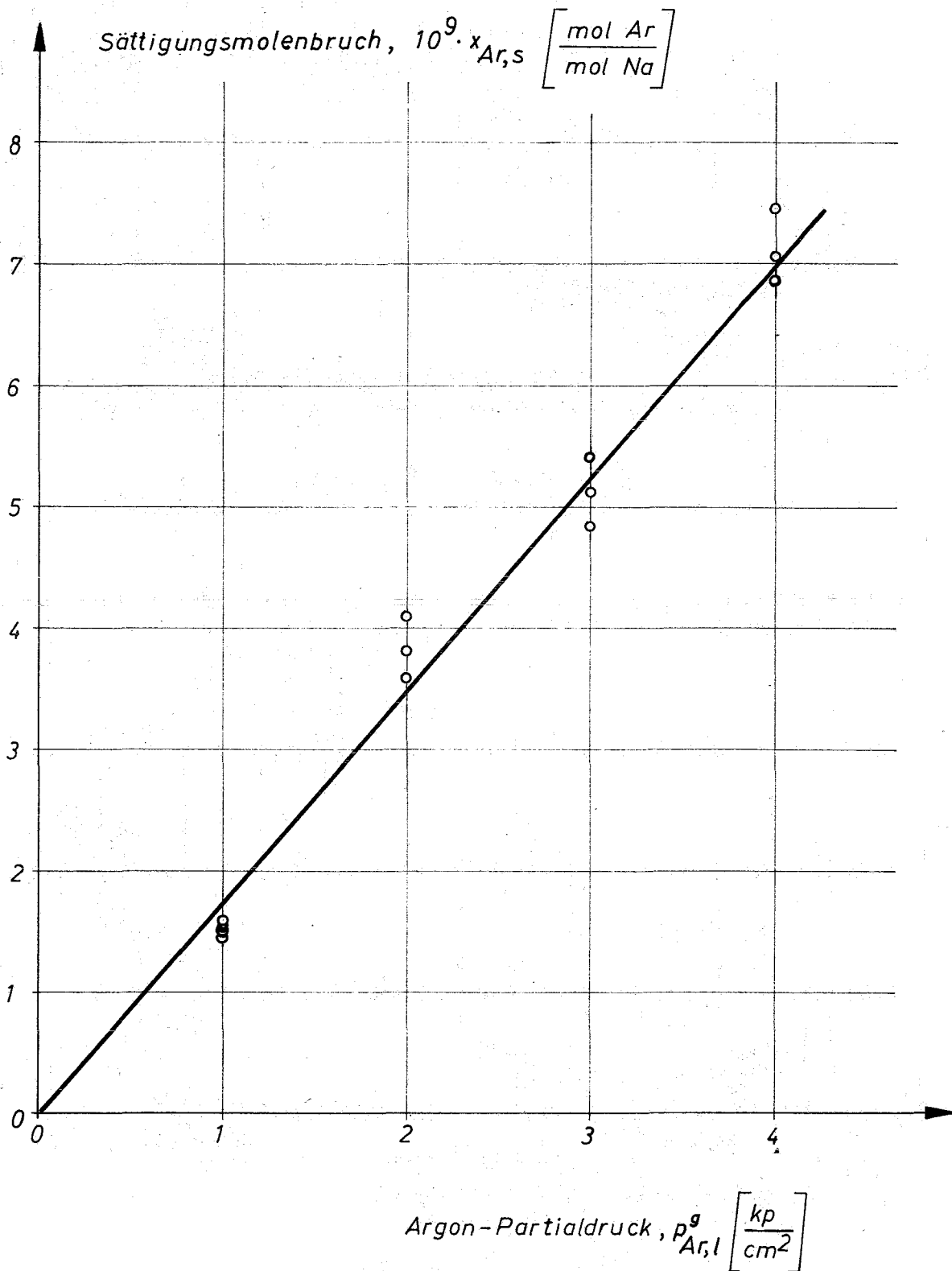


Abb.6: Löslichkeit von Argon in Natrium bei 400 °C

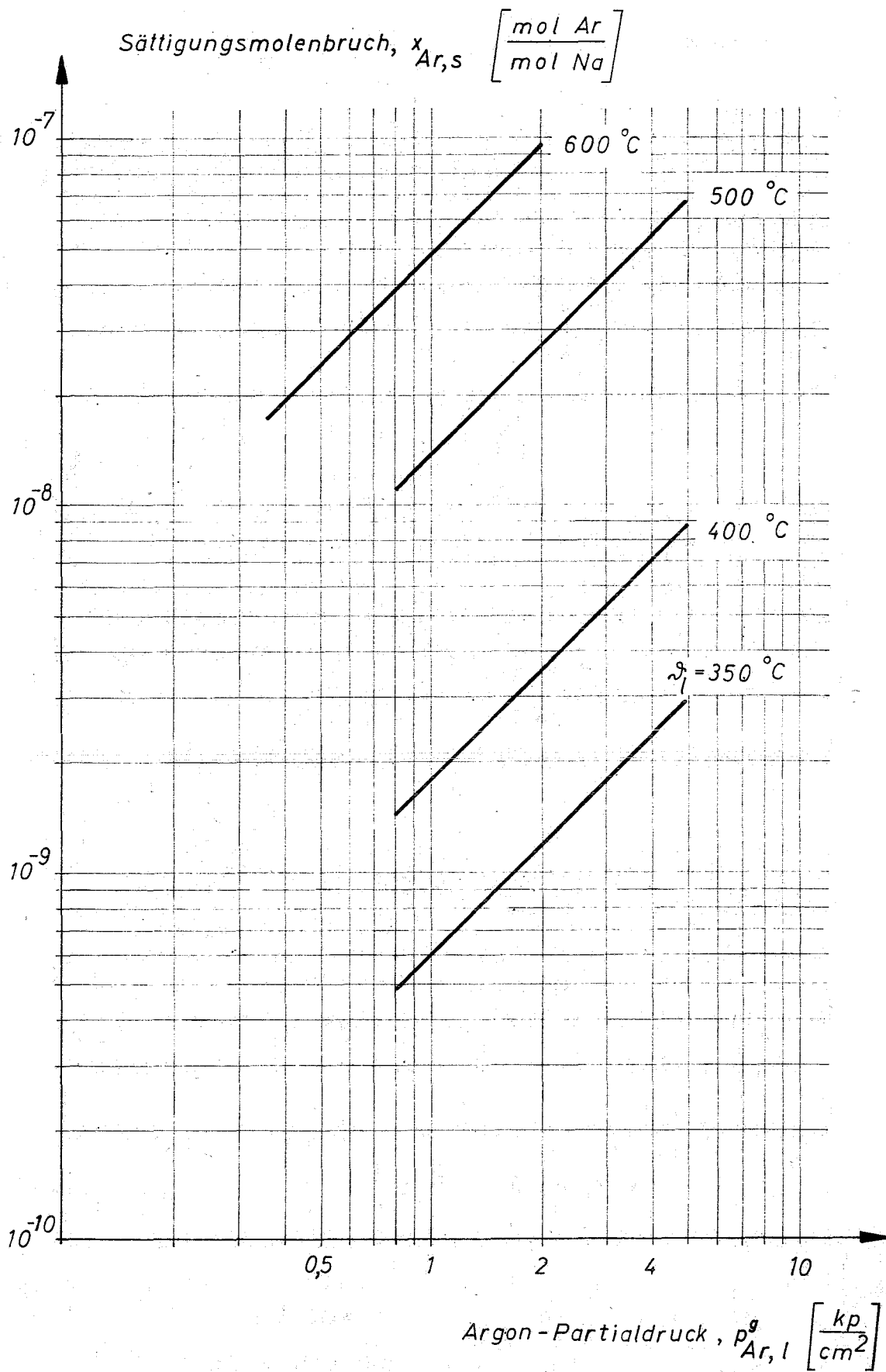


Abb.7: Löslichkeit von Argon in Natrium

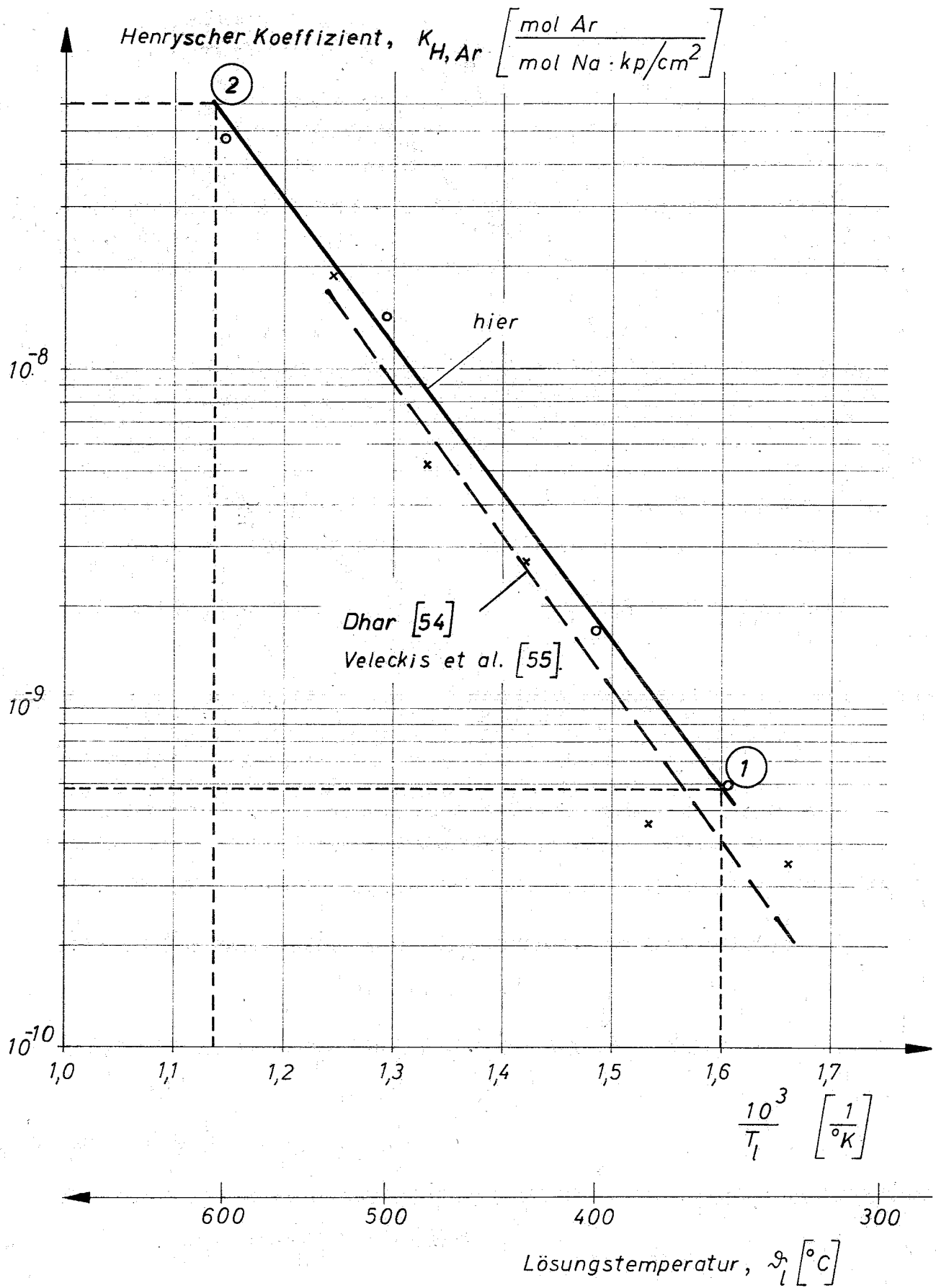


Abb. 8: Löslichkeit von Argon in Natrium

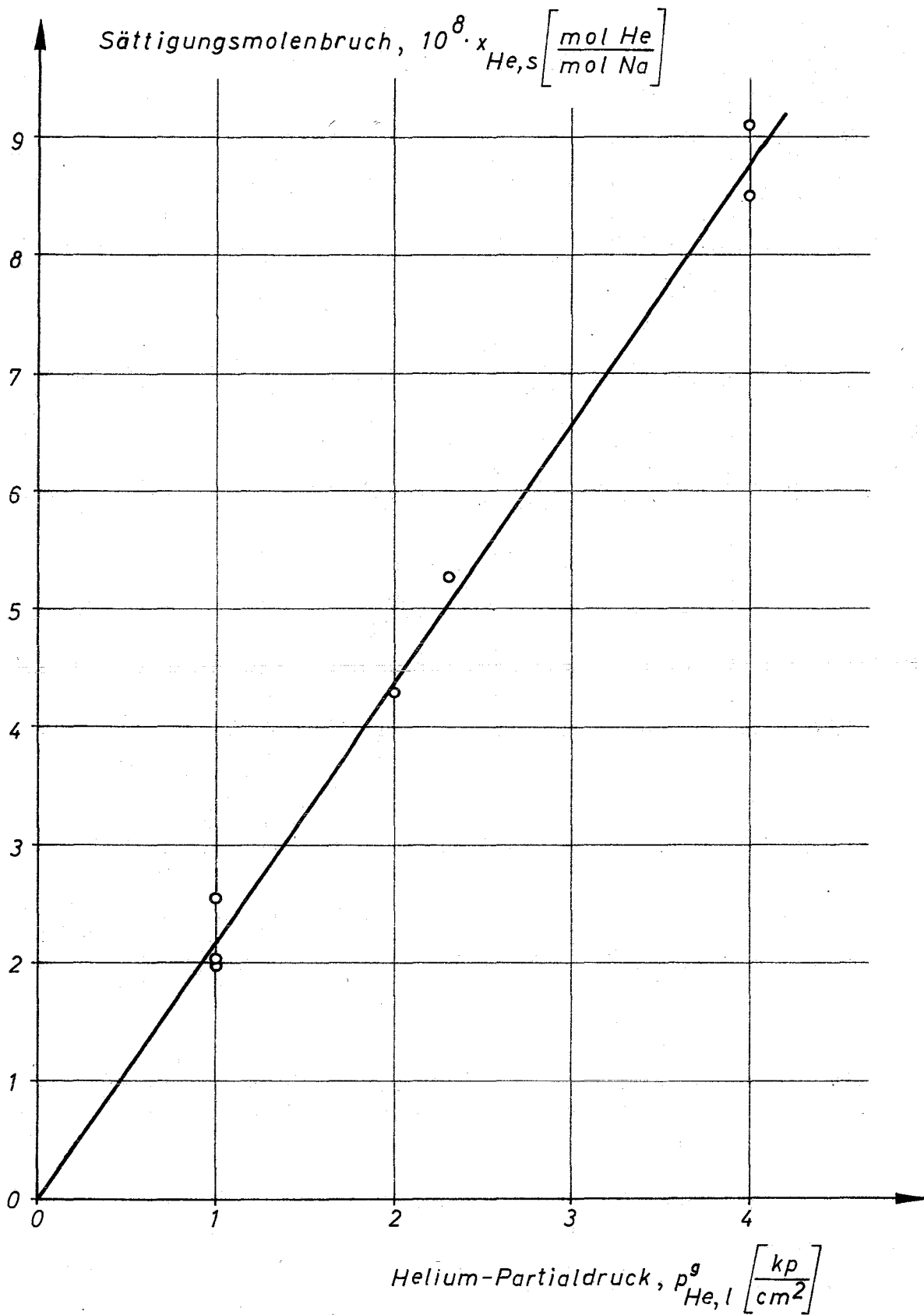


Abb. 9: Löslichkeit von Helium in Natrium bei 400 °C

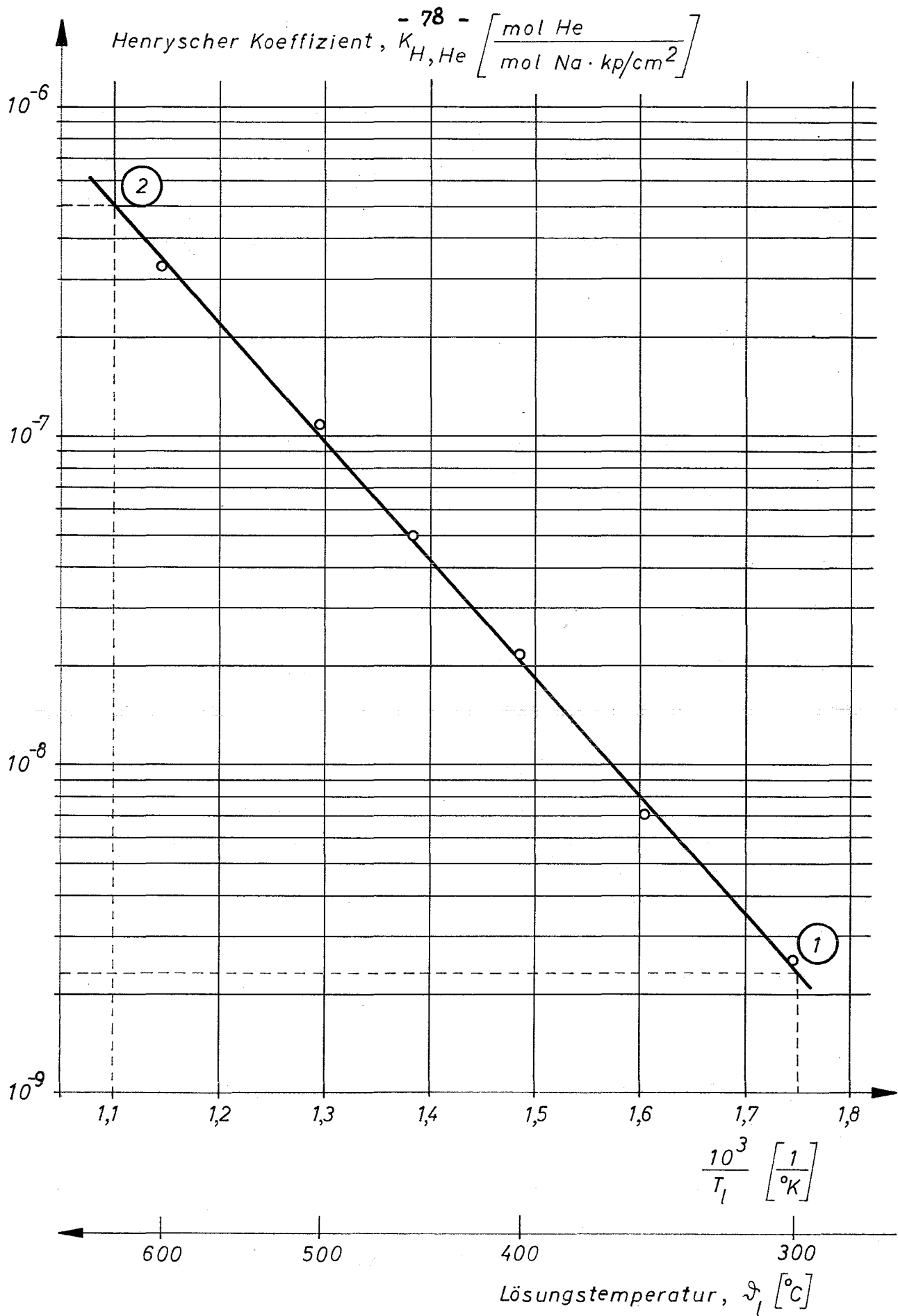


Abb.10: Löslichkeit von Helium in Natrium

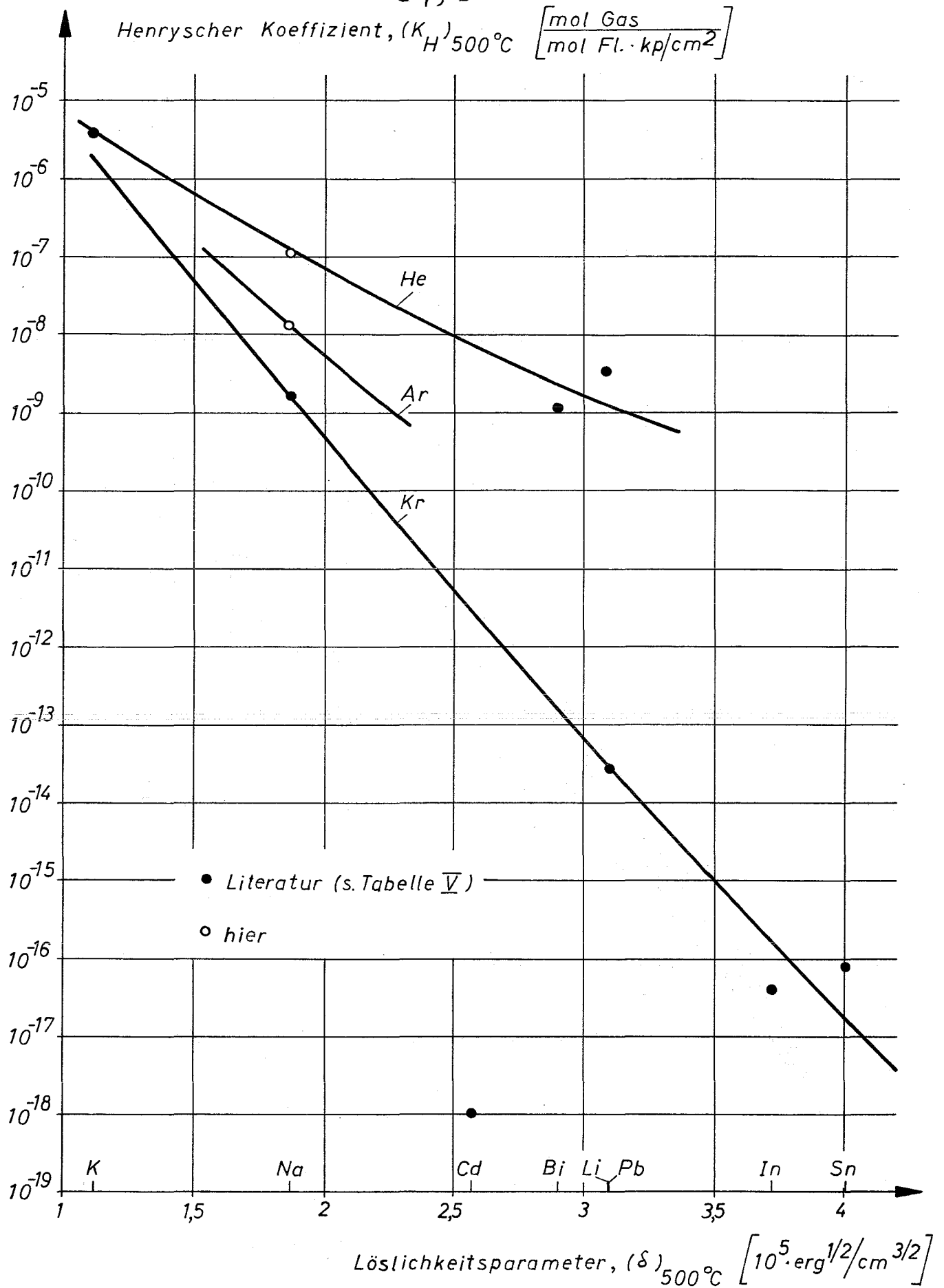


Abb.11: Löslichkeit von Edelgasen in Flüssigmetallen (experimentell)

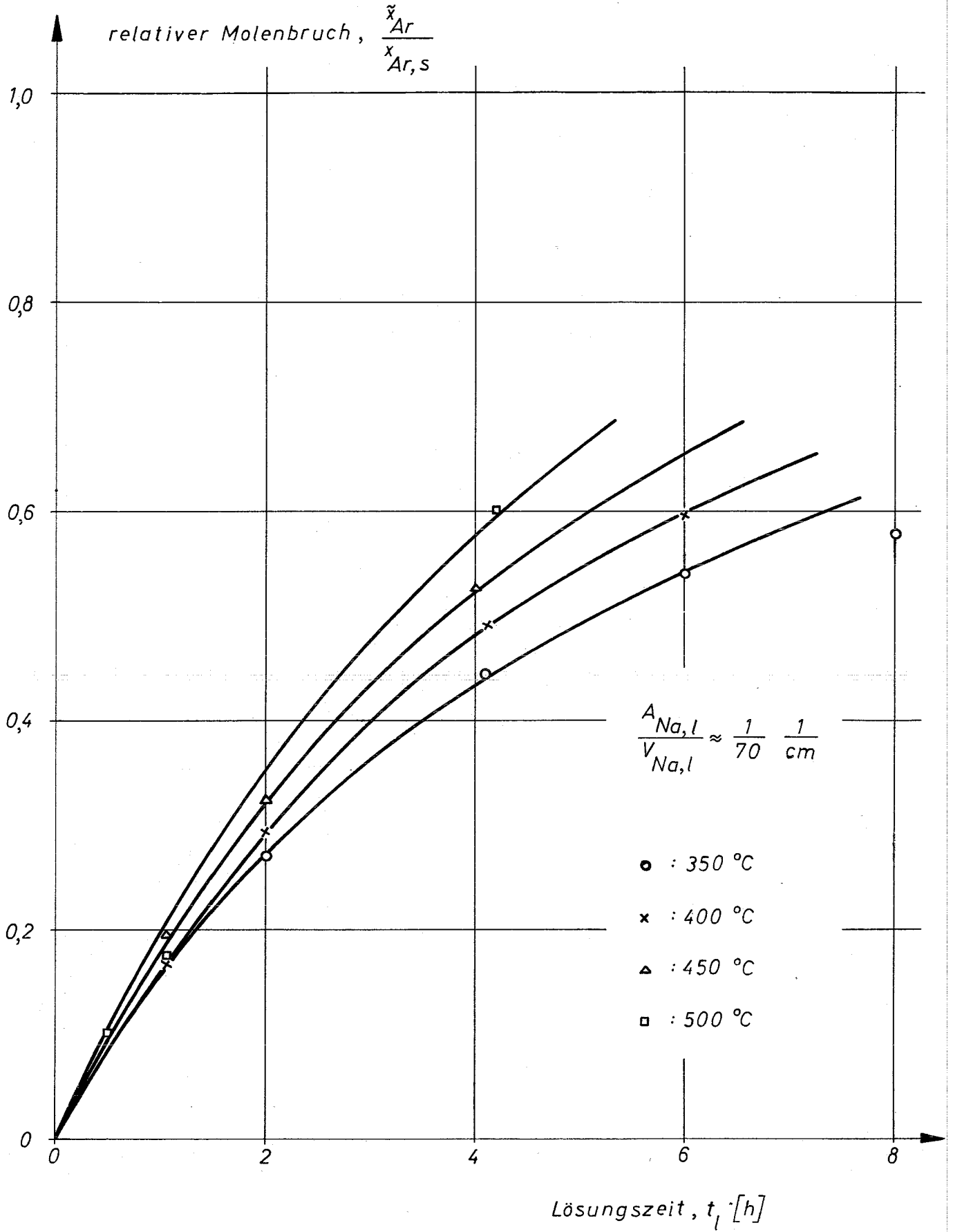


Abb.12: Löslichkeit von Argon in ruhendem Natrium bei 1 kp/cm²

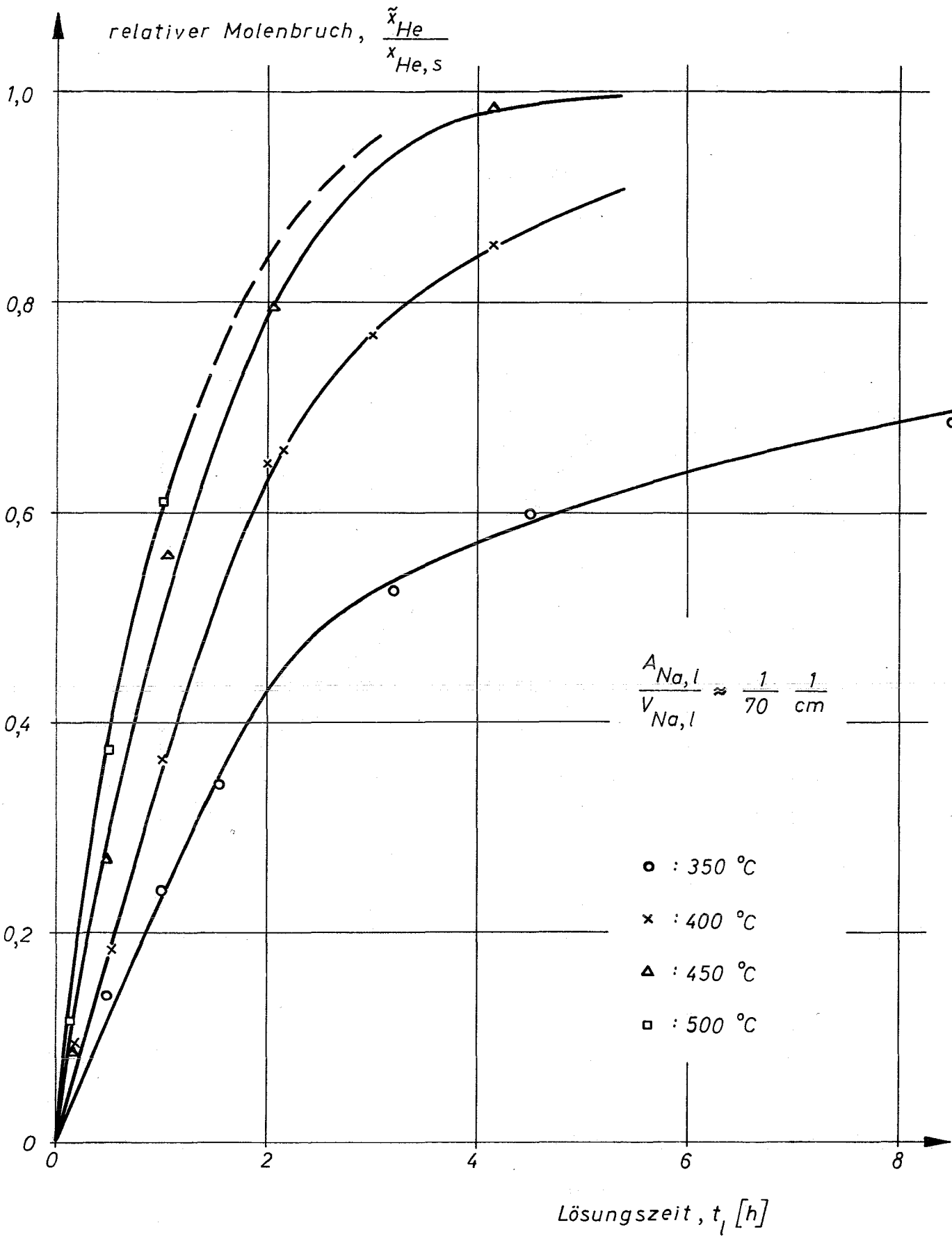


Abb.13: Löslichkeit von Helium in ruhendem Natrium bei 1 kp/cm²

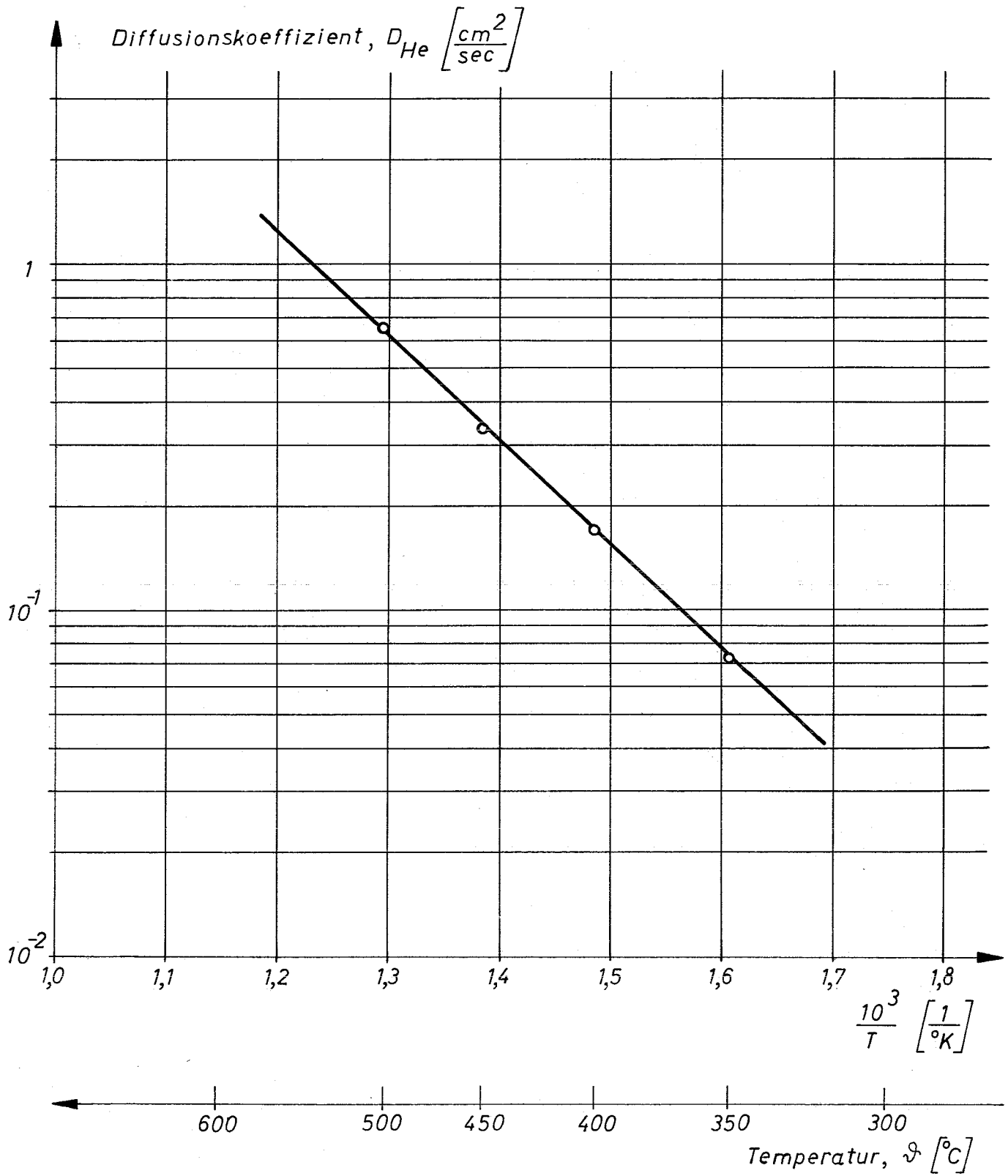


Abb.14: Empirisch ermittelter Diffusionskoeffizient von Helium in Natrium

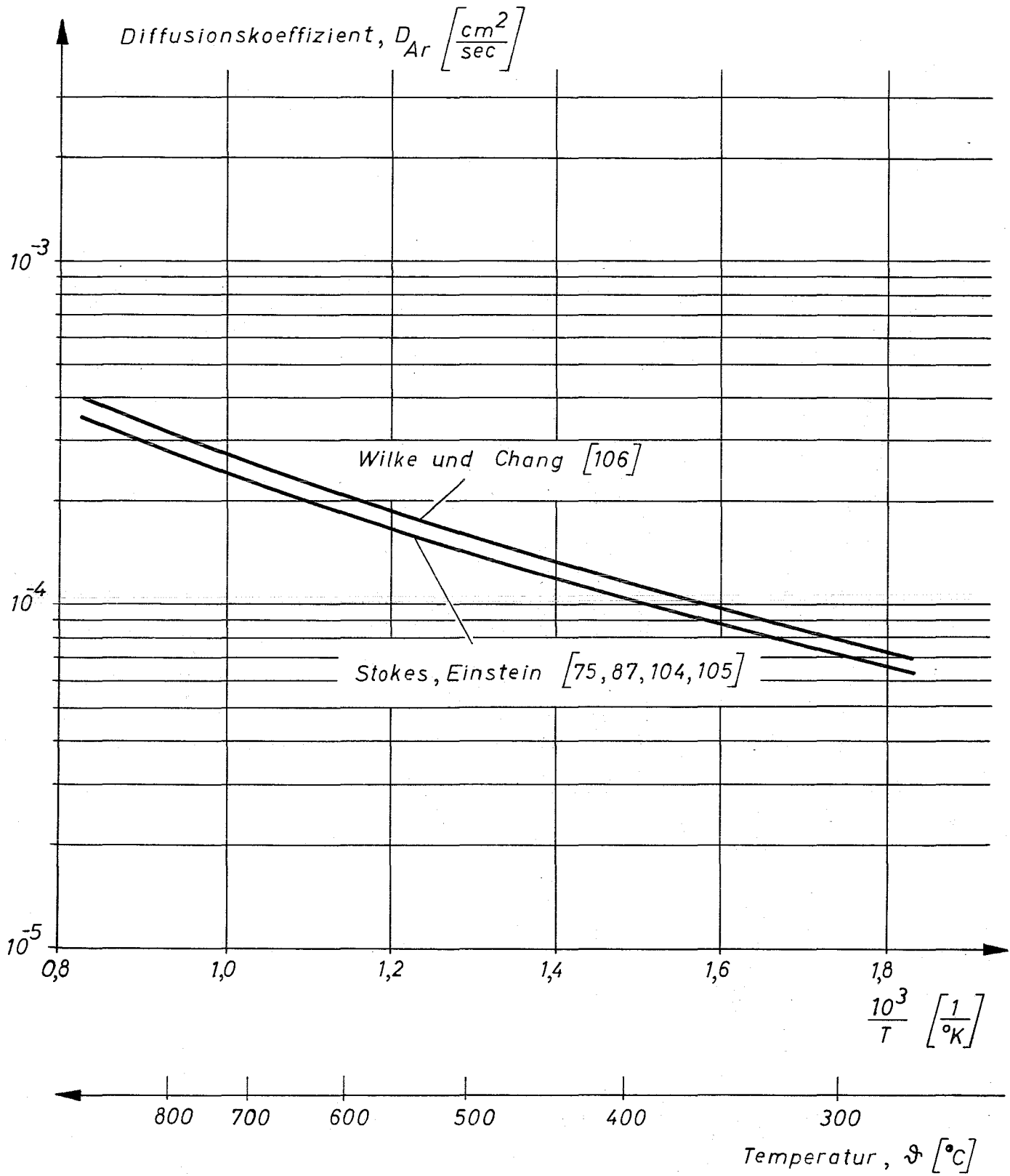


Abb.15: Theoretischer Diffusionskoeffizient von Argon in Natrium

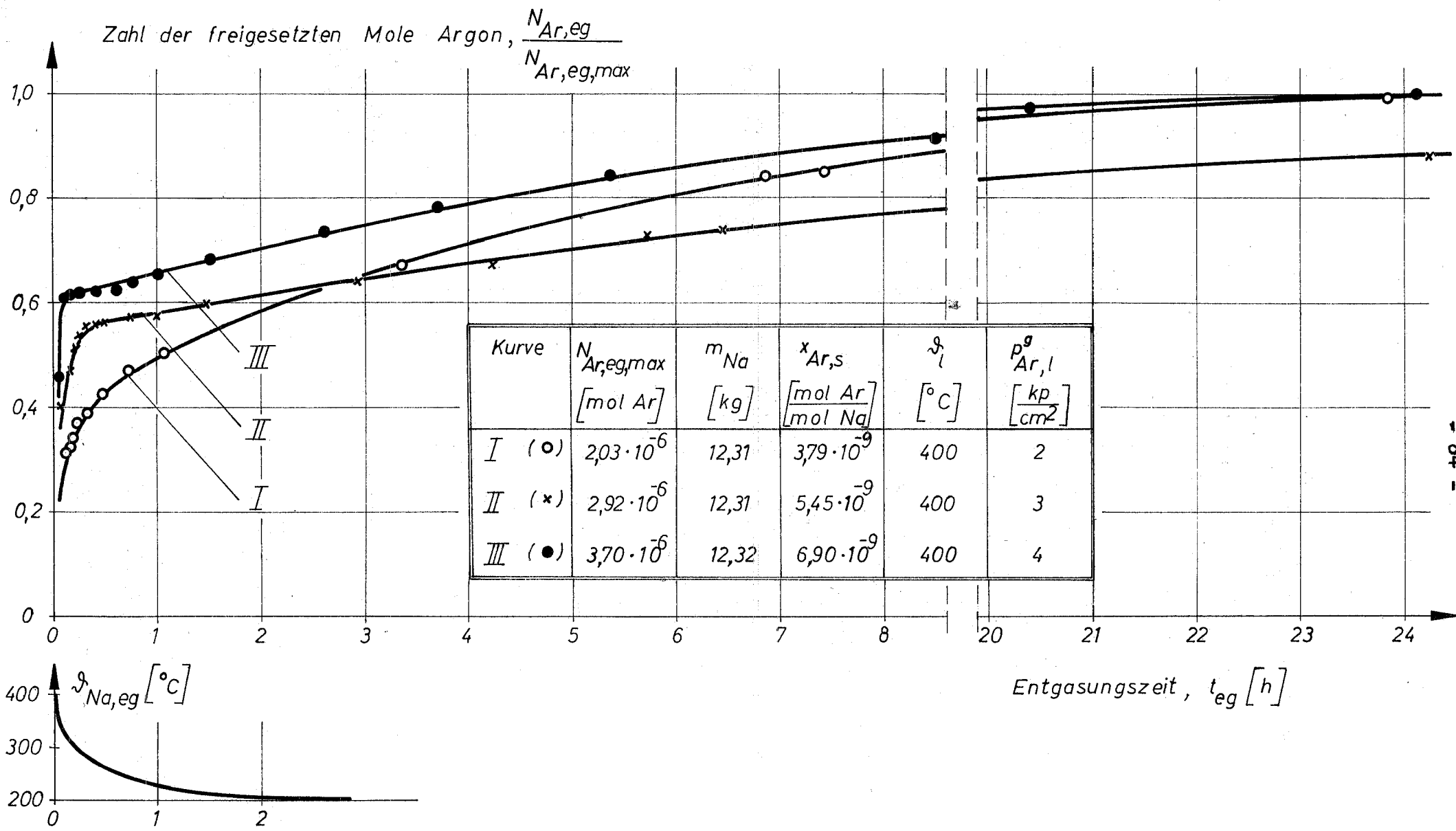


Abb.16: Freisetzung von Argon aus Natrium unter Vakuum bei gleichzeitiger Absenkung der Temperatur von 400 auf 200 °C

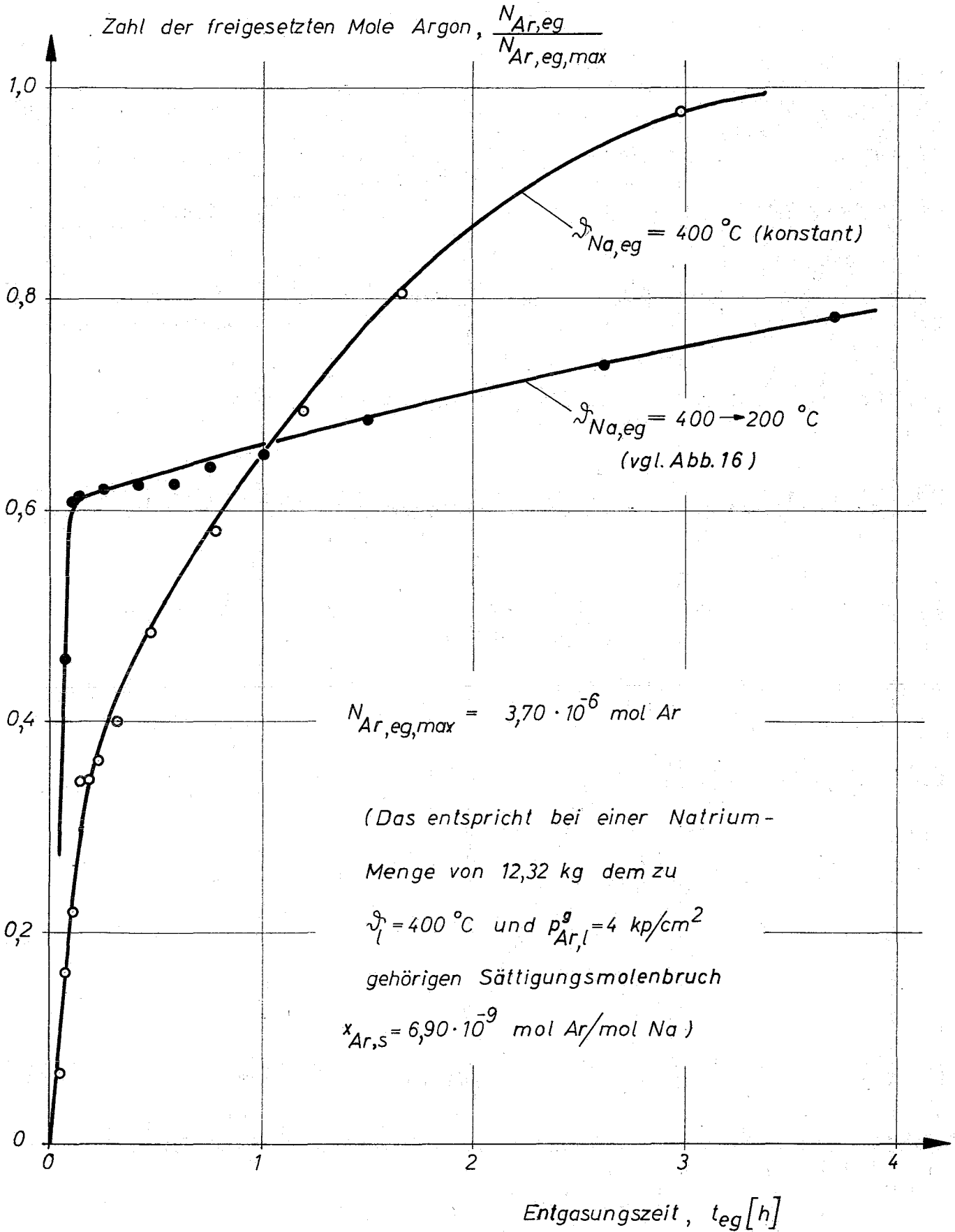


Abb. 17: Freisetzung von Argon aus Natrium
unter Vakuum

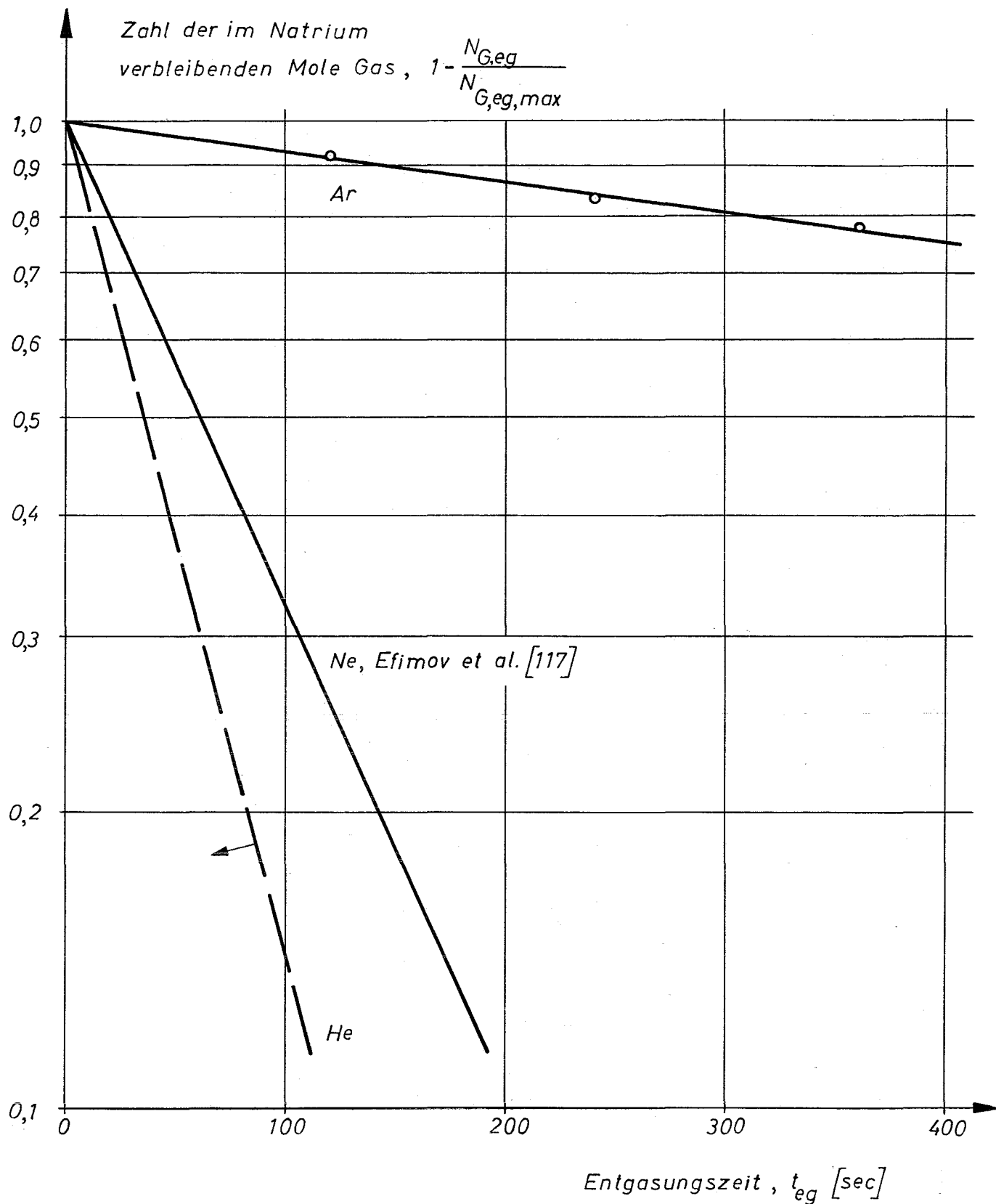


Abb.18: Freisetzung von Edelgasen aus Natrium unter Vakuum bei 400°C

Blasenzahl je cm^3 Natrium, z_B

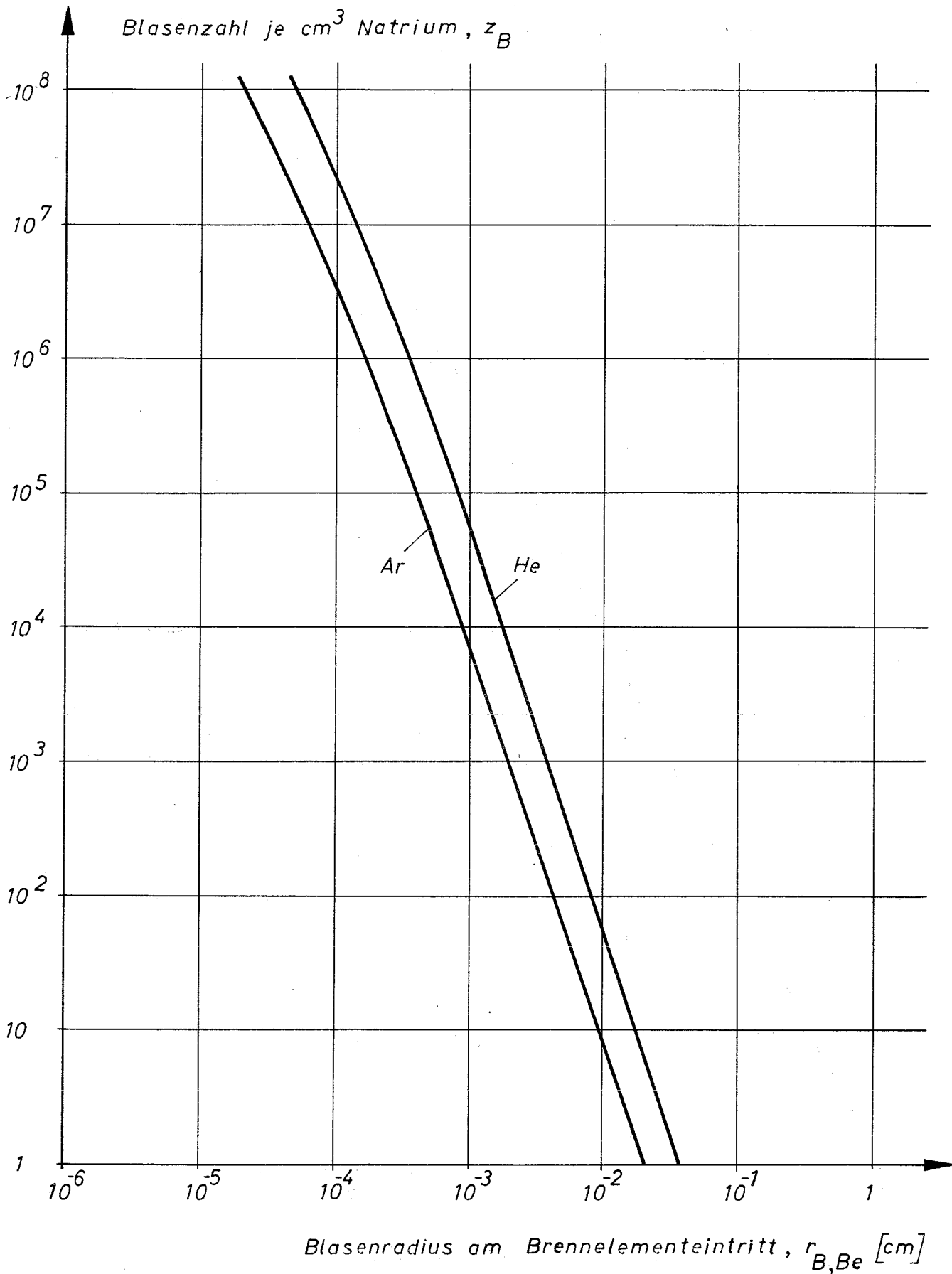


Abb.19. Zahl der maximal entstehenden Gasblasen je cm^3 Na infolge einer Temperaturabsenkung von 550 auf 380 °C bei $p_G^g = 1,3 \text{ kp/cm}^2$

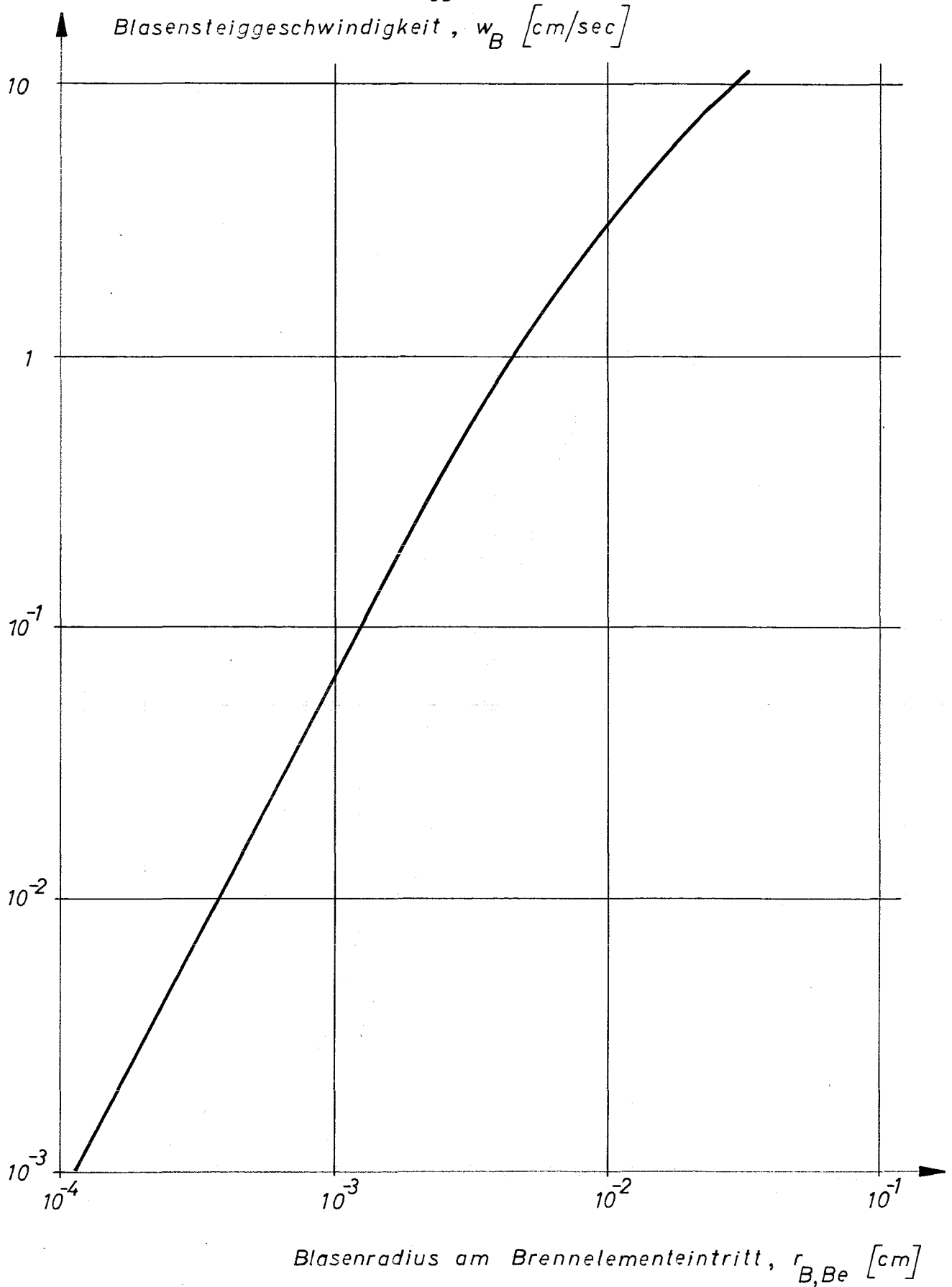


Abb. 20: Steiggeschwindigkeit von Gasblasen in ruhendem Natrium bei 380°C

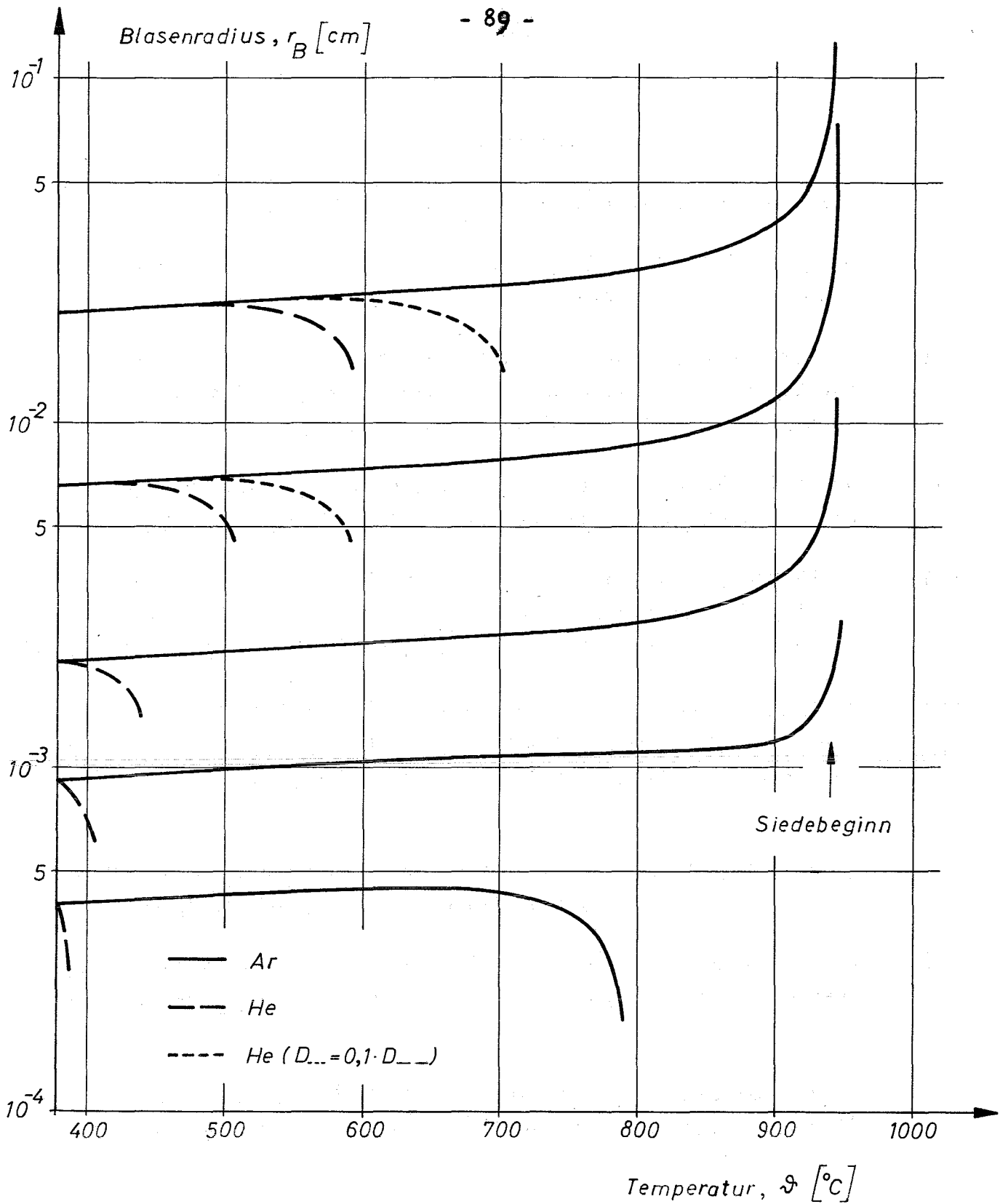


Abb.21: Verhalten von anfangs nur mit Gas gefüllten Blasen in stagnierendem Natrium während der Aufheizung von 380 auf 945°C in 1,5 sec

Literatur

- [1] Directory of Nuclear Reactors 4 (1962); 7 (1968)
- [2] Dulin, R.V.; Foley, C.J.: FFTF Inert Gas Selection Study, BNWL-SA-2215 (Nov. 1968)
- [3] Savage, H.W.; Compere, E.L.; Fleischer, B.; Huntley, W.R.; MacPherson, R.E.; Taboada, A.: SNAP-8 Corrosion Program Summary Report, ORNL-3898 (Dez. 1965), S. 39-40
- [4] Woodruff, R.W.: Effect of Dissolved Helium in SRE, Transactions of the American Nuclear Society 10 (1967), Suppl., S. 5-6
- [5] MacPherson, R.E.: Techniques for Stabilizing Liquid Metal Pool Boiling, Conference Internationale Sur la Sureté des Reacteurs A Neutrons Rapides, Aix-en-Provence, 19.-22.9.1967, II-B/11 (1967)
- [6] Judd, A.M.: Boiling and Condensation of Sodium in Relation to Fast Reactor Safety, Conference Internationale Sur la Sureté des Reacteurs A Neutrons Rapides, Aix-en-Provence, 19.-22.9.1967, IV-A/4 (1967)
- [7] Judd, A.M.: Analysis of the Transient Boiling of Liquid Metals, British Journal of Applied Physics 2 (1969), Nr. 2, S. 261-274
- [8] Fauske, H.K.: Superheating of Liquid Metals in Relation to Fast Reactor Safety, Reactor and Fuel-Processing Technology 11 (1968), Nr. 2, S. 84-88
- [9] Smidt, D.; Fette, P.; Peppler, W.; Schlechtendahl, E.G.; Schultheiss, G.F.: Problems of Sodium Boiling in Fast Reactors, KFK 790 (Juni 1968)
- [10] Smidt, D.: Fast Reactor Core Heat Removal, KFK 883 (Nov. 1968)
- [11] Collier, J.G.: Boiling of Liquid Alkali Metals, Chemical and Process Engineering Heat Transfer Survey (Aug. 1968), S. 167-173
- [12] Singer, R.M.; Holtz, R.E.: On the Role of Inert Gas in Incipient Boiling Liquid Metal Experiments, International Journal of Heat and Mass Transfer 12 (1969), Nr. 9, S. 1045-1060

- [13] Slotnick, H.; Kapelner, S.M.; Cleary, R.E.: The Solubility of Helium in Lithium and Potassium, PWAC-380 (Febr. 1965)
- [14] Kapelner, S.M.; Cleary, R.E.: Alkali Metal Physical Properties Program at Pratt u. Whitney Aircraft-Canel, CNLM-4094 (1961)
- [15] Blackburn, R.: Inert Gases in Metals, Metallurgical Reviews 11 (1966), Nr. 110, S. 159-176
- [16] Ash, E.B.: Sodium as a Coolant for Nuclear Plants, Power 113 (1969), Nr. 2, S. 70-73
- [17] Grimes, W.R.; Smith, N.V.; Watson, G.M.: Solubility of Noble Gases in Molten Fluorides, Pt. I, The Journal of Physical Chemistry 62 (1958), Nr. 7, S. 862-866
- [18] Hart, R.S.: Distribution of Fission Product Contamination in the SRE, NAA-SR-6890 (März 1962)
- [19] Brown, K.K.: Re-examining the Significance of Fission Products in Accident Situations, Nucleonics 23 (1965), Nr. 6, S. 55-59
- [20] Mueller, R.E.; Beaudry, R.J.; Feldes, J.G.: Results of Fission-Product Activity Analysis to Determine Extent of Fuel Failure in Fermi Accident, Transactions of the American Nuclear Society 10 (1967), Nr. 1, S. 334-335
- [21] Barthoux, A.; Saroul, J.: Comportement des Produits de Fission dans le Sodium Liquide, in: Alkali Metal Coolants, Proceedings of a Symposium, Wien, 28.11.-2.12.1966, STI-PUB-143 (1967), S. 743-757
- [22] Saroul, J.: Investigation on the Behaviour of Fission Products in Sodium and Argon, Conference Internationale Sur la Sureté des Reacteurs A Neutrons Rapides, Aix-en-Provence, 19.-22.9.1967, VI/13 (1967)
- [23] Gast, K.; Schlechtendahl, E.G.; et al.: Schneller Natriumgekühlter Reaktor Na2, KFK 660 (Okt. 1967)
- [24] Smith, R.R.; Doe, C.B.; Kirn, F.S.: The Application of Cover-Gas Monitoring in the Recent EBR-II Fission-Product Release, Transactions of the American Nuclear Society 10 (1967), Nr. 2, S.634

- [25] Ebersole, E.R.; Villarreal, R.: Diagnostic Radiochemistry Following the Recent EBR-II Fission-Product Release, Transactions of the American Nuclear Society 10 (1967), Nr. 2, S. 634-635
- [26] Kunkel, W.P.: Fission Product Retention in Sodium, A Summary of Analytical and Experimental Studies at A.I., NAA-SR-11766 (1968)
- [27] Keilholtz, G.W.; Battle, G.C.: Fission-Product Release and Transport in Liquid-Metal-Cooled Fast Breeder Reactors, Nuclear Safety 9 (1968), Nr. 6, S. 494-509
- [28] Pollock, B.D.; Silberberg, M.; Koontz, R.L.: Vaporization of Fission Products from Sodium, in: ANL-7520 (1968), Pt. I, S. 549-553
- [29] Novendstern, E.H.; Bishop, A.A.: Temperature Distribution Caused by Gas Bubbles in a Sodium Bonded Fuel Rod, 10th National Heat Transfer Conference and Exhibit, Philadelphia, Pa., 11.-14.8.1968, A.I.Ch.E. Preprint 16 (1968)
- [30] Markham, A.E.; Kobe, K.E.: The Solubility of Gases in Liquids, Chemical Reviews 28 (1941), Nr. 3, S. 519-588
- [31] Epstein, L.F.: The Solubility of Helium Gas in Liquid Sodium, KAPL-M-LFE-10 (Jan. 1952)
- [32] Mandel, H.: (März 1966), zitiert von [4]
- [33] Mitra, C.R.; Bonilla, C.F.: Solubility and Stripping of Rare Gases in Molten Metals, BNL-3337 (März 1956)
- [34] McMillan, W.G.: Estimates of the Solubility and Diffusion Constant of Xenon in Liquid Bismuth, BNL-353 (Juni 1955)
- [35] Kubaschewski, O.: (1958), zitiert von [46]
- [36] Sieverts, A.; Bergner, E.: Versuche über die Löslichkeit von Argon und Helium in festen und flüssigen Metallen, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 45 (1912), Teil II, S. 2576-2583
- [37] Barrer, R.M.: Diffusion in and through Solids, Cambridge 1951, S. 146

- [38] Moss, T.R.: The Solubility of Helium in Certain Typical Lubricants and Mercury, AERE E/R 754 (1958)
- [39] Mitra, C.R.: Solubility of Xenon in Liquid Bismuth, Preliminary Ph. D. Dissertation Report, Columbia University, N.Y., (1954)
- [40] Mitra, C.R.: Solubility of Xenon in Liquid Metals, Ph. D. thesis, Columbia University, N.Y., (1958)
- [41] Raseman, C.J.; Susskind, H.; Waide, C.H.: Liquid Metal Fuel Reactor In-Pile Fuel Processing Loop (Loop B): Construction, Operation, Experimental Results, BNL-403 (Jan. 1957), S. 14-16
- [42] Eshaya, A.M.; Hoffmann, F.: Removal of Volatile Fission Products, in: BNL-4097 (Dez. 1958), S. 27-31
- [43] Eshaya, A.M.; Hoffmann, F.: Fission Product Volatile Removal, in: BNL-4355 (Febr. 1959), S. 29-32
- [44] Eshaya, A.M.; Kenney, W.F.: Solubility of Xenon in Liquid Bismuth, BNL-617 (Jan. 1959)
- [45] Eshaya, A.M.; Wiswall, R.H.: The Chemistry of Fission Products in a Molten Metal Nuclear Fuel, Transactions of the New York Academy of Sciences 21 (1959), S. 668-681
- [46] Hewitt, G.F.; Lacey, J.A.; Lyall, E.: The Determination of Xenon in Liquid Bismuth, Journal of Nuclear Energy, Pt. B: Reactor Technology 1 (1960), Nr. 3, S. 167-172
- [47] Watson, G.M.: (1958), zitiert von [46] und [48]
- [48] Dwyer, O.E.; Eshaya, A.M.; Hill, F.B.: Continuous Removal of Fission Products from Uranium-Bismuth Fuels, Proceedings of the 2nd United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy 17 (Sept. 1958), Genf, P/1781, S. 428-437
- [49] Johnson, G.W.; Shuttleworth, R.: The Solubility of Krypton in Liquid Lead, Tin and Silver, The Philosophical Magazine 4 (1959), Nr. 44, S. 957-963
- [50] Johnson, G.W.: The Solubility of Krypton in Liquid Cadmium and Indium, The Philosophical Magazine 6 (1961), Nr. 67, S. 943-946

- [51] Cleary, R.E.; Kapelner, S.M.: Alkali Metal Physical Properties Program at Pratt u. Whitney Aircraft-Canel, BNL-756 (1963), S. 19-39
- [52] Dhar, S.K.: Solubility of Argon in Liquid Sodium, in: ANL-6800 (1963), S. 183-187
- [53] Dhar, S.K.: Solubility of Krypton in Liquid Sodium, in: ANL-6900 (1964), S. 125-127
- [54] Dhar, S.K.: Solubility of Argon in Liquid Sodium, in: ANL-7350 (1967), S. 59-60
- [55] Veleckis, E.; Blomquist, R.; Yonco, R.; Perin, M.: Solubility of Argon in Liquid Sodium, in: ANL-7325 (April 1967), S. 128-131
- [56] Blander, M.; Grimes, W.R.; Smith, N.V.; Watson, G.M.: Solubility of Noble Gases in Molten Fluorides, Pt. II, The Journal of Physical Chemistry 63 (1959), Nr. 7, S. 1164-1167
- [57] Watson, G.M.; Evans, R.B.; Grimes, W.R.; Smith, N.V.: Solubility of Noble Gases in Molten Fluorides, Journal of Chemical and Engineering Data 7 (1962), Nr. 2, S. 285-287
- [58] Pray, H.A.; Schweickert, C.E.; Minnich, B.H.: Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, and Helium in Water at Elevated Temperatures, Industrial and Engineering Chemistry 44 (1952), Nr. 5, S. 1146-1151
- [59] Morrison, T.J.; Johnstone, N.B.: Solubilities of the Inert Gases in Water, Journal of the Chemical Society (1954), Pt. III, S. 3441-3446
- [60] Stephan, E.F.; Hatfield, N.S.; Peoples, R.S.; Pray, H.A.: The Solubility of Gases in Water and in Aqueous Uranyl Salt Solutions at Elevated Temperatures and Pressures, BMI-1067 (1956)
- [61] Himmelblau, D.M.; Arends, E.: Die Löslichkeit inerter Gase in Wasser bei hohen Temperaturen und Drucken, Chemie-Ingenieur-Technik 31 (1959), Nr. 12, S. 791-795
- [62] Cook, G.A.: Argon, Helium and the Rare Gases, Vol. I, New York, London 1961

- [63] Kruis, A.; May, A.: Lösungsgleichgewichte von Gasen in Flüssigkeiten, in: Landolt, H.; Börnstein, R.: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, II. Band, 2. Teil, Bandteil b, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1962, S. 1-1 - 1-210
- [64] Linke, W.F.: Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, Vol. I, Toronto, New York, London 1958
- [65] Linke, W.F.: Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, Vol. II, Washington, D.C., 1965
- [66] Clever, H.L.; Battino, R.; Saylor, J.H.; Gross, P.M.: The Solubility of Helium, Neon, Argon, and Krypton in Some Hydrocarbon Solvents, The Journal of Physical Chemistry 61 (1957), Nr. 8, S. 1078-1082
- [67] Katayama, T.; Nitta, T.; Mori, T.: Über die Löslichkeit unpolarer Gase (japan.), Kagaku-kōgaku 31 (1967), Nr. 6, S. 559-565 und KFK-tr-264 (1968)
- [68] Reeves, L.W.; Hildebrand, J.H.: The Solubility and Entropy of Solution of Argon in Five Selected Non-polar Solvents, Journal of the American Chemical Society 79 (1957), Nr. 3, S. 1313-1314
- [69] Saylor, J.H.; Battino, R.: The Solubility of the Rare Gases in Some Simple Benzene Derivatives, The Journal of Physical Chemistry 62 (1958), Nr. 10, S. 1334-1337
- [70] Clever, H.L.; Saylor, J.H.; Gross, P.M.: The Solubility of Helium, Neon, Argon, Krypton, and Xenon in Methylcyclohexane and Perfluoromethylcyclohexane, The Journal of Physical Chemistry 62 (1958), Nr. 1, S. 89-91
- [71] Steinberg, M.; Manowitz, B.; Pruzansky, J.: The Recovery of Fission Product Xenon and Krypton by Absorption Processes, BNL-542 (1959)
- [72] Steinberg, M.; Manowitz, B.: Recovery of Fission Product Noble Gases, Industrial and Engineering Chemistry 51 (1959), Nr. 1, S. 47-50

- [73] Katayama, T.; Mori, T.; Nitta, T.; Tokunaga, J.: Methode zur Berechnung der Löslichkeit unpolarer Gase in Flüssigkeiten (japan.), Kagaku-kōgaku 31 (1967), Nr. 7, S. 669-676 und KFK-tr-280 (1968)
- [74] Eucken, A.; Wicke, E.: Grundriß der Physikalischen Chemie, Leipzig 1959
- [75] Brdička, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie, Berlin 1967
- [76] Hildebrand, J.H.; Scott, R.L.: The Solubility of Nonelectrolytes, New York 1950
- [77] Hildebrand, J.H.; Scott, R.L.: Regular Solutions, Englewood Cliffs, N.J., 1962
- [78] Fowler, R.H.; Guggenheim, E.A.: Statistical Thermodynamics, Cambridge 1952
- [79] Fast, J.D.: Interaction of Metals and Gases, Vol. I, Eindhoven 1965, S. 126
- [80] Addison, C.C.: Flüssiges Natrium, Endeavour 26 (1967), Nr. 98, S. 91-95
- [81] Pierotti, R.A.: The Solubility of Gases in Liquids, The Journal of Physical Chemistry 67 (1963), Nr. 9, S. 1840-1845
- [82] Fürth, R.: On the Theory of the Liquid State, Pt. I, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 37 (1941), Nr. 3, S. 252-275
- [83] Uhlig, H.H.: The Solubilities of Gases and Surface Tension, The Journal of Physical Chemistry 41 (1937), Nr. 9, S. 1215-1225
- [84] Reiss, H.; Frisch, H.L.; Lebowitz, J.L.: Statistical Mechanics of Rigid Spheres, The Journal of Chemical Physics 31 (1959), Nr. 2, S. 369-380
- [85] Reiss, H.; Frisch, H.L.; Helfand, E.; Lebowitz, J.L.: Aspects of the Statistical Thermodynamics of Real Fluids, The Journal of Chemical Physics 32 (1960), Nr. 1, S. 119-124
- [86] Young, D.M.; Crowell, A.D.: Physical Adsorption of Gases, London 1962

- [87] Hirschfelder, J.O.; Curtiss, C.F.; Bird, R.B.: Molecular Theory of Gases and Liquids, New York 1965
- [88] Pitzer, K.S.: Inter- and Intramolecular Forces and Molecular Polarizability, in: Prigogine, I.: Advances in Chemical Physics, Vol. II, New York, London 1959, S. 59-83
- [89] Lösch, F.: Tabellen zur Berechnung thermodynamischer Funktionen beim Vorliegen innermolekularer Schwingungen, in: Landolt, H.; Börnstein, R.: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, II. Band, 4. Teil, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961, S. 736-749
- [90] Dawber, P.G.; Elliott, R.J.: The Vibration of an Atom of Different Mass in a Cubic Crystal, Proceedings of the Royal Society A273 (1963), S. 222-236
- [91] Pee, A.: Stoffdaten von Natrium, KFK 924 (Febr. 1969)
- [92] Cocking, S.J.: Studies of the Liquid State Using the Inelastic Scattering of Slow Neutrons, AERE-R 5867 (1968), S. 62
- [93] Goldschmidt, V.M.: Geochemistry, Oxford 1954, S. 118
- [94] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 21 (Natrium), Erg.-Band, Lfg. 2, Weinheim 1965
- [95] Wyckoff, R.W.G.: Crystal Structures, Vol. I, New York, London, Sydney 1965, S. 11
- [96] Stuart, H.A.: Molekularrefraktion und elektrische Polarisierbarkeit von Atomen und Ionen, in: Landolt, H.; Börnstein, R.: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, I. Band, 1. Teil, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950, S. 399-404
- [97] Weast, R.C.; Hodgman, C.D.: Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland 1964
- [98] Stuart, H.A.: Molekülstruktur, Berlin, Heidelberg, New York 1967
- [99] London, F.: Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte, Zeitschrift für Physik 63 (1930), Nr. 3/4, S. 245-279

- [100] Mader, W.J.; Vold, R.D.; Vold, M.J.: Determination of Solubility, in: Weissberger, A.: Technique of Organic Chemistry, Vol. I, Pt. 1, New York, London 1959, S. 655-688
- [101] Thormeier, K.: Vorversuche mit einer Anlage zur Untersuchung der Löslichkeit von Edelgasen in Flüssigmetallen, interner IRE-Bericht Nr. 64/68 (Mai 1968), nicht veröffentlicht
- [102] Thormeier, K.: Zur Löslichkeit von Edelgasen in Flüssigmetallen, in: KFK 964 (April 1969), VII
- [103] Thormeier, K.: Solubility of Helium in Liquid Sodium, Atomkernenergie 14 (1969), Nr. 6, S. 449
- [104] Jost, W.: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York 1960
- [105] Reid, R.C.; Sherwood, T.K.: The Properties of Gases and Liquids, New York, San Francisco, Toronto, London, Sydney 1966
- [106] Wilke, C.R.; Chang, P.: Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions, A.I.Ch.E. Journal 1 (1955), Nr. 2, S. 264-270
- [107] Smith, R.E.; Friess, E.T.; Morales, M.F.: Experimental Determination of the Diffusion Coefficients of Gases Through Water: Nitrogen and Argon, The Journal of Physical Chemistry 59 (1955), Nr. 4, S. 382-38
- [108] Houghton, G.; Ritchie, P.D.; Thomson, J.A.: The Rate of Solution of Small Stationary Bubbles and the Diffusion Coefficients of Gases in Liquids, Chemical Engineering Science 17 (1962), S. 221-227
- [109] Frischat, G.H.; Oel, H.J.: Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Helium in Glasschmelzen aus der Abnahme einer Blase, Glastechnische Berichte 38 (1965), Nr. 4, S. 156-166
- [110] Frischat, G.H.; Oel, H.J.: Diffusion of Neon in a Glass Melt, Physics and Chemistry of Glasses 8 (1967), Nr. 3, S. 92-95
- [111] Le Claire, A.D.; Rowe, A.H.: The Diffusion of Argon in Silver, with an Appendix on the Diffusion of Rare Gases in Uranium, AERE M/R 1417 (1957)
- [112] Tobin, J.M.: The Diffusion of Xenon in Silver, Acta Metallurgica 7 (1959), Nr. 11, S. 701-705

- [113] Adda, Y.; Brébec, G.; Lévy, V.: Etude de l'introduction et de la Diffusion des Gaz Rares dans les Métaux, Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie 58 (1961), Nr. 10, S. 743-756
- [114] Lévy, V.; Gerl, M.; Perrailon, B.; Adda, Y.: Etude de la Diffusion et de la Précipitation des Gaz Rares dans les Métaux, in: Thermodynamics, Vol. II, Proceedings of a Symposium, Wien, STI-PUB-109 (1966), S. 115-132
- [115] Samsonov, G.V.: Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements, New York, Washington 1968, S. 299-311
- [116] Diffusion Data 3 (1969), Nr. 2, S. 123
- [117] Efimov, I.A.; Kulikov, Y.K.; Filonov, V.S.: Freisetzung von Ne-23 aus Natrium in die Gasräume des BR-5 Reaktors (russ.), Atomnaja Energija 26 (1969), Nr. 5, S. 463
- [118] Firma Interatom: Persönliche Mitteilung (1969)
- [119] Peppler, W.; Schultheiss, G.F.: Liquid Metal Boiling Research, KFK 874 (Okt. 1968)
- [120] Eck, B.: Technische Strömungslehre, Berlin, Heidelberg, New York 1966, S. 203-207
- [121] Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956, S. 84
- [122] Karsten, G.: Das Betriebsverhalten eines Brennelementstabes, in: KFK 700 (Dez. 1967), V
- [123] Weber, J.W.: Fission Gas Yield in Uranium Metal, Journal of Nuclear Materials 10 (1963), Nr. 1, S. 67-69
- [124] Burris, L.; Dillon, I.G.: Estimation of Fission Product Spectra in Discharged Fuel from Fast Reactors, ANL-5742 (Dez. 1963)
- [125] Anderson, C.A.: Fission Product Yields from Fast (≈ 1 MeV) Neutron Fission of Pu-239, LA-3383 (1965)
- [126] Weeks, J.R.: Estimation of Impurity Levels in LMFBR from Solubility Data, and Comparison with Impurity Behavior in Loops, in: ANL-7520 (1968), Pt. I, S. 21-23

[127] Cafasso, F.A.: Determination of the Solubility of Helium in Sodium, in: ANL-7581, S. 110-111, ANL-7618 (Okt. 1969), S. 21-22