

KfK 3968

September 1985

Untersuchungen zum chemischen Verhalten des Methyljodides bei schweren Störfällen in Druckwasserreaktoren

R. Borkowski
Institut für Radiochemie
Projekt Nukleare Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Zentralbibliothek

30. OKT. 1985

Kernforschungszentrum Karlsruhe

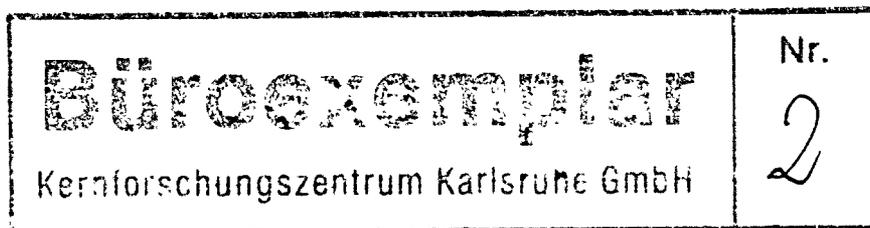
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Nukleare Sicherheit

KfK 3968

UNTERSUCHUNGEN ZUM CHEMISCHEN VERHALTEN DES METHYLJODIDES BEI SCHWEREN
STÖRFÄLLEN IN DRUCKWASSERREAKTOREN

R. B o r k o w s k i



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation vom 11.7.1985

KURZFASSUNG: UNTERSUCHUNGEN ZUM CHEMISCHEN VERHALTEN DES METHYLJODIDES
BEI SCHWEREN STÖRFÄLLEN IN DRUCKWASSERREAKTOREN

Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit des Methyljodides in wässrigen Borsäurelösungen bei Temperaturen bis zu 423 K und unter chemischen Bedingungen gemessen, wie sie während eines Kernschmelzunfalles im Kühlmittelsumpf erwartet werden. Die Zersetzung geschah nur aufgrund von Hydrolyse, deren Geschwindigkeit bei hohen Temperaturen um den erwarteten Betrag zunahm. Die Kühlmittelzusätze hatten keinen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Die Auswertung bestehender Kenntnisse läßt erwarten, daß die Auswirkungen von unfallbedingten Verunreinigungen des Kühlmittels ebenfalls zu vernachlässigen sind. Eine mögliche Ausnahme könnte die Beschleunigung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch partikelförmiges und aufgelöstes Silber sein.

Die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit in Gegenwart einer Gasphase über der wässrigen Lösung ergab den Verteilungskoeffizienten des Methyljodides zwischen der Lösung und der Gasphase von 333 K bis 393 K und untere Grenzwerte dafür bis zu 423 K. Die Meßdaten und die Bewertungen der vorhandenen Kenntnisse erlauben eine Beschreibung des Verteilungskoeffizienten a durch $\ln a = -6,97 + 2641/T$ innerhalb des für Reaktorunfälle wichtigen Temperaturbereiches. Der Verteilungskoeffizient hängt nicht von der Methyljodidkonzentration und bis zu 790 kPa auch nicht vom Druck ab.

Die Beständigkeit von Methyljodid gegenüber Zersetzung in der Gasphase durch Wasserdampf und Sauerstoff wurde bei 423 K untersucht und nur eine langsame Zersetzung im Bereich von $10^{-7}/s$ beobachtet, die durch Reaktion mit Stahloberflächen erklärt wird. In der Gasphase findet bei dieser Temperatur weder Oxidation noch Hydrolyse statt. Die Beständigkeit gegenüber Oxidation ist kinetisch bedingt. Die Hydrolyse ist aus thermodynamischen Gründen nicht möglich. Vielmehr erfolgt ein rascher und vollständiger Aufbau von Methyljodid aus Jodwasserstoff und Methanol. Dies geschieht über eine Reaktion zweiter Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $1,25 \times 10^{-5}/kPa \cdot s$ und parallel über eine solche von dritter Ordnung unter Beteiligung von Wasserdampf mit einer Geschwindigkeitskonstante von $2,0 \times 10^{-6}/kPa^2 \cdot s$.

ABSTRACT INVESTIGATIONS RELATED TO THE CHEMICAL BEHAVIOUR
OF METHYL IODIDE AT SEVERE PWR-ACCIDENTS

The decomposition velocity of methyl iodide in aqueous solutions of boric acid has been measured at temperatures up to 423 K and at chemical conditions which are expected to exist in the sumpwater pool during a severe reactor accident. The decomposition was due only to hydrolysis which increased by the expected amount at high temperature. No influence of the cooling water additives was observed. Treatment of the available kinetic data indicated that the influence of polluting material expectedly present in the sump is likely to be negligible too. A possible exception may be the enhancement of the decomposition rate by particulate and dissolved silver.

Measurement of the hydrolysis velocity in the presence of a vapour phase above the aqueous solution yielded the partition coefficient of methyl iodide between aqueous solution and gas phase from 333 K to 393 K and lower limit values of it up to 423 K. These data and the evaluation of existing work resulted in the description of the partition coefficient a by $\ln a = -6,97 + 2641/T$ within the temperature range important for reactor accidents. The partition coefficient is independent of the methyl iodide concentration and pressure up to 790 kPa.

The resistance of methyl iodide to gas phase decomposition by steam and oxygen at 423 K was investigated and only slow decomposition in the order of $10^{-7}/s$ observed which is explained by reaction with steel surfaces. Neither gas phase oxidation nor hydrolysis occur at this temperature. The resistance to oxidation is of kinetic nature. Gas phase hydrolysis is not possible due to thermodynamics. This was confirmed by the observed gas phase formation of methyl iodide from hydrogen iodide and methanol at 423 K. The kinetics of this reaction are best explained by two parallel reactions, one of second order with a kinetic constant of $1.25 \times 10^{-5}/kPa \text{ s}$, and one of third order under action of steam with a constant of $2 \times 10^{-6}/kPa^2 \text{ s}$.

UNTERSUCHUNGEN ZUM CHEMISCHEN VERHALTEN DES METHYLJODIDES
BEI SCHWEREN STÖRFÄLLEN IN DRUCKWASSERREAKTOREN

1	Einleitung	Seite	1
2	Zersetzung des Methyljodides in wässrigen Lösungen		4
2.1	Reaktionsbedingungen im Kühlmittelsumpf		4
2.2	Vorhandene Kenntnisse		5
2.3	Grundlagen der Zersetzungsexperimente		8
2.4	Experimenteller Teil 1		10
2.4.1	Zersetzungsversuche in einem Glasreaktor unter Messung der entstandenen Jodidionen mit einer selektiven Elektrode		10
2.4.2	Zersetzungsversuche in einem Stahlreaktor unter chromatographischer Bestimmung des Methyljodides		15
2.5	Ergebnisse der Zersetzungsexperimente		22
2.5.1	Zersetzungsgeschwindigkeit bei pH 5,3 - pH 9,3		23
2.5.2	Zersetzungsgeschwindigkeit bei verschiedener Borsäurekonzentration		25
2.5.3	Zersetzungsgeschwindigkeit bei verschiedener Ionenstärke		25
2.5.4	Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit (313 - 343 K)		28
2.5.5	Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit (378 - 423 K)		30
2.6	Diskussion der Ergebnisse		32
2.6.1	Einfluß der Kühlmittel-Hauptkomponenten auf die Zersetzung		32
2.6.2	Einfluß weiterer Inhaltstoffe des Kühlmittelsumpfes		35

3	Verteilung des Methyljodides zwischen seiner wässrigen Lösung und der Gasphase	Seite 40
3.1	Vorhandene Kenntnisse	40
3.2	Grundlagen der Experimente	43
3.3	Experimenteller Teil 2	48
3.4	Messungen des Verteilungskoeffizienten	53
3.4.1	Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten im Bereich 333 - 393 K (Versuchsverfahren 1)	53
3.4.2	Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten im Bereich 408 - 423 K (Versuchsverfahren 2)	56
3.5	Diskussion der Ergebnisse	58
4	Ergänzende Untersuchung der Stabilität des Methyljodides in der Gasphase	65
4.1	Experimenteller Teil 3	66
4.2	Ergebnisse der Gasversuche	71
4.2.1	Verhalten des Methyljodides in wasserdampf- und sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei 423 K	71
4.2.2	Bildung von Methyljodid aus Methanol und Jodwasserstoff	75
4.2.3	Reaktionskinetische Berechnungen	77
4.3	Diskussion der Ergebnisse	88
4.3.1	Beständigkeit des Methyljodides in einer oxidierenden Atmosphäre	88
4.3.2	Beständigkeit des Methyljodides gegenüber Gasphasenhydrolyse	91
4.3.3	Kinetik der Bildung von Methyljodid	92
5	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	96
6	Quellenangaben	98

1 EINLEITUNG

In der vorliegenden Arbeit wird über experimentelle Untersuchungen der Zersetzung von Methyljodid in wässrigen Lösungen, über sein Verteilungsverhalten zwischen solchen und der überstehenden Gasphase und über die Stabilität in der letzteren berichtet. Diese Beiträge zur Aufklärung des chemischen Verhaltens von Methyljodid sind vor allem im Hinblick auf Ihre Bedeutung für die Beurteilung der Folgen von Kernschmelzunfällen wassergekühlter Kernreaktoren entstanden. Dieser Gesichtspunkt bestimmte auch die Auswahl der experimentellen Bedingungen.

Bei Kernschmelzunfällen wird der Reaktorkern und der Reaktordruckbehälter wegen des Verlustes des Primärkühlmittels durch die Spaltprodukt-Nachwärme zerstört. Die dabei freigesetzten Spaltprodukte können vom Sicherheitsbehälter einige Tage eingeschlossen werden. Der Sicherheitsbehälter ist eine kugelförmige Stahlhülle von $70\,000\text{ m}^3$ Volumen, die die zentralen Anlagenteile umschließt. Während des Unfalls sammelt sich in ihm auch das entwichene Kühlmittel und bildet den sogenannten Kühlmittelsumpf von $500 - 2\,000\text{ m}^3$. Temperatur und Druck im Inneren des Sicherheitsbehälters steigen vor allem durch Verdampfung von Kühlmittel durch die Kernschmelze im Laufe von 5 Tagen auf etwa 440 K und 900 kPa an. Dann verliert der Sicherheitsbehälter seine Dichtigkeit. Bis zu diesem Zeitpunkt unterliegen die zunächst gasgetragenen Spaltprodukte zu einem großen Teil Ablagerungsprozessen, die ihr Entweichen aus dem Reaktorgebäude über die Gasphase verhindern. (1, 2)

In diesem Zusammenhang gehört das Jod zu den wichtigsten Spaltprodukten. Nach einigen Tagen tragen nur noch die Isotope I-131 und I-132 wesentlich zu seiner Radioaktivität bei, während der weitaus überwiegende Teil inaktives I-127 oder I-129 mit geringer spezifischer Aktivität ist. Die etwa 130 Gramm Jod gelangen wahrscheinlich in der Form von elementarem Jod, Jodwasserstoff und Aerosolen von Metalljodiden in den Sicherheitsbehälter. Das I-132 entsteht weitgehend erst dort durch Zerfall von Te-132. Diese Jodformen sammeln sich durch Sedimentation, chemische Umwandlung und Phasenverteilung nach

einer nicht genau bekannten Zeit weitgehend zu Jodid und Jodat umgewandelt, im Kühlmittelsumpf an. (3-15)

Für die Freisetzung von Spaltprodukten aus dem Reaktorgebäude kommt nur die Gasphase in Betracht. Daher ist die Bildung von flüchtigen Jodverbindungen, die nicht dazu neigen sich im Kühlmittelsumpf anzusammeln, von besonderem Interesse. Solche wurden als 'organisches Jod' bei Großversuchen zum Spaltproduktverhalten sowie in kerntechnischen Anlagen immer wieder in geringen Mengen festgestellt. Meist bestand der größte Teil davon aus Methyljodid, soweit dies detailliert untersucht wurde (16-21).

Die Bildung von Methyljodid unter den Bedingungen von Kernschmelzunfällen kann durch strahleninduzierte Radikalreaktionen in der Gasphase und an Oberflächen zwischen organischen Stoffen und Jodspezies erfolgen. Die Strahlung trägt allerdings auch zu seiner Zersetzung bei, so daß sich ein Gleichgewicht einstellt. (22-31)

Über thermisch aktivierte Aufbaureaktionen ist wenig bekannt. Sie müssen jedoch ebenfalls erwogen werden, da auch in schwachen Strahlenfeldern oder in deren Abwesenheit Methyljodid entsteht. Dabei kommen vor allem Oberflächenreaktionen in Betracht. (21, 32, 33)

Über die thermisch aktivierte chemische Zersetzung in der Gasphase ist ebenfalls wenig bekannt. Die hier vorliegenden Temperaturen schließen die Pyrolyse als wesentlichen Abbaumechanismus aus. (34 - 36)

Während die Vorgänge in der Gasphase und an Oberflächen als Quelle des Methyljodides betrachtet werden, gilt der Kühlmittelsumpf als wichtige Senke. Die strahleninduzierte Zersetzung in wässriger Lösung nimmt in ihrer Effektivität bei geringen Methyljodid-Konzentrationen ab (28). Die thermisch aktivierte Hydrolyse ist jedoch als sicherer Abbauweg zu betrachten. Die Bedingungen, unter denen die Kenntnisse darüber ermittelt wurden, unterscheiden sich jedoch deutlich von denen, die voraussichtlich in einem Kühlmittelsumpf vorliegen.

Diese Arbeit beschäftigt sich in ihrem ersten Teil mit der Frage, ob die Hydrolyse des Methyljodides durch die anderen Bedingungen beein-

flußt wird, und wie ihre Bedeutung gegenüber anderen Zersetzungsvorgängen einzuordnen ist.

Die Wirksamkeit der Abbauvorgänge im Kühlmittelsumpf für die Bilanz des gesamten Methyljodides im Sicherheitsbehälter wird entscheidend durch sein Verteilungsverhalten zwischen den Phasen beeinflusst. Die flüssige Phase stellt nur etwa ein Prozent des verfügbaren Volumens dar. Die vorliegenden Messungen des Verteilungskoeffizienten zeigen beträchtliche Widersprüche, so daß eine Anwendung der bestehenden Kenntnisse auf Reaktorunfälle kaum sinnvoll möglich ist. Daher wurden eigene Messungen des Verteilungskoeffizienten vorgenommen und die bisher vorliegenden Meßergebnisse bewertet. Darüber wird im zweiten Teil dieser Arbeit berichtet.

Das dabei gewählte Meßverfahren machte es notwendig, die Beständigkeit des Methyljodides in der Gasphase unter den Versuchsbedingungen ergänzend zu ermitteln. Die Versuchsbedingungen ähneln denen, die in der Sicherheitsbehälter-Atmosphäre bei einem Kernschmelzunfall vorliegen. Da über das Verhalten des Methyljodides in dieser Umgebung nur wenige Kenntnisse bestehen, sind derartige Untersuchungen auch in dieser Hinsicht von Interesse. Die hier vorgenommenen Messungen und Berechnungen sind im dritten Teil zusammengestellt.

2 ZERSETZUNG DES METHYLJODIDES IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

2.1 Reaktionsbedingungen im Kühlmittelsumpf

Der Kühlmittelsumpf, in dem die Zersetzung des Methyljodides stattfinden kann, ist im wesentlichen eine wässrige Borsäurelösung. Die Borsäure wird dem Kühlmittel des Primärkreislaufes eines Druckwasserreaktors zur langfristigen Regelung der nuklearen Reaktivität zugesetzt. Dabei kommen Konzentrationen bis zu 0,25 M zur Anwendung. Aus Gründen des Korrosionsschutzes werden außerdem geringe Mengen an Lithiumhydroxid zugefügt. Der Basengehalt liegt üblicherweise bei 10^{-4} M. Für weitere Inhaltstoffe sind durch Spezifikationen niedrige Obergrenzen festgelegt, so für Chlorid z.B. 6×10^{-6} M. Der pH-Wert solcher Kühlmittel liegt bei Temperaturen bis 430 K zwischen 4,5 und 9. (37 - 39)

Zu diesem Kühlmittel gelangen unter den Bedingungen von Kernschmelzunfällen, die aus dem Reaktorkern als Aerosole freigesetzten Stoffe. Diese bestehen vorwiegend aus metallischen und oxidischen Strukturmaterialien des Reaktorkernes: Silber, Indium, Cadmium (aus den Regelstäben), Eisen, Stahlveredler, Zirkoniumdioxid, Zinn und Uranoxiden (aus den Brennelementen). Dazu kommen Bestandteile von Beton: Aluminium-, Calcium- und Siliziumoxide. Die Spaltprodukte tragen nur wenig zur erwarteten Gesamtmasse der Aerosole von etwa 3,5 Mg bei. Davon sind vor allem 180 kg Cäsium und 18 kg Jod zu nennen. (2, 40)

Wird angenommen, daß sich das gesamte verfügbare Jod und Cäsium im Kühlmittelsumpf ansammelt und löst, so errechnet sich eine Cäsiumkonzentration um 10^{-3} M und eine Jodkonzentration um 10^{-4} M.

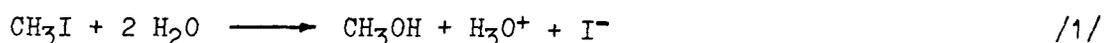
Nach einigen Stunden des hypothetischen Unfallverlaufes gerät der Kühlmittelsumpf in Kontakt mit der Kernschmelze, die sich langsam unter Zersetzung des Betons in das Fundament des Reaktorgebäudes hinarbeitet. Die obere Schicht der Kernschmelze besteht aus geschmolzenen Oxiden, die aus dem Reaktorkern und dem Betonfundament stammen, das heißt, Uranoxid, Calcium-, Aluminium- und Siliziumoxide. Diese glasähnliche Schmelze erstarrt voraussichtlich spätestens bei der Abkühlung durch den Kühlmittelsumpf an der Oberfläche, so daß nur ein

geringer Eintrag von Feststoffen daraus in die Kühlflüssigkeit zu erwarten ist. Bei der thermischen Zersetzung des Betons entstehen aber auch Gase, die durch den Kühlmittelsumpf in die Gebäudeatmosphäre strömen: Wasserdampf, Wasserstoff und Kohlenoxide. Die letzteren bestehen voraussichtlich zum größten Teil aus Kohlendioxid. (2, 41)

Die Gebäudeatmosphäre enthält kurz nach der Zerstörung des Reaktorkernes etwa 44 % Stickstoff, 11 % Sauerstoff, 14 % Wasserstoff und 31 % Wasserdampf. Durch die ständige Erzeugung von Wasserdampf und Wasserstoff verändert sich die Gebäudeatmosphäre bei steigendem Gesamtdruck stetig in ihrer Zusammensetzung. Kurz vor dem Versagen des Sicherheitsbehälters besteht sie aus 80 % Wasserdampf, 9 % Stickstoff, 2,5 % Sauerstoff und 8 % Wasserstoff. Der Anteil an Kohlenoxiden ist gering. Der Sauerstoffanteil kann bei Reaktion mit dem überschüssigen Wasserstoff auch entsprechend dem Reaktionsumsatz geringer sein. (42)

2.2 Vorhandene Kenntnisse

Methyljodid setzt sich in wässriger Lösung mit dem Lösungsmittel nach der Reaktionsgleichung /1/ praktisch



irreversibel und nach erster Reaktionsordnung um. Die Geschwindigkeitskonstante wurde im Temperaturbereich von 309 bis 373 K bestimmt (43). Bei diesen Experimenten ergab sich eine mit zunehmender Temperatur leicht fallende Aktivierungsenergie der Reaktion. Spätere genauere Messungen des gleichen Autors (44) im Temperaturbereich von 303 bis 363 K zeigten jedoch, daß dieses Resultat wesentlich durch die Anwesenheit einer Gasphase bei den Messungen mitbestimmt war. Die genauesten Bestimmungen der Hydrolysegeschwindigkeit wurden mittels der Messung der Leitfähigkeit der Reaktionslösung aufgrund der entstandenen Ionen gemacht (45). Dabei lag die Reaktionstemperatur zwischen 323 und 373 K. Die Schwankungen der experimentell erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten lagen bei einem Promille. Für die

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante wird Gleichung /2/ angegeben.

$$\log k = 93,14585 - 9661,274/T - 27,42937 \log T \quad /2/$$

Dieser Ausdruck impliziert eine temperaturabhängige Aktivierungsenergie im Bereich von 100 kJ/mol. Allerdings ist die Änderung nur gering. Weitere einzelne Meßwerte für die Hydrolysegeschwindigkeit werden von mehreren Autoren berichtet (46 - 49).

Die verfügbaren Meßwerte sind in Abbildung 1 zusammengestellt. Dieser ist zu entnehmen, daß die Hydrolysegeschwindigkeit zwischen der Raumtemperatur und 373 K als gut bekannt gelten kann. Die Abweichung zwischen den Meßwerten der verschiedenen Experimentatoren sind in der Regel im Bereich weniger Prozente. Die Beschreibung der Reaktion mit einer konstanten Aktivierungsenergie ist für Zwecke mit geringeren Genauigkeitsanforderungen eine gute Näherung, wie die aus den Meßwerten von (45) bestimmte Regressionsgerade zeigt. Aus den zusammengestellten Angaben über die Hydrolysegeschwindigkeit kann die Erwartung abgeleitet werden, daß die Reaktion bei Temperaturen, die für Reaktorunfälle von Bedeutung sind, recht schnell verlaufen wird. Mit der Gleichung /2/ ergibt sich für 420 K eine Zersetzungsgeschwindigkeit von 1 %/s. Messungen liegen in diesem Temperaturbereich aber nicht vor.

Die Diskussion um den Reaktionsmechanismus der Hydrolyse fiel in eine Zeit, in der die modernen Vorstellungen von organischen Reaktionsmechanismen gerade entwickelt wurden. Sie ging von den Beobachtungen aus, daß die Aktivierungsenergie für die Hydrolyse der drei schwereren Methylhalogenide nicht mit der Bindungsstärke der Bindung zwischen dem Halogen und dem Kohlenstoffatom ansteigt, so daß der Bruch dieser Bindung nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein sollte. Andererseits ist auch der Isotopeneffekt bei Verwendung von D₂O an Stelle von H₂O als Medium für die Solvolyse auffallend klein, so daß die Deprotonierung des angreifenden Wassermoleküls nach erfolgtem nukleophilem Angriff auf das Kohlenstoffatom nicht bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit sein kann. Zunächst wurde eine

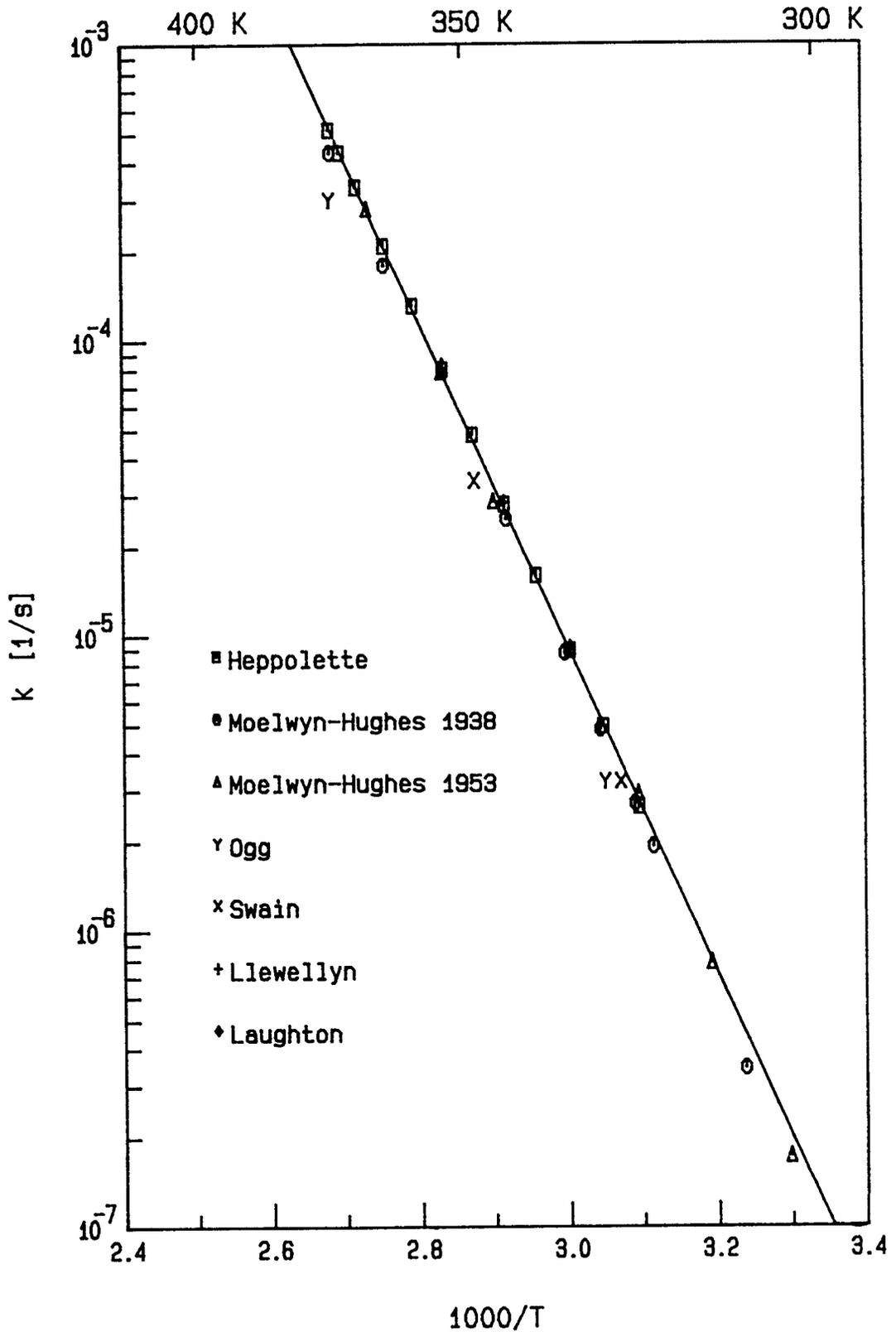


Abbildung 1: Geschwindigkeitskonstante für die Hydrolyse von Methyljodid (43 - 49), die Gerade bezieht sich auf die Meßwerte von Heppolette (45)

quasiionische Zwischenform des Methyljodides vorgeschlagen, auf die der nukleophile Angriff des Wassermoleküls erfolgt. Heute kann der Reaktionsmechanismus als klassische nukleophile Substitution zweiter Ordnung aufgefaßt werden, die in Gegenwart eines Wasserüberschusses als Reaktion pseudo-erster Ordnung auftritt (45, 50, 51):



Die Hydrolysereaktion soll durch eine große Ionenstärke gefördert werden. Bei Temperaturen zwischen 293 und 333 K und bei Elektrolyt-Konzentrationen von 1 bis 2 M wurde eine Verdoppelung der Geschwindigkeit der Solvolysereaktion festgestellt (52). Eine Zersetzung des Methyljodides in wässrigen Lösungen geschieht jedoch nicht allein durch Solvolyse, sondern ist auch durch Reaktionen mit gelösten Stoffen möglich. So kann die Hydrolyse auch durch Hydroxylionen stattfinden. Hierüber liegen übereinstimmende Messungen bis zu 343 K vor (53 - 56). Weitere nukleophile Substitutionen sind mit vielen anorganischen Anionen bekannt, die möglicherweise in einem Kühlmittelsumpf zugegen sind (52, 53, 57). Auch Wechselwirkungen mit Kationen werden berichtet (58 - 60). Erkenntnisse über eine Reaktion mit Bor-säure oder Borat liegen jedoch nicht vor.

2.3 Grundlagen der Zersetzungsexperimente

Aus der Literatur ist bekannt, daß sich das Methyljodid in wässrigen Lösungen nach Gleichung /1/ in einer Reaktion pseudo-erster Ordnung mit dem Wasser umsetzt. Liegen weitere Reaktionspartner im Überschuß in der Lösung vor, so kann die Zersetzungsgeschwindigkeit des Methyljodides durch Gleichung /4/ beschrieben werden.

$$dc/dt = k_1 \cdot (\text{CH}_3\text{I}) + k_2 \cdot (\text{CH}_3\text{I}) \cdot (\text{X})^n \quad /4/$$

X ist der mögliche Reaktionspartner, der nach zunächst unbekannter Reaktionsordnung n mit dem Methyljodid reagiert. Dabei ist eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Methyljodides vorausgesetzt, was

aufgrund seiner geringen Konzentration in den hier in Frage stehenden Experimenten als wahrscheinlich gelten kann. Die Reaktionskinetik der zusammengesetzten Reaktion kann auch durch die Gleichung /5/ zusammengefaßt werden.

$$dc/dt = (\text{CH}_3\text{I}) \cdot (k_1 + k_2(X)^n) \quad /5/$$

Unter den getroffenen Annahmen verändert sich also der Charakter einer Reaktion pseudo-erster Ordnung, die in reinem Wasser beobachtet wird, nicht, wenn ein weiterer Reaktionspartner zugegen ist:

$$dc/dt = (\text{CH}_3\text{I}) \cdot k \quad /6/$$

Die anfängliche Methyljodid-Konzentration $(\text{CH}_3\text{I})_0$ nimmt demgemäß nach Gleichung /7/ ab.

$$(\text{CH}_3\text{I}) = (\text{CH}_3\text{I})_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad /7/$$

Wird die Methyljodidkonzentration nach verschiedenen Reaktionszeiten t ermittelt, so kann die empirische Geschwindigkeitskonstante k nach Gleichung /8/ oder /9/ aus der Zeitabhängigkeit von $k \cdot t$ ermittelt werden:

$$\ln(\text{CH}_3\text{I}) = \ln(\text{CH}_3\text{I})_0 - k \cdot t \quad /8/$$

$$-k \cdot t = \ln((\text{CH}_3\text{I}) / (\text{CH}_3\text{I})_0). \quad /9/$$

Läßt sich die Methyljodidkonzentration nicht direkt messen, so kann man sie aus der bekannten Anfangskonzentration des Methyljodides und der in der Reaktion entstandenen Jodidkonzentration errechnen:

$$(\text{CH}_3\text{I}) = (\text{CH}_3\text{I})_0 - (\text{I}^-). \quad /10/$$

Dies gestattet eine Verfolgung des Reaktionsverlaufes durch die Messung der Jodidkonzentration. Der Ausdruck /9/ für $k \cdot t$ verändert sich dadurch zu Gleichung /11/.

$$-k \cdot t = \ln \left(\frac{((\text{CH}_3\text{I})_0 - (\text{I}^-))}{(\text{CH}_3\text{I})_0} \right) \quad /11/$$

Bei den hier berichteten Experimenten wurden beide Meßprinzipien verwendet.

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten können nun mit der in reinem Wasser bekannten verglichen werden. Die Geschwindigkeit und Reaktionsordnung einer Parallelreaktion mit X kann durch Veränderung der bekannten Reaktanden-Konzentration experimentell erfaßt werden:

$$k_2 \cdot (X)^n = k - k_1 \quad /12/$$

$$\ln (dc/dt) \sim n \cdot \ln(X). \quad /13/$$

Verschiedene Reaktionen können durch ihre unterschiedliche Aktivierungsenergie und ihren Frequenzfaktor unterschieden werden.

2.4 Experimenteller Teil 1

Nach den oben dargelegten Grundsätzen wurden Zersetzungsexperimente mit stark verdünnten Lösungen von Methyljodid in wässrigen Lösungen von Borsäure und anderen Stoffen vorgenommen. Dabei gelangten zwei verschiedene Apparaturen zur Anwendung. Experimente bei mäßig hohen Temperaturen, typischerweise 333 K, wurden in einer normalen Glasapparatur ausgeführt, während für Zersetzungsexperimente bei Temperaturen um 400 K eine druckbeständige Stahlapparatur verwendet wurde. Auch die analytischen Verfahren waren dabei verschieden. Im folgenden sind die experimentellen Einzelheiten getrennt wiedergegeben.

2.4.1 Zersetzungsversuche in einem Glasreaktor unter Messung der entstandenen Jodidionen mit einer selektiven Elektrode

Die Zersetzungsexperimente in wässrigen Lösungen wurden bei Temperaturen bis zu 343 K in einem Glaskolben vorgenommen. Das Fortschreiten

der Reaktion wurde dabei durch die Messung der entstandenen Jodidionen mittels einer jodidselektiven Elektrode verfolgt.

Die Bestimmung der Jodidkonzentration mittels einer jodidselektiven Elektrode beruht auf der Messung des Grenzsichtpotentials der Silberkationen an der Oberfläche eines Kristalles eines schwerlöslichen Silbersalzes in der zu untersuchenden Lösung. Da die Silberaktivität in der Lösung durch das Löslichkeitsprodukt von Silberjodid in einem Zusammenhang mit der Jodidaktivität steht, kann die letztere indirekt bestimmt werden. Die jodidselektive Elektrode arbeitet also als Elektrode zweiter Art. Die Messung kann durch Stoffe in der zu untersuchenden Lösung gestört werden, die die Aktivität der Silberionen - etwa durch Fällung oder Reduktion - zusätzlich beeinflussen. Das Austauschgleichgewicht der Silberionen zwischen Lösung und Kristall ist weiterhin temperaturabhängig. (61 - 63)

Für die Jodid-Messung wurde eine Elektrode vom Typ 94-53 der Firma Orion verwendet, die einen scheibenförmigen Präßling aus Silberjodid und -sulfid in einem Epoxidharzrohr enthält. Die der Lösung ausgesetzte Fläche des Kristalles betrug 50 mm^2 . Die Zeitkonstante dieser Elektrode für die Einstellung des Meßwertes nach einer sprunghaften Konzentrationsänderung liegt bei niedrigen Jodidkonzentrationen bei 10 Sekunden. Die Referenzelektrode war eine Silber/Silberchlorid-Elektrode vom Typ Orion 90-01 mit einem Schliffdiaphragma, das mit einer silbergesättigten Fülllösung von Natrium-, Kalium-, Nitrat- und Chloridionen arbeitet. Damit wird nach Firmenangaben die Charakteristik einer Kalomel-Elektrode erreicht. Die Messung und Anzeige der Potentialdifferenz erfolgte mit einem Millivoltmeter der Firma Orion vom Typ 701A, das 3 volle Stellen digital anzeigt. Die Eichung der Elektrodenkette wurde unter Thermostatierung und mit Eichlösungen, die unter Thermostatierung auf der Basis der jeweils verwendeten Reaktionslösung zubereitet worden waren, durchgeführt. Zur Eichung wurde Kaliumjodid verwendet, aus dem zwei Stammlösungen hergestellt wurden, die durch Verdünnung 5 oder 6 Eichlösungen im interessierenden Meßbereich ergaben.

Mit demselben Millivoltmeter wurden unter Verwendung einer pH-Meßkette (Glaselektrode) der Firma Schott vom Typ N 65 auch die pH-Messungen vorgenommen. Die Eichung erfolgte bei der vorgesehenen Meßtemperatur unter Verwendung von Phosphat- und Borat-Pufferlösungen (etwa pH 6,8 und pH 9) sowie bei Raumtemperatur mit weiteren Pufferlösungen der Firma Merck von pH 4,66 und pH 10,0. Die Anzeige war auf 0,01 pH genau. Erfahrungsgemäß war die Reproduzierbarkeit jedoch nach einer Stunde Wartezeit wegen Elektrodendrift nicht mehr besser als 0,2 pH. Die pH-Einstellung von Reaktionslösungen erfolgte bei der vorgesehenen Reaktionstemperatur.

Die Jodidelektrode und die getrennte Referenzelektrode wurden durch dichtende Schraubverschlüsse in das Innere des Reaktionskolbens geführt. Ein weiterer Kolbenhals war mit einem Schliffthermometer bestückt. Der vierte Hals trug einen aufgeschraubten Verschuß; in den ein Gaschromatographie-Septum eingebaut war, das die Injektion von Methyljodid mittels einer Spritze gestattete. Das Reaktionsvolumen wurde mit einem Magnetrührer durchmischt. Der Reaktionskolben wurde bis zur Unterkante der Halsverschlüsse in ein Temperaturbad eingesetzt, das mittels eines Kontaktthermometer-Reglers auf gleichbleibender Temperatur gehalten wurde. Die Apparatur ist in Abbildung 2 schematisch wiedergegeben.

Das Temperaturbad führte zu einer Temperaturkonstanz im Inneren des Reaktors von 0,1 K, was in etwa der Ablesegenauigkeit der verwendeten Thermometer entspricht, die die erreichbare Meßgenauigkeit bestimmt.

Zur Injektion des Methyljodides in den Reaktor wurden 10 und 5 mm³ Dosierspritzen der Firma Hamilton für gaschromatographische Zwecke verwendet, die eine Ablesung auf 0,1 mm³ gestatteten. In der Regel wurden 3 mm³ Methyljodid eingespritzt, was einer Konzentration im Reaktor von $1,58 \times 10^{-4}$ M entspricht.

Das verwendete Methyljodid wurde von der Firma Roth, Karlsruhe, in präparativer Qualität (99,5 % Reinheit) bezogen. Die erste Lieferung wurde unter Stickstoff destilliert, und die drei geschnittenen Fraktionen mittels UV-Absorptionsspektroskopie auf Reinheit untersucht.

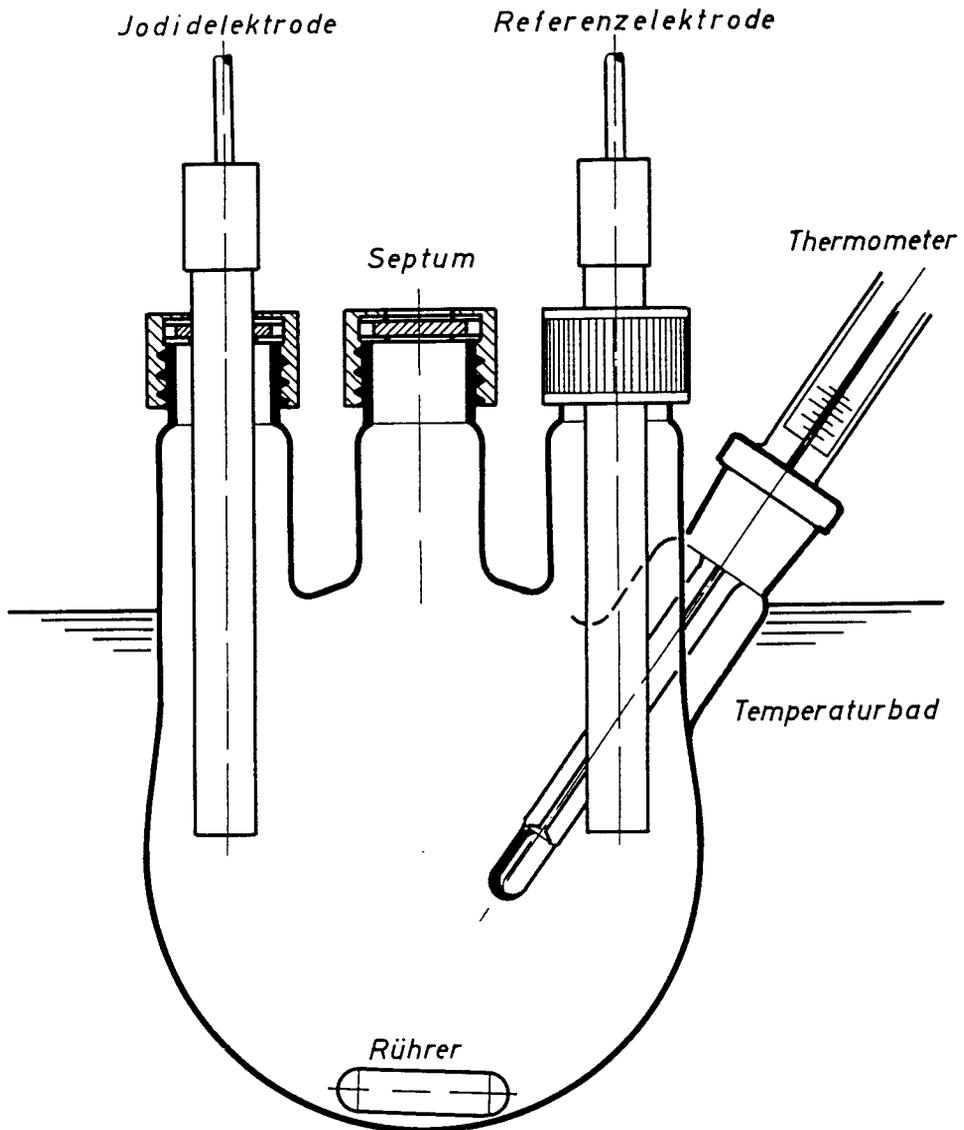


Abbildung 2: Reaktionsgefäß für Zersetzungsversuche
(Volumen: 300 cm³)

Dabei ergaben sich keinerlei Unterschiede zwischen den Fraktionen und fortan wurde das käufliche Methyljodid ohne weitere Behandlung verwendet. Die Aufbewahrung erfolgte unter Lichtabschluß in einer Kühltruhe bei 255 K. Vor Gebrauch wurde die Flasche durch ein Wasserbad auf Raumtemperatur gebracht. Die ansonsten verwendeten Chemikalien waren analytisch reine Produkte der Firma Merck, Darmstadt. Das verwendete Wasser war destilliert oder entsalzt. Die angesetzten Lösungen wurden zum Teil entgast und unter Stickstoff aufbewahrt. Da jedoch kein Einfluß dieser Maßnahme festgestellt werden konnte, wurden in der Regel die luftgesättigten Lösungen eingesetzt. Die vom Elektrodenhersteller gelieferte Elektroden-Fülllösung wurde entgast.

Die Reaktionslösung wurde in den Reaktor eingefüllt und bis zum Ende des Entgasens auf eine 1 - 2 K über der Reaktionstemperatur liegende Temperatur gebracht und dort gehalten. Währenddessen wurde die Eichung der Elektrodenkette vorgenommen. Die Elektroden wurden eingesetzt, das Gasvolumen durch einzelnes Befüllen der Kolbenhälsa vollständig durch die Reaktionslösung verdrängt, der Kolben verschlossen, und die Reaktionstemperatur eingestellt. Bei erreichter Temperaturkonstanz wurde mittels einer Dosierspritze eine abgemessene Menge Methyljodid langsam injiziert, so daß sich die kleinen Methyljodidblasen, die sich sofort bildeten, in der Regel gleich auflösten. Während des Versuches wurden die Anzeige des Millivoltmeters, die zugehörige Zeit und die Temperatur festgehalten. Nach dem Versuch wurde eine zweite Eichung der Elektrodenkette vorgenommen, um ein Maß für die Elektrodendrift zu bekommen. Weiterhin wurde das Volumen des Reaktorinhaltes mit einem Meßzylinder bestimmt und gegebenenfalls eine Probe davon für eine spätere pH-Messung entnommen und in einem Kühlschranks aufbewahrt. Die eigentliche Versuchszeit betrug bei der am häufigsten verwendeten Reaktionstemperatur 333 K 38 Minuten, was einem Umsatz von 2,7 % entspricht. Bei den Versuchen mit variiertem Temperatur wurden die Versuchszeiten so bemessen, daß der Endumsatz zwischen 0,7 % und 3 % lag.

Die während des Versuches gemessenen Potentialdifferenzen wurden mittels der erstellten Eichkurve in Jodidkonzentrationen und mit Gleichung /11/ in kt-Werte umgerechnet, die mittels graphischer Auswer-

tung und Regressionsanalyse einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante k ergaben.

Die Genauigkeit der Eichung und der Methyljodiddosierung lagen bei 3 - 4 %. Die Korrelation der ermittelten kt -Werte mit einem linearen Regressionsausdruck für $kt(t)$ war meistens besser als 99,9 %. Neben den statistischen Ungenauigkeiten zeigte sich jedoch häufiger eine Elektrodendrift während der Versuchsdauer, die diese Schwankungsbreite deutlich überschritt. In Fällen besonders starker Drift wurden Korrekturen vorgenommen, die aus der Verschiebung der beiden Eichkurven abgeleitet wurden. Die Korrektur erfolgte so, daß der erste gemessene Potentialwert auf der vor dem Versuch gemessenen Eichkurve abgelesen wurde und der letzte Meßwert auf der Eichkurve, die nach dem Versuch aufgenommen worden war. Die dazwischenliegenden Meßwerte wurden mit der Verbindungslinie zwischen diesen beiden Punkten in Jodidkonzentrationen umgerechnet. Dieses Verfahren kann in grober Näherung den Zeitgang der Drift erfassen.

Die zufälligen Schwankungen der einzelnen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten um den Mittelwert einer Meßreihe lagen bei 8 %. Auf einen systematischen Meßfehler wird in der Diskussion der Ergebnisse eingegangen.

2.4.2 Zersetzungsversuche in einem Stahlreaktor unter chromatographischer Bestimmung des Methyljodides.

Die Untersuchung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Methyljodides kann durch die direkte Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Methyljodidkonzentration geschehen. Die Geschwindigkeitskonstante wird dabei gemäß Gleichung /8/ oder /9/ aus den Meßwerten errechnet. Das Verfahren erfordert nicht die Kenntnis der Anfangskonzentration.

Das Methyljodid kann in wässriger Lösung durch seine UV-Absorption bestimmt werden (64, 65). Da allerdings auch die entstandenen Jodidionen eine benachbarte starke Absorption zeigen (66), ist es erforderlich, das Zersetzungsprodukt vor der Messung des Methyljodides

abzutrennen. Aufgrund der vollkommenen verschiedenen Affinität der beiden Stoffe gegenüber stofflichen Phasen unterschiedlicher Polarität bot sich ein chromatographisches Verfahren dazu an. Da das Methyljodid eine typische unpolare Substanz ist, erfährt es in einer unpolaren Chromatographiesäule eine bedeutend stärkere Retention als das ionische Jodid und die anderen polaren Inhaltstoffe der in Betracht kommenden Borsäurelösung, in der das Methyljodid zu bestimmen ist.

Für die Analysen fand ein Hochdruck-Flüssigkeitschromatograph mit einer Pumpe Modell Beckman 110A, einem UV-Detektor Biotronik BT 3030 und einem Integrator Shimadzu CR 1 B Verwendung. Die Proben wurden über eine Anschlußleitung direkt auf die Probenahmeschleife des Injektionsventils (Altex vent 210) gefördert. Die gesamte Anlage ist in Abbildung 3 skizziert.

Die Chromatographiesäule war mit sphärischem Trägermaterial der mittleren Korngröße 5 μm gefüllt, das mit chemisch fixierten Kohlenwasserstoffketten mit einer Länge von 18 C-Atomen beschichtet war. Zunächst wurde eine gerade verfügbare halbpräparative Chromatographiesäule von 25 cm Länge und 1 cm Innendurchmesser verwendet (Firma Altex, Füllung: Ultrasphere ODS 5 μm), die bei hohem Durchfluß brauchbare Ergebnisse lieferte, später analytische Säulen der Länge 12,5 cm mit Füllmaterialien zweier verschiedener Hersteller: Shandon ODS Hypersil 5 μm und Macherey & Nagel 5 C 18. Als Laufmittel wurden Mischungen von Methanol und Wasser im Verhältnis 3 : 2 und 1 : 1 eingesetzt, deren Gasgehalt mittels einer Wasserstrahlpumpe verringert wurde. Bei einem Durchfluß von 7 cm^3/Min bei der halbpräparativen Säule und 2 cm^3/Min bei den meist verwendeten analytischen Säulen konnte eine Retentionszeit von etwa 2 Minuten für das Methyljodid erreicht werden. Der Detektor wurde auf eine Wellenlänge von 250 nm eingestellt.

Die chromatographischen Bedingungen waren auf eine möglichst kurze Analysenzeit zugeschnitten - unter Verzicht auf eine quantitative Bestimmung anderer Komponenten der Reaktionslösung als Methyljodid. Eine halbquantitative Bestimmung des entstandenen Jodides war jedoch in vielen Fällen gleichzeitig möglich. In Abbildung /4/ ist ein Chroma-

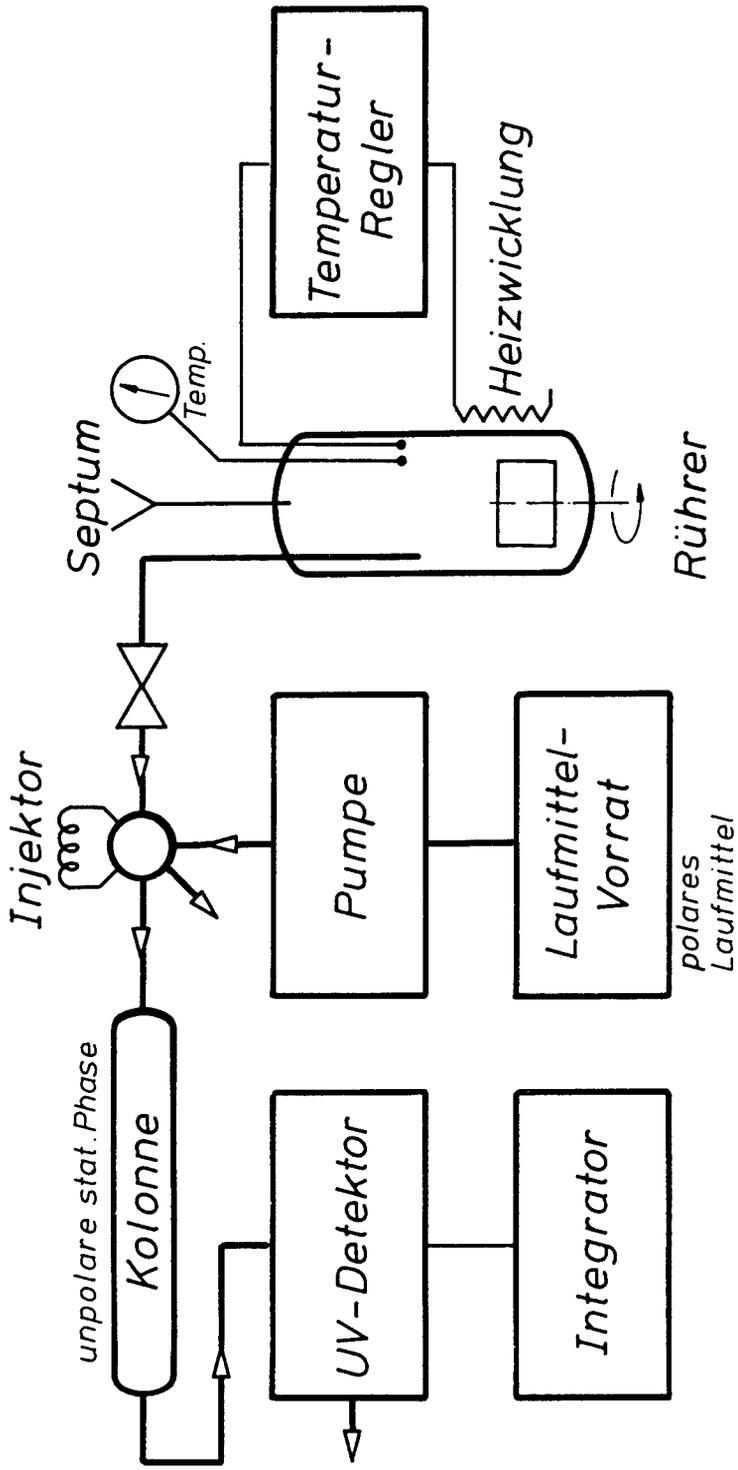


Abbildung 3: Prinzipskizze der Versuchsanordnung für Zersetzungsversuche bei hohen Temperaturen

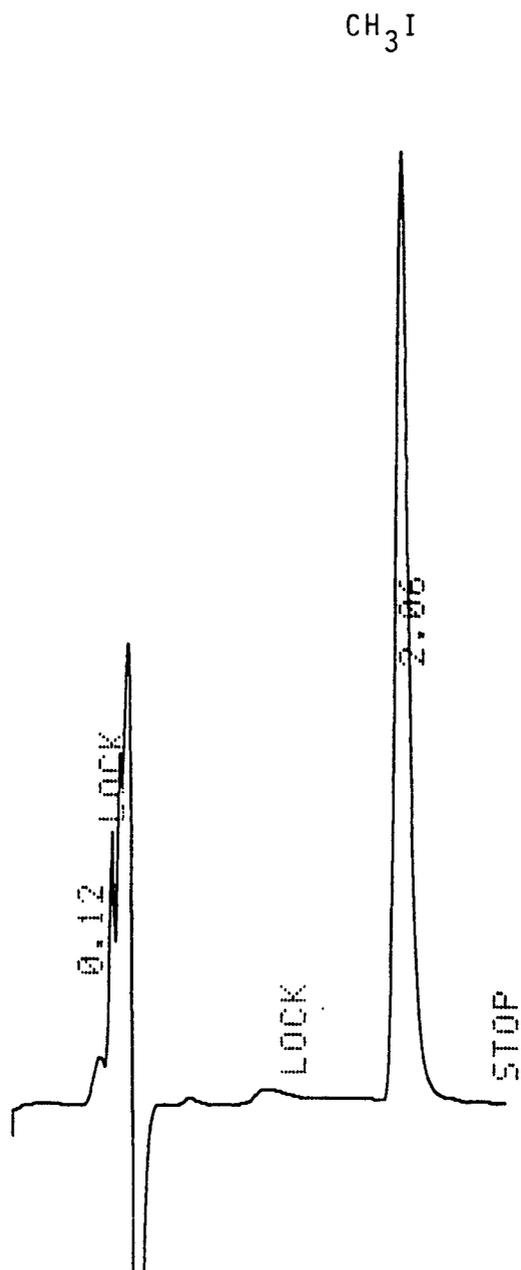


Abbildung 4: Hochdruckflüssigchromatogramm einer Methyljodidhaltigen Borsäurelösung (Laufmittel $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$, Analysensäule: Shandon ODS Hypersil 5 μm , Zeitangaben im Chromatogramm in Minuten)

togramm wiedergegeben. Die Halbwertsbreite des Methyljodid-Peaks betrug etwa 5 Sekunden.

Das Gerät wurde mit Lösungen von Methyljodid in kalten Borsäure/Lithiumhydroxid-Lösungen geeicht, die der später verwendeten Reaktionslösung in der Zusammensetzung entsprach. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen an einer Lösung betrug 3 %. Wie aus Kontrolleichungen hervorging, war eine einmal vorgenommene Eichung über lange Zeit hinweg verwendbar - auch nach einem Wechsel der Analysensäule.

Der Reaktor bestand aus einem zylindrischen Behälter aus austenitischem Stahl 1.4571 mit einem Volumen von 1037 cm^3 (siehe Abb. 5), der mit der geschlossenen Stirnseite auf einem Magnetrührer mit Heizplatte aufgesetzt wurde. Die offene Stirnseite trug einen Flansch, an dem der Deckel befestigt wurde, der alle Anschlüsse und Durchführungen für Meßgeräte trug. Ein Anschluß trug stets ein GC-Septum, das in eine solche Verschlusskappe eingearbeitet worden war. Dieses diente zur Zudosierung des Methyljodides mittels einer Spritze. Weitere Anschlüsse waren mit Thermoelementen zur Messung und Regelung der Temperatur versehen, eines mit einem Überdruckventil und eines mit der Probenahmeleitung. Alle Installationen am Reaktor wurden mit Edelstahlbauteilen durchgeführt.

Der Reaktorinhalt wurde mittels des Magnetrührers und eines Magnetrührstabes von vier Zentimeter Länge bei etwa 20 Umdrehungen/s durchmischt. Die Beheizung erfolgte über die Wand und den Boden des Reaktionsgefäßes durch zwei unabhängige Heizregelkreise, von denen einer nur zum Aufheizen diente, der andere zur Regelung der Endtemperatur. Damit konnte eine sehr günstige Regelungscharakteristik erreicht werden. Die Regelschwankungen der Temperatur lagen unterhalb der Ablesegenauigkeit der verwendeten Temperaturmeßgeräte. Für die Messung und Regelung der Temperatur wurden Nickel/Chromnickel-Thermoelemente verwendet. Die Ablesung der der Temperatur erfolgte mit einem Meßgerät mit Kompensation der Umgebungstemperatur und digitaler Temperaturanzeige vom Typ Metrathern 1200 der Firma BBC. Die Methode erreichte eine Meßgenauigkeit von 0,3 K und eine Ablesegenauigkeit von 0,1 K.

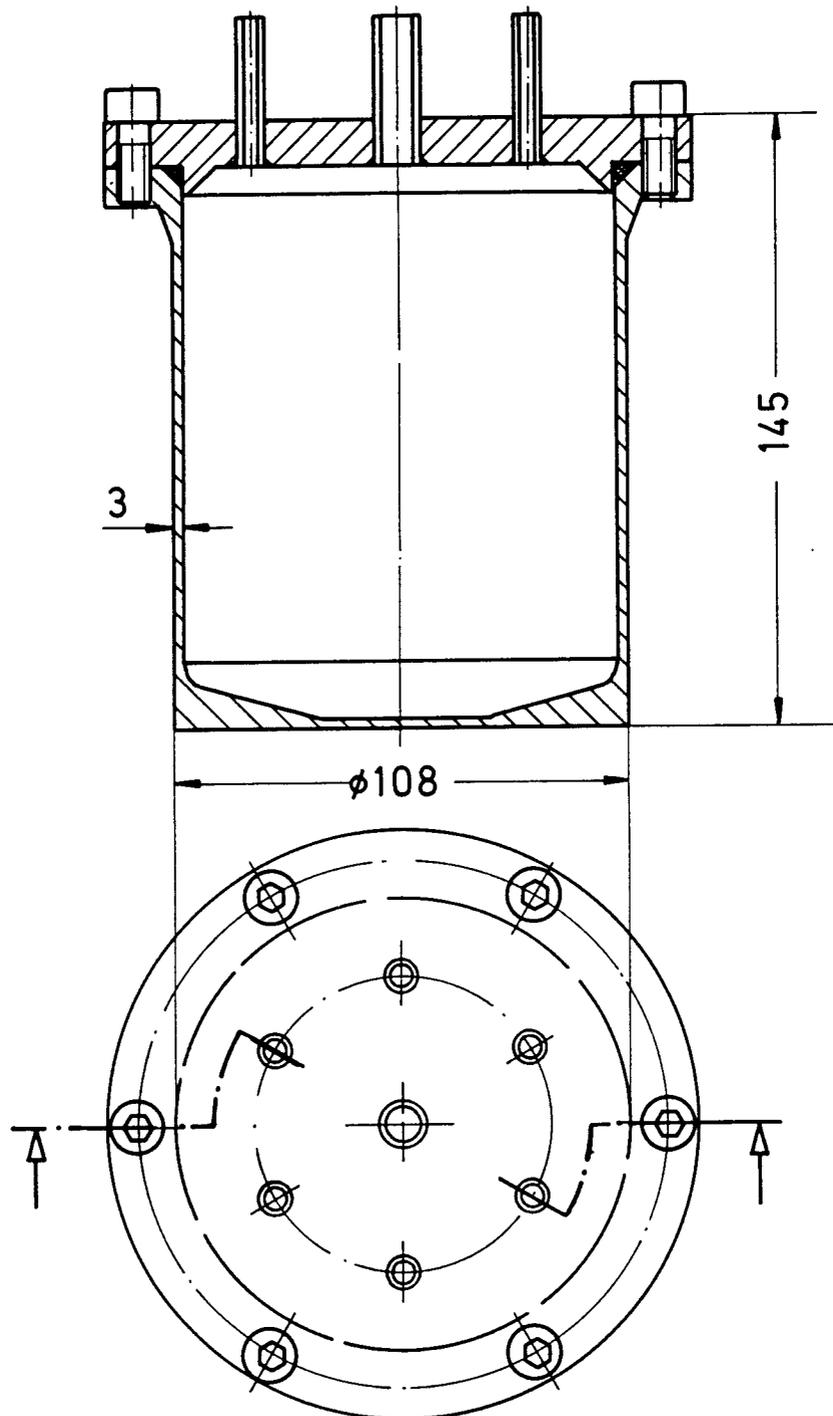


Abbildung 5: Stahlreaktor für Zersetzungsversuche bei hohen Temperaturen und Drücken (Volumen: 1040 cm^3)

Die im Stahlreaktor durchgeführten Hydrolyseversuche fanden in einer Lösung von 0,1 M Borsäure und 0,001 M Lithiumhydroxid statt. Die Borsäurelösungen wurden bei Raumtemperatur zubereitet, wobei die einzelnen Ansätze aus einer konzentrierteren Stammlösung durch Verdünnung hergestellt wurden. Es wurden die gleichen Chemikalien wie bei den früheren Versuchen verwendet. Die zubereitete Lösung wurde vor Versuchsbeginn mit einer Wasserstrahlpumpe grob entgast.

Das Reaktionsmedium wurde vor Versuchsbeginn so in den Reaktor eingefüllt, daß auch die Anschlußrohre mit Flüssigkeit ausgefüllt waren. Das Anschlußrohr mit dem Septum war durch einen Teflon-Drehkörper, bis auf einen dünnen Kanal für die Injektionskanüle ausgefüllt. Bei erreichter Temperaturkonstanz wurde das Methyljodid mittels einer 10 mm³ Gaschromatographie-Spritze durch das Septum injiziert, was zu einer Konzentration von $1,5 \times 10^{-4}$ M führte. Dieser Konzentrationsbereich wurde einerseits durch das Bemühen festgelegt, nicht allzu sehr von den Verhältnissen in einem Kühlmittelsumpf abzuweichen sowie auch durch den hohen Dampfdruck des Methyljodides, andererseits durch die Nachweisempfindlichkeit des Detektors, die bei etwa 10^{-6} M lag, wenn eine Probenschleife von 88 mm³ verwendet wurde.

Nach der Injektion wurde eine kurze Zeit abgewartet, um vollständige Vermischung sicherzustellen, und dann in geeigneten Intervallen durch das Öffnen des Hahnes in der Probenahmeleitung Proben in das Analysengerät eingegeben. Die Probe wurde durch den Überdruck im Reaktor durch die Probenschleife des Injektors hindurch in einen kleinen Meßzylinder gefördert, der die Kontrolle der entnommenen Flüssigkeitsmenge erlaubte. Die Probenahmeleitung und die Probenschleife des Flüssigchromatographen hatten ein Volumen von etwa 450 mm³, so daß Proben von je 1 cm³ entnommen werden mußten, um in der Probenschleife eine für den Reaktorinhalt repräsentative Probe zu speichern. Da der Meßfehler durch Bildung eines Gasraumes im Reaktor nicht zu stark ansteigen sollte, wurden nur 5 bis 10 Proben im Verlaufe eines Versuches entnommen. Bei den Versuchen mit höherer Temperatur wurde es wegen der hohen Hydrolysegeschwindigkeit notwendig, den beschriebenen Versuchsablauf mit jeweils nur einer oder zwei Messungen mehrmals zu durchlaufen, um eine ausreichende Anzahl von Meßwerten für eine Auswertung zu erhalten.

Der Integrator errechnete aus dem Flächeninhalt der gemessenen Methyljodid-Peaks mit Hilfe der vorher ermittelten Eichfaktoren direkt die Konzentration des Methyljodides, deren Logarithmus in Abhängigkeit von der Zeit durch graphische Auswertung und durch Regressionsrechnung zu den gesuchten Geschwindigkeitskonstanten führte (Gleichung /8/). In der Regel war die graphische Auswertung nicht ausreichend reproduzierbar durchzuführen, so daß sie nur zur Kontrolle des Versuchsablaufes diente. Daraus konnte beispielsweise erkannt werden, ob die erste Probe nach einer ausreichenden Wartezeit entnommen worden war oder nicht. Die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten wurden jedoch durch Regressionsrechnung bestimmt und nur verwendet, wenn die Korrelation mit der Regressionsgeraden mindestens 95 % betrug. Die Ergebnisse unterliegen einer zufälligen Streuung aufgrund der Ungenauigkeit der Temperatur- und Konzentrationsmessung sowie der Dosierung des Methyljodides von etwa 8 %, sowie einer systematischen Abweichung zu zu niedrigen Werten aufgrund des durch die Probenahme entstandenen Gasraumes im Reaktor von etwa 1 %.

2.5 Ergebnisse der Zersetzungsexperimente

Um zu überprüfen, ob eine in Betracht zu ziehende Ionenstärke in der Lösung, in der sich das Methyljodid befindet, einen Einfluß auf die Solvolysengeschwindigkeit ausübt und ob das Borsäuresystem $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_4\text{BO}_4^-$ die Zersetzung beeinflusst, wurden Zersetzungsversuche in Gegenwart von verschiedenen gewählten Konzentrationen von Natriumsulfat und Borsäure durchgeführt und auch der pH-Wert der verwendeten Borsäurelösung durch Zugabe von Lithiumhydroxid im Bereich von pH 5,3 - 9,3 verschieden eingestellt. Diese Versuche wurden alle bei einer Temperatur von 333 K durchgeführt. Weiter wurden auch Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit in einer für Reaktorkühlwasser repräsentativen Lösung von Borsäure und Lithiumhydroxid bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Der größte Teil dieser Versuche fand in dem thermostatierten Glaskolben statt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch die Messung der Konzentration der entstandenen Jodidionen mittels einer jodidselektiven Elektrode verfolgt. Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen, die deutlich über dem Sie-

depunkt des Wassers lagen, wurden jedoch im Stahlreaktor durchgeführt.

2.5.1 Zersetzungsgeschwindigkeit bei pH 5,3 bis pH 9,3

Die Zersetzungsversuche in Borsäure/Borat-Lösungen von verschiedenem pH-Wert wurden in einer 0,01 M Borsäure durchgeführt, deren pH-Wert durch Zugabe von Lithiumhydroxid und Perchlorsäure eingestellt wurde. Die Ionenstärke der Lösungen blieb dabei im engen Bereich von 0,004 M bis 0,007 M, während der pH-Wert im Bereich von 5,3 bis 9,3 verändert wurde. Bei einem pH-Wert von 9,3 liegen gleiche Konzentrationen von Borsäure und Borat vor (37). Trotz der für Reaktorkühlwasser eher geringen Borsäurekonzentration kann damit eine Boratkonzentration von 0,005 M erreicht werden, die die bei Reaktorkühlwasser übliche etwas übersteigt und durch die während der Reaktion entstehenden Wasserstoffionen nur unwesentlich verändert werden kann. Die Perchlorsäure wurde wegen der geringen Nukleophilie des Perchlorates gewählt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Abbildung 7 zeigt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Änderung des pH nicht beeinflußt wurde.

Tabelle 6 : Geschwindigkeitskonstanten k für die Zersetzung von Methyljodid in Borsäure/Borat-Lösungen von verschiedenem pH-Wert; $T = 333 \text{ K}$

$k \times 10^5 \text{ s}$	Mittelwert k	pH-Wert
1,11	1,28	9,3
1,25		
1,27		
1,50		

1,23	1,26	7,0
1,25		
1,28		

1,28	1,29	5,3
1,29		

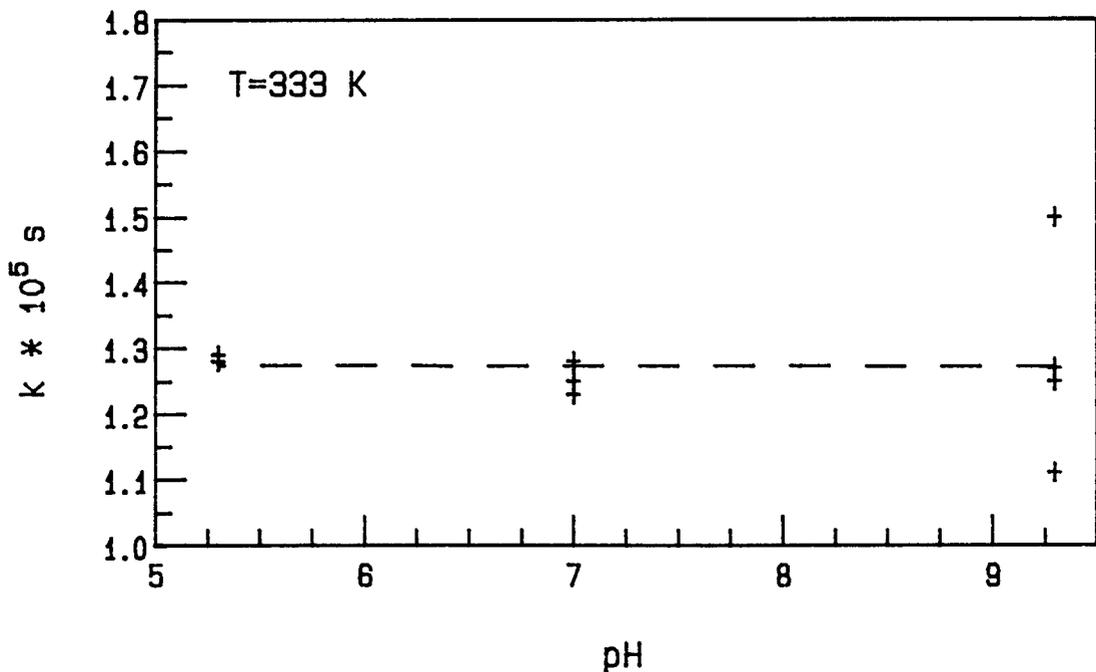


Abbildung 7: Geschwindigkeitskonstanten k für die Zersetzung von Methyljodid in Borsäure/Borat-Lösungen von verschiedenem pH-Wert

2.5.2 Zersetzungsgeschwindigkeit bei verschiedener Borsäurekonzentration

Die Zersetzungsversuche bei variiertem Borsäurekonzentration wurden mit Lösungen von 0,1 M bis 0,01 M durchgeführt, denen zur Stabilisierung der Ionenstärke während der Reaktion vorher 0,005 M Lithiumperchlorat zugesetzt worden war. Dieser Bereich von Borsäurekonzentrationen wird bei Reaktorkühlwasser eventuell noch in beide Richtungen überschritten, ist jedoch als typisch anzusehen. Der pH der Lösungen lag zwischen 5,3 und 5,8. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Aus der Darstellung in Abbildung 9 kann entnommen werden, daß im Rahmen der hier gegebenen experimentellen Genauigkeit kein Einfluß der Borsäurekonzentration festzustellen ist.

2.5.3 Zersetzungsgeschwindigkeit bei verschiedener Ionenstärke

Die Lösungen von verschiedener Ionenstärke wurden aus 0,1 M Borsäure durch Zusatz von Natriumsulfat hergestellt. Die Borsäure selber trägt wegen ihrer geringen Dissoziation ($pK_s = 9,3$ (37)) praktisch nichts zur Ionenstärke bei. Die Natriumsulfat-Konzentration wurde zwischen 0,001 M und 0,1 M verändert, was einer Ionenstärke von 0,003 bis 0,3 M entspricht. Damit ist der in Kühlmittelsümpfen möglicherweise zu erwartende Bereich abgedeckt. Der pH-Wert der Lösungen lag zwischen 5,0 und 5,4. Das Sulfat wurde wegen seiner relativ geringen Nukleophilie gewählt. Trotzdem ist die nukleophile Seitenreaktion mit dem Sulfation von Einfluß auf die Geschwindigkeit des Methyljodidabbaues, kann jedoch durch nachträgliche Korrektur berücksichtigt werden, weil ihre Geschwindigkeit bekannt ist (52). Die Korrektur betrug 0,2 bis 20 % der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten. Die korrigierten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Ein systematischer Zusammenhang der Geschwindigkeitskonstante mit der Ionenstärke konnte nicht gefunden werden (siehe auch Abbildung 11).

Tabelle 8 : Geschwindigkeitskonstanten k für die Zersetzung von Methyljodid in Borsäurelösungen verschiedener Konzentration; $T = 333 \text{ K}$

$k \times 10^6 \text{ s}$	Mittelwert k	$(\text{H}_3\text{BO}_3)/\text{M}$
9,23	10,2	0,1
9,27	11,3	
9,79	11,8	
10,0		

9,38	10,0	0,025
9,42		
11,3		

9,71	9,74	0,01
9,77		

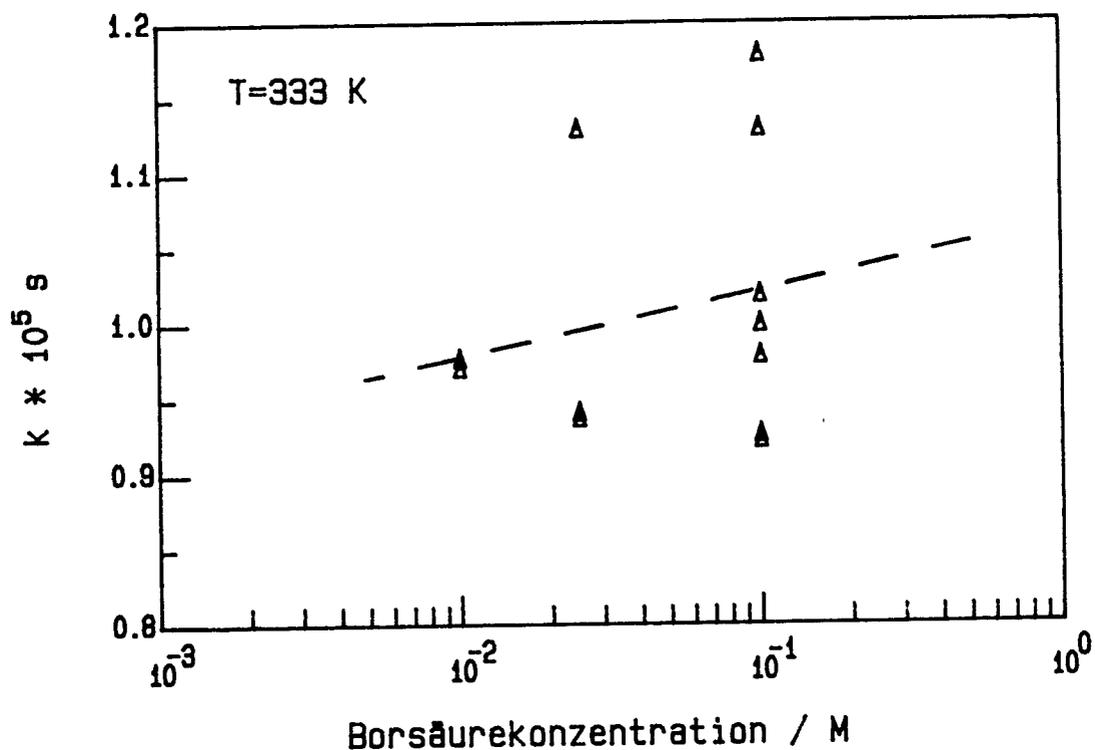


Abbildung 9: Geschwindigkeitskonstanten k für die Zersetzung von Methyljodid in Borsäurelösungen verschiedener Konzentration

Tabelle 10: Geschwindigkeitskonstanten k für die Zersetzung von Methyljodid in Borsäurelösungen von verschiedener Ionenstärke; $T = 333 \text{ K}$

$k \times 10^6 \text{ s}$	Mittelwert k	Ionenstärke/M
9,40	10,4	0,003
9,58		
11,2		
11,3		

8,93	10,2	0,03
10,8		
11,0		

9,70	9,88	0,3
9,70		
10,2		

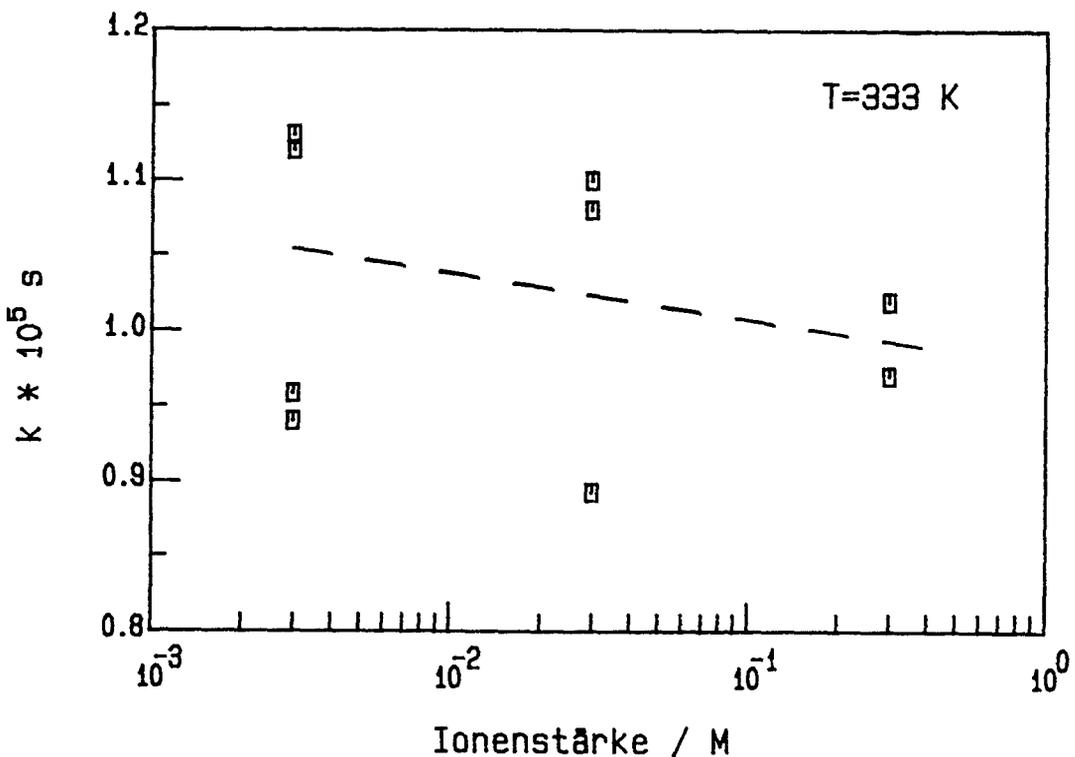


Abbildung 11: Geschwindigkeitskonstanten k für die Zersetzung von Methyljodid in Borsäurelösungen von verschiedener Ionenstärke

2.5.4 Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit (313 - 343 K)

Die Zersetzungsversuche bei variiertem Temperatur wurden in einer 0,1 M Borsäurelösung mit einem Zusatz von 0,005 M Lithiumhydroxid durchgeführt. Der pH-Wert der Lösungen lag zwischen 6,5 und 6,8. Die Reaktionstemperatur wurde zwischen 313 und 343 K verändert. Die Borsäurekonzentration in der Lösung kann als typisch für ein Kühlwasser von Druckwasserreaktoren gelten. Der Basengehalt wurde etwas höher gewählt, um einen großen Überschuß gegenüber dem anwesenden Methyljodid sicherzustellen. Die Geschwindigkeitskonstanten, die ermittelt wurden, sind in Tabelle 12 und Abbildung 13 enthalten.

Tabelle 12: Geschwindigkeitskonstanten k für die Zersetzung von Methyljodid in einer Lösung von 0,1 M H_3BO_3 /0,005 M LiOH bei verschiedenen Temperaturen

$k \times 10^7 s$	Mittelwert	Temperatur/K
6,50	7,15	313
6,55		
7,43		
7,60		
7,67		
21,0	21,6	323
22,2		
107	116	333
124		
308	333	343
328		
363		

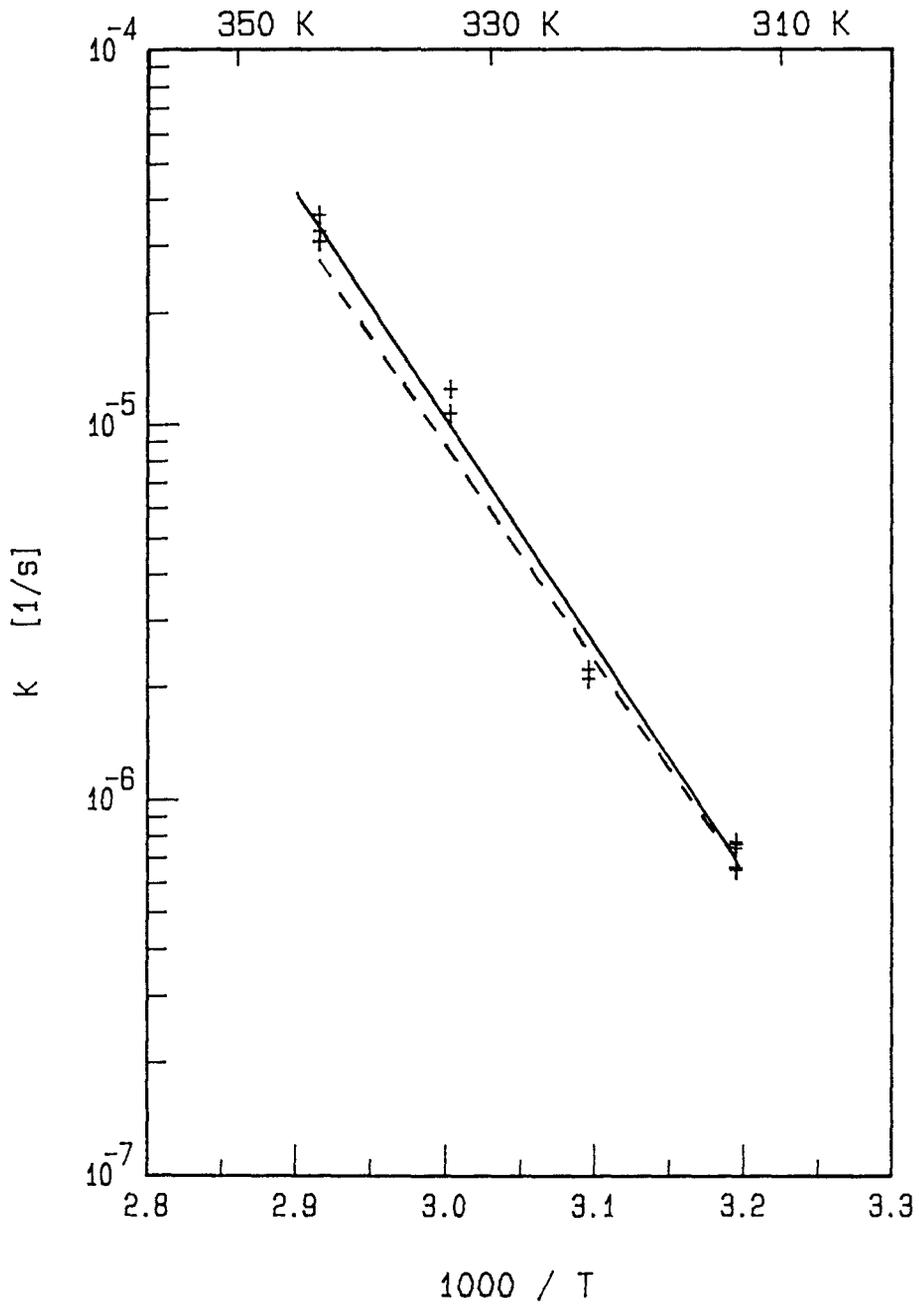


Abbildung 13: Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung von Methyljodid in 0,1 M H_3BO_3 /0,005 M LiOH in Abhängigkeit von der Temperatur; zum Vergleich: Hydrolysekonstante (gestrichelt, (45))

2.5.5 Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit (378 - 423 K)

Die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 378 und 423 K wurden in einem Stahlreaktor mit einer Druckbeständigkeit von 1 MPa durchgeführt. Das Reaktionsmedium war 0,1 M Borsäure mit einem Zusatz von 0,001 M Lithiumhydroxid. Mit der Einschränkung eines höheren Basengehaltes kann diese Lösung als typisch für Reaktorkühlwasser angesehen werden. Der Reaktionsverlauf wurde durch Messung der Konzentration des Methyljodides verfolgt. Diese wurde mittels eines direkt an den Reaktor angeschlossenen Hochdruckflüssigchromatographen bestimmt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 14 und Abbildung 15 enthalten.

Tabelle 14: Geschwindigkeitskonstanten k für die Zersetzung von Methyljodid in Lösungen von 0,1 M H_3BO_3 /0,001 M LiOH bei verschiedenen Temperaturen

$k \times 10^4 s$	Mittelwert	Temperatur/K
7,27	8,01	378
8,26		
8,49		

27,6	28,0	393
28,4		

64,9	65,2	408
65,4		

172	189	423
174		
217		

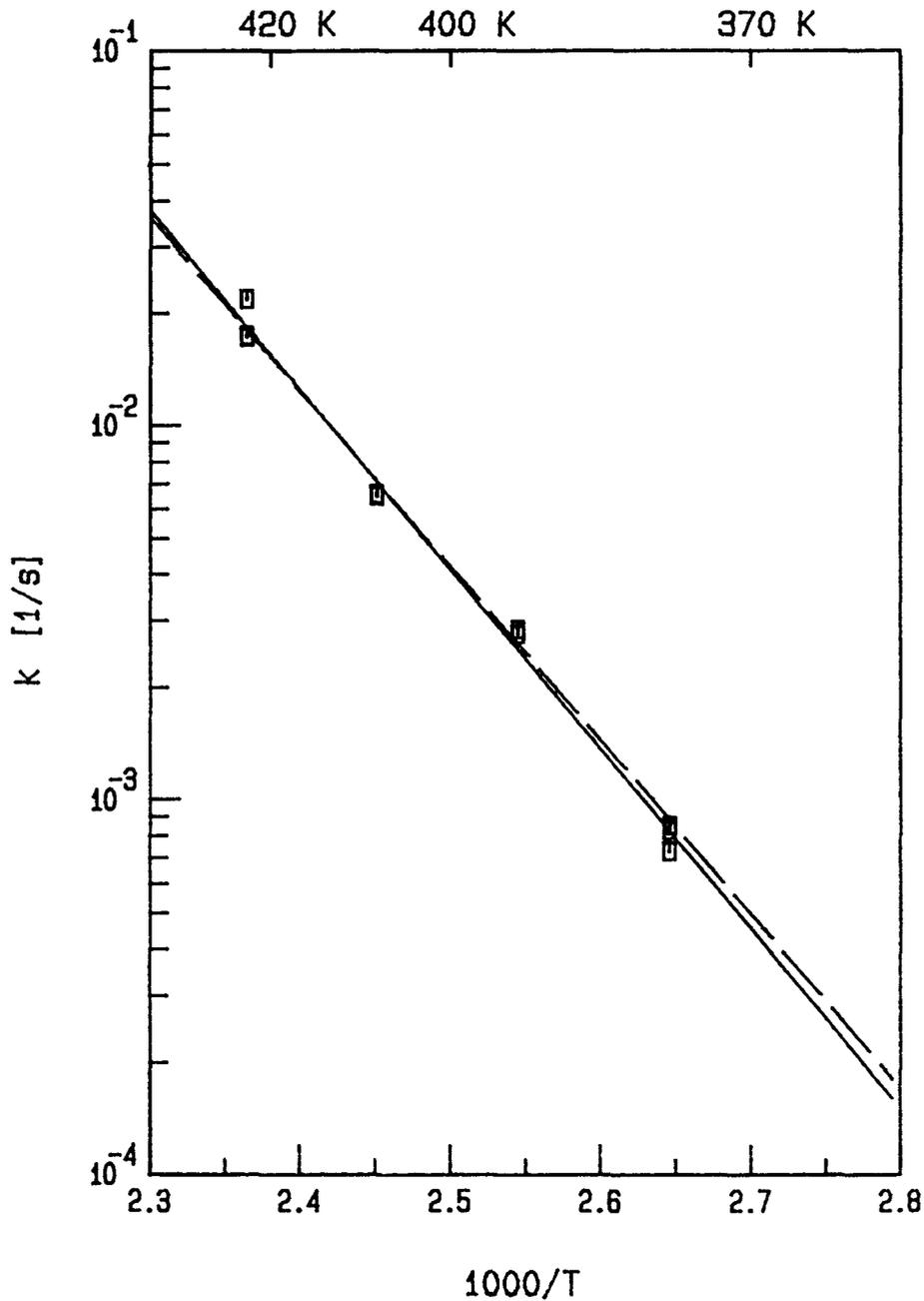


Abbildung 15: Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung von Methyljodid in 0,1 M H_3BO_3 /0,001 M LiOH in Abhängigkeit von der Temperatur; zum Vergleich: nach Glg. /2/ (45) erwartete Hydrolysekonstante (gestrichelt)

2.6 Diskussion der Ergebnisse

2.6.1 Einfluß der Kühlmittel-Hauptkomponenten auf die Zersetzung

Bei den Zersetzungsexperimenten wurden verschiedene Konzentrationen der gelösten Kühlmittel-Hauptkomponente Borsäure im Zersetzungsmedium verwendet. Weiter wurden auch der pH-Wert und die Ionenstärke der Borsäurelösungen in einem relevanten Bereich verändert. Die Variation des pH-Wertes bewirkt eine Veränderung des Boratgehaltes in der ursprünglichen Borsäurelösung. Die Veränderung dieser Eigenschaften des Zersetzungsmediums blieben ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Daher kann kein Einfluß von Borsäure oder Borationen auf die Zersetzung des Methyljodides unter den in einem Reaktorkühlmittel vorkommenden Bedingungen abgeleitet werden, der im Vergleich zur Hydrolysereaktion von Bedeutung ist. Für die beobachtete Zersetzung ist also lediglich das Lösungsmittel Wasser verantwortlich.

Dieser Schluß folgt auch direkter aus den Zersetzungsexperimenten mit variiertem Versuchstemperatur. Aus den in den beiden Temperaturbereichen experimentell erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten gehen Aktivierungsenergien von 115,7 kJ/mol (Abb.13) und 91,6 kJ/mol hervor (Abb. 15). Aus den Angaben von Heppolette (Gleichung /2/ (45)) können die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse errechnet werden und daraus ebenfalls die Aktivierungsenergie. Dieses etwas umständliche Verfahren ist erforderlich, um eine vergleichbare temperaturunabhängige Aktivierungsenergie zu erhalten. Dabei findet man 110,1 kJ/mol und 88,8 kJ/mol. Die Abweichung der Aktivierungsenergien im niedrigeren Temperaturbereich (oben jeweils der erste Wert) ist zwar gering - 5 % - aber die hier erzielten Geschwindigkeitskonstanten waren mit zunehmender Temperatur etwas höher als die in diesem Temperaturbereich gut bekannte Hydrolysegeschwindigkeit. Auf diese Abweichungen wird später noch eingegangen. Im höheren Temperaturbereich ist die Übereinstimmung vollständig im Rahmen der gegebenen Genauigkeit. Dabei beruhen die Vergleichswerte in diesem Temperaturbereich nur auf Extrapolation von Versuchsergebnissen bei niedrigerer Temperatur.

Der Unterschied in den Aktivierungsenergien, die in den beiden Temperaturbereichen bestimmt wurden, ist von geringer Bedeutung für die hier in Rede stehende Anwendung: In Abbildung 16 sind die Mittelwerte der erzielten Meßwerte nochmals in einem größeren Temperaturbereich zusammen dargestellt. Es zeigt sich, daß die Beschreibung mit einer einheitlichen Aktivierungsenergie gut mit den Meßpunkten korreliert (99,8 %) und zu einer noch besseren Übereinstimmung mit den von der Hydrolyse bekannten Arrhenius-Parametern führt: Aus den hier beschriebenen Experimenten wurde eine Aktivierungsenergie von 102 kJ/mol und ein Frequenzfaktor von $8,17 \times 10^{10}/s$ bestimmt, und aus den Werten für die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse, die mit Gleichung /2/ bestimmt wurden, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von ebenfalls 102 kJ/mol und ein Frequenzfaktor von $8,22 \times 10^{10}/s$.

Daraus resultiert klar, daß die beiden Reaktionen identisch sind. Die Meßwerte stellen also die Hydrolysegeschwindigkeit dar. Der Mechanismus der Hydrolyse bleibt folglich im Bereich der Temperaturen über dem Siedepunkt des Wassers, die hier von Interesse sind, im wesentlichen unverändert erhalten, auch wenn die Aktivierungsenergie geringfügigen - und hier gar nicht von Meßungenauigkeiten unterscheidbaren - Änderungen unterliegt. Die Zusätze, die bei den hier durchgeführten Experimenten in der Lösung anwesend waren, hatten offenbar keinen Einfluß im Sinne einer Förderung oder Hemmung der Reaktion oder als Partner von Parallelreaktionen.

Dieses Ergebnis ist leicht verständlich, weil bei einer Reaktion mit dem Lösungsmittel Wasser, das ja in großem Überschuß vorliegt, ein Einfluß auf die Reaktion einerseits nur durch Zusätze zu erwarten ist, die das Lösungsmittel in seiner Mobilität und Struktur merklich verändern. Tatsächlich wurde bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen ein Effekt beobachtet (52). Bei den hier verwendeten niedrigeren Ionenstärken, wie sie eher in einem Kühlmittelsumpf erwartet werden können, war der Effekt offenbar innerhalb der Meßgenauigkeit.

Andererseits ist die Beeinflussung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Methyljodides über eine Parallelreaktion - etwa eine nukleophile Reaktion mit Kühlmittelbestandteilen - möglich, die mit einer der Sol-

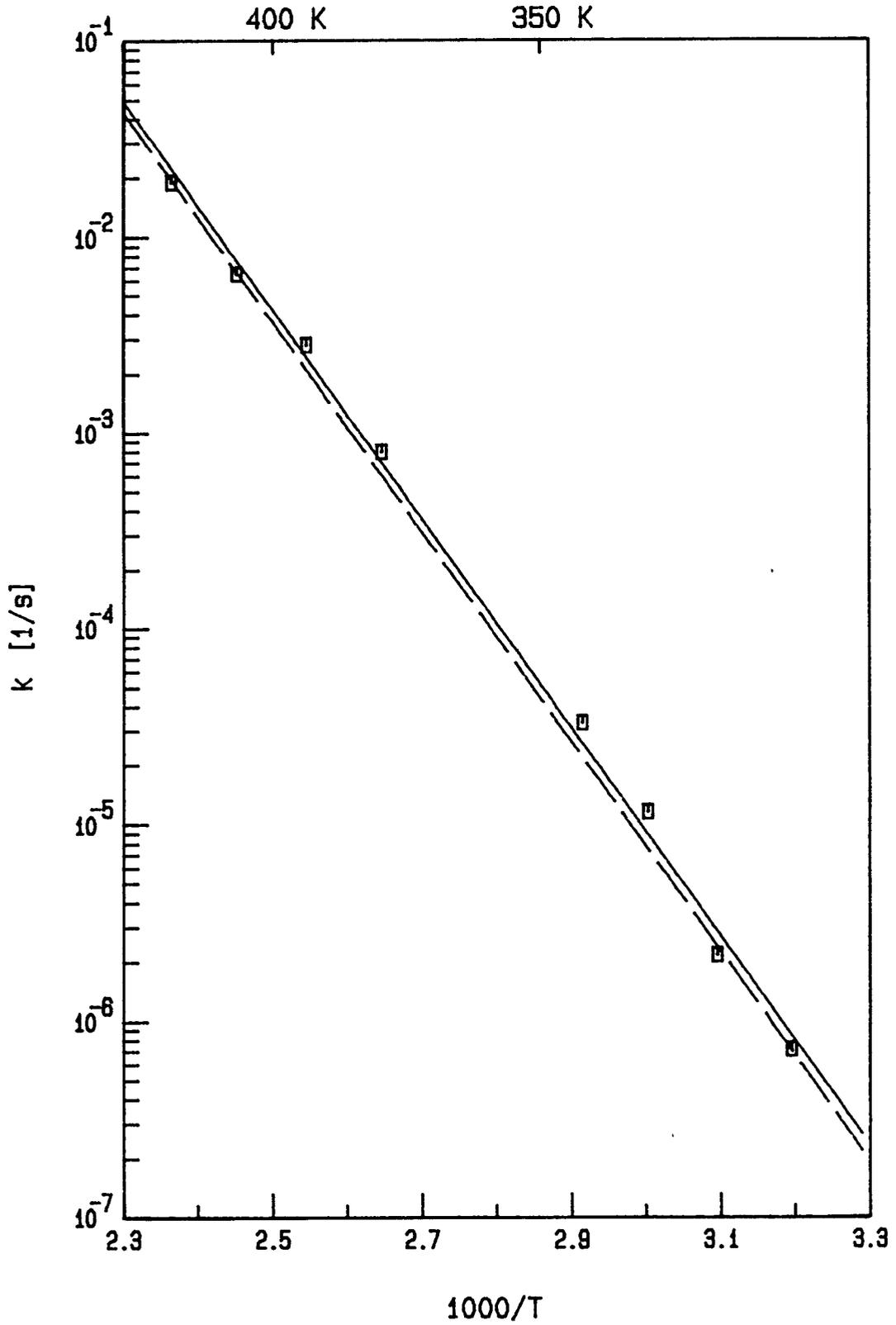


Abbildung 16: Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung von Methyljodid in Lösungen von $H_3BO_3/LiOH$ im Vergleich zur Hydrolysekonstante (gestrichelt, (45))

volyse vergleichbaren Geschwindigkeit verläuft. Die Borsäure ist aufgrund des Elektronenmangels am Boratom auch elektrophil, was ja auch durch ihren Charakter als Lewis-Säure und nicht als Brönstedt-Säure gegenüber Hydroxylionen zum Ausdruck kommt. Reaktionen des Methyljodides mit Elektrophilen sind bekannt (58 - 60), offenbar ist jedoch die Elektrophilie der Borsäure gegenüber Methyljodid nicht für eine Reaktion in bedeutendem Umfang ausreichend. Ein merklicher nukleophiler Angriff durch die Borsäure oder das Boration $B(OH)_4^-$ ist hier ebenfalls nicht beobachtet worden. Die größere Raumbeanspruchung im Vergleich zu den Wassermolekülen läßt die schlechteren kinetischen Eigenschaften verstehen. Wegen der sehr viel geringeren Konzentration der gelösten Stoffe im Vergleich zum Lösungsmittel Wasser können jedoch nur gute Nucleophile einen wesentlichen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit gewinnen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die bekannten Arrhenius-Parameter für die Hydrolysereaktion des Methyljodides auch bei den für Reaktorunfälle interessanten Temperaturen bis zu 423 K gültig bleiben und keiner Beeinflussung durch die Anwesenheit der Hauptkomponenten eines Druckwasserreaktor-Kühlmittels unterliegen.

2.6.2 Einfluß weiterer Inhaltstoffe des Kühlmittelsumpfes

Die Bedeutung der Hydrolysereaktion für die Zersetzung des Methyljodides im Kühlmittelsumpf hängt davon ab, ob parallel zu ihr weitere Zersetzungsreaktionen ablaufen können. Es ist bekannt, daß nukleophile Substitutionsreaktionen mit anorganischen Anionen möglich sind, von denen einige auch in einem Kühlmittelsumpf vorkommen könnten: Hydroxylionen, Sulfat, Chlorid und Hydrogencarbonat.

So erscheint es einer Prüfung wert, ob es zu einer Alkalisierung des Kühlmittelsumpfes kommen kann. Extrapoliert man die reaktionskinetischen Daten der alkalischen Hydrolyse (53 - 56) auf den Temperaturbereich 400 - 420 K, der hier als relevant betrachtet wird, so ergibt sich, daß ein pH-Wert von etwa 12,5 erforderlich ist, um die gleiche Geschwindigkeit bei der Hydrolyse durch Hydroxylionen zu erzielen,

wie sie die Solvolyse durch Wassermoleküle bei dieser Temperatur besitzt. Diese Alkalisierung kann erst nach einer Erschöpfung der Pufferkapazität von 5 - 20 Mg Borsäure erreicht werden. Das in dem Kernschmelzaerosol enthaltene Cäsium ist dazu nicht ausreichend. Wegen der voraussehbaren glasartigen Erstarrung der Kernschmelze an der Kontaktfläche zum Kühlmittelsumpf werden wahrscheinlich auch nicht ausreichend oxidische Hauptbestandteile der Kernschmelze im Kühlmittelsumpf gelöst, um eine wesentliche Alkalisierung zu bewirken.

Spurenbestandteile des Betons, wie Sulfat und Chlorid, deren Fähigkeit zu nukleophilen Reaktionen mit dem Methyljodid bekannt ist (52), liegen selbst bei einer hypothetischen Auflösung im Kühlmittelsumpf nicht in ausreichender Menge vor.

Gasförmige Produkte der thermischen Zersetzung des Betonfundamentes durch die Kernschmelze - Wasserdampf, Wasserstoff und Kohlenoxide - gelangen mit großer Wahrscheinlichkeit in den überstehenden Kühlmittelsumpf. Kohlendioxid kann nach Auflösung Hydrogencarbonat bilden, welches zu den Anionen gehört, die mit dem Methyljodid reagieren können (52). Um die Zersetzungsgeschwindigkeit der Solvolyse zu erreichen, müssen 0,3 M Hydrogencarbonat im Kühlmittelsumpf vorliegen, wenn die Reaktion bis zu den angegebenen Temperaturen mit unveränderter Aktivierungsenergie abläuft. Legt man eine umgesetzte Betonmasse von 150 Mg zugrunde, die einen Anteil von 8 % Calciumcarbonat enthält (41), so ergibt sich auch bei der Annahme einer vollständigen Umwandlung in Hydrogencarbonat und eines Lösungsvolumens von 500 m³ nur eine Konzentration, die eine Größenordnung unter dem erforderlichen Wert liegt. Die getroffenen Annahmen sind bereits eine günstige Abschätzung für die mögliche Reaktionsgeschwindigkeit, da weder die Löslichkeit der Kohlensäure noch die Gleichgewichtslage der Umwandlung berücksichtigt wurde. Daher kann kein bestimmender Einfluß von dieser Reaktion ausgehen.

Das Kernschmelzaerosol, das sich im Kühlmittelsumpf ablagert, besteht hauptsächlich aus Silber, Indium, Cadmium, Eisen, Stahlveredlern, Uranoxiden, Zirkondioxid und Zinn sowie Betonbestandteilen. Die chemische Form kann nicht präzise angegeben werden. Die meisten der Be-

standteile werden sich jedoch nur in geringem Umfang oder langsam auflösen, weil es sich um hochgeglühte Oxide handelt, oder Metalle, die unter Oxidation aufgelöst werden müssen.

Vom Hauptbestandteil Silber ist bekannt, daß es das Methyljodid in wässriger Lösung als Kation elektrophil angreift. Es bildet sich Silberjodid und Methanol (59,60). Die Extrapolation der bei niedrigeren Temperaturen ermittelten kinetischen Daten ergibt, daß schon 5×10^{-3} M Silberkationen ausreichen, um die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen, wie die Solvolyse bei 400 - 420 K. Diese Konzentration an Silberionen könnte durch die Auflösung von metallischen Silberaerosolen von ihrer Menge her erreicht werden. Eine Auflösung von Silber in reiner Borsäure ist jedoch nicht möglich. Durch die oxidierende Wirkung von Eisen(III)-Kationen kann aber eine Auflösung erfolgen (67). Mit dem Vorhandensein von geringen Konzentrationen von gelöstem Eisen kann gerechnet werden. Die Gasatmosphäre während eines Kernschmelzunfalles wird wegen des Wasserstoffüberschusses über den Sauerstoff jedoch als reduzierend angesehen, so daß die Annahme der Oxidationsstufe +II für die Eisenkationen eher gerechtfertigt erscheint. Das Löslichkeitsprodukt der Silberborate ist nicht bekannt (67).

Hier wurden einige einfache Versuche zur Löslichkeit von Silber und Silberoxid in der 0,1 M Borsäurelösung angestellt, die auch für viele Zersetzungsexperimente verwendet wurde. Dazu wurde Silberoxid oder fein verteiltes metallisches Silber präpariert und dieses in dem simulierten Kühlwasser - zum Teil unter Zusatz von Eisen(III)nitrat - unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Dieser Vorgang dauerte etwa eine halbe Stunde. Nach Filtration und einigen Tagen Standzeit bei Raumtemperatur wurden die Lösungen atomspektroskopisch auf ihren Silbergehalt analysiert. Es zeigte sich, daß trotz langsamer Ausscheidung eines dunklen Niederschlages während der Standzeit in allen Fällen noch Silberkonzentrationen in der oben angeführten Größenordnung in Lösung waren. Eine ausreichende Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit des Silbers im Kühlmittel könnte daher gegeben sein.

Eine abschließende Behandlung des Problemkreises ist zur Zeit nicht möglich. Aufgrund der vorliegenden Kenntnisse kann ein bestimmender Einfluß von gelöstem Silber auf die Zersetzung des Methyljodides im Kühlmittelsumpf nicht ausgeschlossen werden.

Die hier gemachte Beobachtung der Reaktion des gelösten Methyljodides mit dem Meßkristall der jodidselektiven Elektrode legt es nahe, auch Oberflächenreaktionen des im Kühlmittelsumpf gelösten Methyljodides mit dem Silberaerosol in Betracht zu ziehen:

Aus dem Vergleich der Hydrolysekonstanten, die mittels der Jodidelektrode gemessen wurden, mit den Werten für die reine Solvolyse ergeben sich bei höheren Temperaturen Abweichungen (siehe Abb. 13). Der Effekt ist bei 313 K und 323 K innerhalb der Streubreite der einzelnen Messungen der Geschwindigkeitskonstante und gewinnt erst bei 333 K und 343 K einen beobachtbaren Einfluß. Da die Parameterstudien bei 333 K durchgeführt wurden, ergaben sich stets höhere Geschwindigkeitskonstanten als $9,0 \times 10^{-6}/s$, die für die reine Solvolyse zu erwarten ist (44, 45) (siehe Abbildungen 7, 9, 11).

Da die gelösten Stoffe nicht für diese Abweichung verantwortlich gemacht werden konnten, wurden die möglichen systematischen Meßfehler überprüft. Der einzige Einfluß, der nicht ausgeschlossen werden konnte, ist eine Reaktion des Methyljodides mit der Elektrode selber. Die als Meßfehler zu betrachtende Abweichung sollte vor dem Hintergrund der starken Temperaturabhängigkeit der Solvolyse nicht überbewertet werden. Die bei 333 K beobachtete maximale systematische Abweichung einer Meßreihe entspricht einer Temperaturveränderung von 2 K.

Die Beschleunigung der Zersetzung des Methyljodides durch die Reaktion mit der Elektrode kann jedoch im Sinne der Gleichung /12/ als oberflächenbezogene Parallelreaktion ausgewertet werden. Dabei ergeben sich Geschwindigkeitskonstanten von $5,2 \times 10^{-6}/s \cdot cm^2$ und $1,1 \times 10^{-5}/s \cdot cm^2$ bei 333 und 343 K, die auf die makroskopische Elektrodenfläche bezogen sind. Daraus kann ein Frequenzfaktor von $3,1 \times 10^5/s \cdot cm^2$ und eine Aktivierungsenergie von 67,6 kJ/mol abgeschätzt werden. Die Aktivierungsenergie für die Reaktion zweiter Ordnung des Methyljodides mit gelösten Silberionen beträgt 81 kJ/mol. Diese bei-

den Werte liegen verhältnismäßig nahe beieinander. Da die hier abgeschätzte Aktivierungsenergie nur als Näherungswert gelten kann, ist eine Übereinstimmung nicht ausgeschlossen. Eine Reaktion mit dem Silber der Elektrode oder eine Katalyse könnte als Erklärung durchaus in Betracht kommen. Die vollständige Übereinstimmung der Aktivierungsenergien ist kein zwingendes Erfordernis dafür. Eine Oberflächenreaktion wird im allgemeinen eine andere Aktivierungsenergie besitzen als die entsprechende Volumenreaktion.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß nukleophile Nebenreaktionen des Methyljodides mit Anionen, die in einem Kühlmittelsumpf vorkommen, im Vergleich zur Zersetzung durch Solvolyse als unwesentlich betrachtet werden können. Ein wichtiger Einfluß des Silbers aus dem Kernschmelzaerosol kann aber nicht ausgeschlossen werden und erfordert zu seiner Klärung weitere Arbeit.

3 VERTEILUNG DES METHYLJODIDES ZWISCHEN SEINER WÄSSRIGEN LÖSUNG UND DER GASPHASE

3.1 Vorhandene Kenntnisse

Das Verteilungsverhalten des Methyljodides zwischen seiner wässrigen Lösung und der überstehenden Gasphase wird durch den Verteilungskoeffizienten beschrieben. Darunter wird hier das Verhältnis der Konzentration in der wässrigen Lösung zu der in der Gasphase verstanden, wenn ein Verteilungsgleichgewicht eingestellt ist.

Der hier benutzte Verteilungskoeffizient steht in engem Zusammenhang mit der Proportionalitätskonstante des Henry'schen Gesetzes, das den Dampfdruck einer Minderheitskomponente eines Flüssigkeitsgemisches mit ihrem Molenbruch in der Mischung verknüpft. Von der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für Lösungen von Methyljodid in Wasser kann aufgrund der vorliegenden Messungen des Verteilungskoeffizienten bei sehr unterschiedlichen Methyljodidkonzentrationen ausgegangen werden. Da der Dampfdruck des Methyljodides exponentiell von der Temperatur abhängt, ist eine entsprechende Temperaturabhängigkeit auch für den Verteilungskoeffizienten gegeben. Aufgrund der unpolaren Natur des Methyljodides ist seine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel verhältnismäßig gering, die Enthalpie für die Auflösung im Wasser ist klein. Daher muß für die Verflüchtigung aus der wässrigen Lösung im wesentlichen nur die Verdampfungsenthalpie des Methyljodides aufgebracht werden (68). In der üblichen Arrhenius-Darstellung des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur erscheint daher die Verdampfungsenthalpie als Schwellenenergie des Verflüchtigungsprozesses. Aus einer Zusammenstellung von Dampfdruckdaten (70) kann eine Verdampfungsenthalpie von annähernd 20 kJ/mol abgeleitet werden.

Es wurden bereits mehrere Messungen des Verteilungskoeffizienten durchgeführt (58, 60, 68 - 74). Der Verteilungskoeffizient wurde durch direkte Bestimmung der Konzentration des Methyljodides in einer (71, 72) oder in beiden Phasen (69, 73) eines Zweiphasensystems

ermittelt. Als analytisches Mittel wurde mehrfach Gaschromatographie verwendet (69, 71 - 73), zum Teil nach vorheriger Extraktion des Methyljodides aus der wässrigen Phase und der Gasphase mit einem organischen Lösungsmittel (69). Ein Problem bei diesen Messungen ist die Gewährleistung des Phasengleichgewichtes bei mit zunehmender Temperatur anwachsender Geschwindigkeit der Hydrolyse des Methyljodides. Eine andere Methode für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten beruht auf der Messung der Temperatur, bei der das Dreiphasensystem Luft/wässrige Lösung/ CH_3I (flüssig) aufgrund von Temperatursteigerung in das Zweiphasensystem Gasphase/wässrige Lösung übergeht (70). Die verfügbaren Meßwerte sind in Abbildung 17 in Abhängigkeit von der bekannten Haupteinflußgröße Temperatur dargestellt. Ein Einfluß von weiteren Größen ist nicht bekannt, die Unabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration ist gesichert (68, 69).

Ein Teil der bekannten Meßergebnisse (68, 69) ist in guter Übereinstimmung mit dem oben skizzierten Bild der Kenntnisse, das im wesentlichen auf der auch theoretisch fundierten Arbeit von Glew (68) beruht. Die Temperaturabhängigkeit dieser Werte entspricht einer mittleren Verflüchtigungsenthalpie von 22 kJ/mol und ist auch in Übereinstimmung bezüglich der absoluten Werte. Messungen anderer Experimentatoren (71 - 73) ergaben jedoch auch beträchtlich abweichende Werte, die in ihrer Temperaturabhängigkeit einer Verflüchtigungsenthalpie von 31 kJ/mol entsprechen. Die Abweichungen sind vor allem bei höheren Temperaturen groß. Auch die Streuung der einzelnen Meßreihen nimmt mit wachsender Temperatur zu. Von 280 - 360 K liegen konkurrierende Meßergebnisse mehrerer Autoren vor. Mittels der Methode der Beobachtung der Umwandlungstemperatur des Dreiphasensystems konnte noch ein Temperaturbereich bis zu 389 K erschlossen werden. Die damit erzielten Ergebnisse stehen in der absoluten Größe eher mit denen der erstgenannten Gruppe in Einklang, es wurde jedoch eine deutlich niedrigere Schwellenenergie gefunden. Nach Interpretation des Autors stagniert der Verteilungskoeffizient mit steigender Temperatur sogar bei einem konstanten Wert von etwa 1 (70).

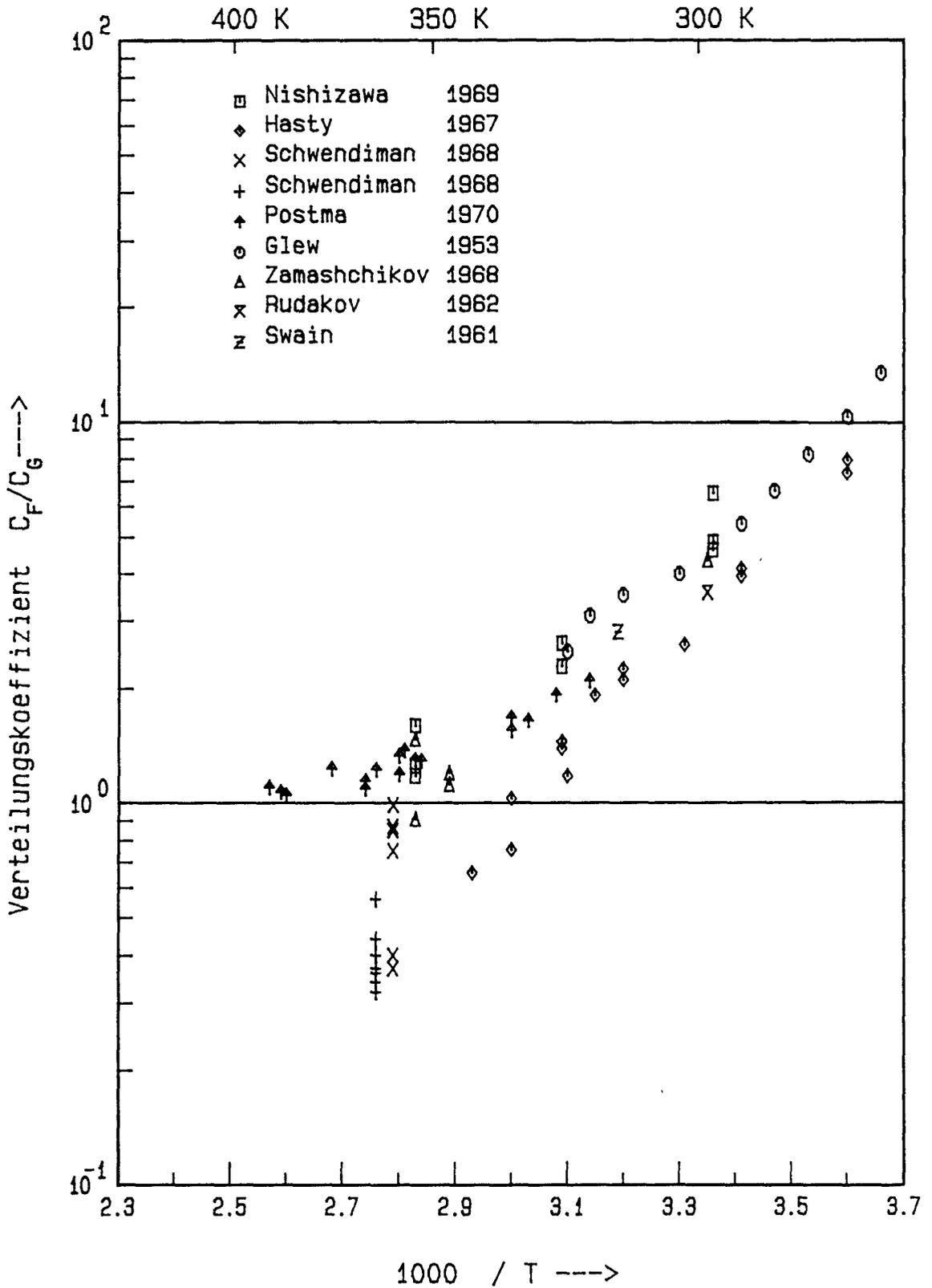


Abbildung 17: Vorliegende Meßergebnisse für den Verteilungskoeffizienten des Methyljodides (58, 60, 68 - 74)

Für die Behandlung des Verhaltens von Methyljodid bei Reaktorunfällen sind vor allem Temperaturen oberhalb des Bereiches, in dem die meisten Messungen durchgeführt wurden, von Bedeutung. Aufgrund der geschilderten Widersprüche in den Kenntnissen über den Verteilungskoeffizienten ist jedoch kaum ein Urteil über den interessierenden Bereich möglich. Die Extrapolation der vorliegenden Daten auf 420 K führt zu Ergebnissen, die sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden.

3.2 Grundlagen der Experimente

Messungen des Verteilungsverhaltens des Methyljodides zwischen der wässrigen Lösung und der überstehenden Gasphase können bei hohen Temperaturen nur noch schwer mit statischen Methoden durchgeführt werden, weil die Hydrolysereaktion zunehmend schneller wird. Wie in der Folge näher ausgeführt wird, kann andererseits die Messung der Geschwindigkeit der Hydrolyse benutzt werden, um den Verteilungskoeffizienten in einem Zweiphasensystem mit eingestelltem Phasengleichgewicht zu bestimmen. Die Messung der Hydrolysegeschwindigkeit kann dabei mit den bereits früher verwendeten Methoden erfolgen, wenn es ausreicht, die Konzentration des Methyljodides in der flüssigen Phase zu kennen.

Befindet sich Methyljodid in einem Zweiphasensystem mit einer Gasphase und einer wässrigen Phase, so unterliegt es in der letzteren der Hydrolyse gemäß Gleichung /1/. Da die Zersetzung in der Gasphase mit vernachlässigbarer Geschwindigkeit abläuft (siehe Kapitel 4), ist für die gesamte Zersetzung des Methyljodides im Zweiphasensystem die Hydrolyse in der flüssigen Phase bestimmend. Der Anteil des Methyljodides, der ihr unterliegt, ist durch seine Verteilung zwischen den beiden Phasen bestimmt. Daher soll hier zunächst die im Phasengleichgewicht erreichte Methyljodidkonzentration in der flüssigen Phase abgeleitet werden.

Das Volumen des Zweiphasensystems V setzt sich aus dem Volumen der flüssigen Phase V_f und dem der Gasphase V_g zusammen:

$$V = V_f + V_g \quad /14/$$

Eine andere Beschreibung verwendet die Volumenanteile v_f und v_g am Gesamtvolumen:

$$V_g = v_g \cdot V \quad /15/$$

$$V_f = v_f \cdot V \quad /16/$$

$$v_g + v_f = 1 \quad /17/$$

Die vorhandenen Mole Methyljodid N sind mit N_f und N_g auf die flüssige Phase und die Gasphase verteilt. Daraus resultieren entsprechende Konzentrationen c_f und c_g des Methyljodides in diesen:

$$N = N_f + N_g \quad /18/$$

$$N_f = c_f \cdot V_f \quad /19/$$

$$N_g = c_g \cdot V_g \quad /20/$$

Der Anteil des Methyljodides, der der Hydrolyse in der flüssigen Phase unterliegt, ist daher:

$$N_f/N = c_f \cdot V_f / (c_f \cdot V_f + c_g \cdot V_g) \quad /21/$$

In diese Beziehung werden /15/ und /16/ eingeführt:

$$N_f/N = c_f \cdot v_f / (c_f \cdot v_f + c_g \cdot v_g) \quad /22/$$

Die Methyljodid-Konzentrationen in den beiden Phasen hängen über die Definition des Verteilungskoeffizienten a zusammen:

$$a = c_f / c_g \quad /23/$$

Damit wird für den Anteil des Methyljodides in der flüssigen Phase erhalten:

$$N_f/N = c_f \cdot v_f / (c_f \cdot v_f + c_f \cdot v_g/a) \quad /24/$$

$$N_f = N \cdot a \cdot v_f / (a \cdot v_f + v_g) \quad /25/$$

Unter Bezug auf das Flüssigkeitsvolumen - Ausdruck /16/ - kann daraus die Methyljodid-Konzentration in der flüssigen Phase abgeleitet werden:

$$c_f = (N/V) \cdot (a/(a \cdot v_f + v_g)) \quad /26/$$

Sie ist proportional zur Systemkonzentration des Methyljodides N/V und weiter abhängig von den Verteilungsverhältnissen, die durch die dimensionslose Größe A zusammengefaßt werden können:

$$c_f = (N/V) \cdot A \quad /27/$$

$$A = a/(a \cdot v_f + v_g) \quad /28/$$

Diese gibt sowohl das chemische Verhalten des Methyljodides wieder als auch die Befüllung des Systems mit Flüssigkeit und Gas. Für /25/ wird in dieser Beschreibungsweise erhalten:

$$N_f = N \cdot A \cdot v_f \quad /29/$$

Wegen der Hydrolysereaktion /1/ in der flüssigen Phase wandelt sich der anfängliche Bestand an Methyljodid N_0 zum Teil N_1 in Jodidionen um:

$$dN/dt = -k_1 \cdot N_f \quad /30/$$

$$N_0 = N_f + N_g + N_i \quad /31/$$

Dabei ist k_1 die Geschwindigkeitskonstante für die Hydrolyse in Abwesenheit einer Gasphase. Die Trennung der Variablen in Gleichung /30/ führt unter Verwendung von Gleichung /29/ zu:

$$dN/N = -k_1 \cdot v_f \cdot A \cdot dt \quad /32/$$

Durch Integration wird daraus das Zeitgesetz für den Bestand an Methyljodid erhalten:

$$N = N_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot v_f \cdot A \cdot t) \quad /33/$$

Wegen Gleichung /27/ ist damit auch die Methyljodid-Konzentration in der Flüssigkeitsphase zu jeder Zeit bestimmt:

$$c_f = (N_0/V) \cdot A \cdot \exp(-k_1 \cdot v_f \cdot A \cdot t) \quad (34)$$

Der erwartete Konzentrationsverlauf ist in den Abbildungen 18 und 19 so normiert wiedergegeben, daß seine Abhängigkeit von der absoluten Konzentration unterdrückt wird. Die Parameter k_1 und a wurden dabei so gewählt, wie sie aufgrund der Vorkenntnisse näherungsweise für 378 K erwartet werden konnten.

Für den Zerfall des Methyljodides im Zweiphasensystem kann aus /34/ eine Geschwindigkeitskonstante k_3 abgeleitet werden:

$$k_3 = k_1 \cdot A \cdot v_f \quad /35/$$

In dieser Gleichung sind nach experimenteller Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_3 alle Größen außer dem Verteilungskoeffizienten bekannt. Löst man Gleichung /35/ nach a auf, so ergibt sich

$$a = (k_3 / (k_1 - k_3)) \cdot (v_g / v_f) \quad /36/$$

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten ist auch durch Rückrechnung der Methyljodidkonzentration in der flüssigen Phase zu Versuchsbeginn möglich. Dieses Verfahren ist jedoch empfindlicher auf Ungenauigkeiten in der Bestimmung der absoluten Methyljodidkonzentration.

Bei den hier durchgeführten Bestimmungen des Verteilungskoeffizienten wurde Gleichung /36/ benutzt. Dabei wird vorausgesetzt, daß das thermodynamische Phasengleichgewicht im System eingestellt ist. Diese Forderung bedeutet in der Praxis, daß die Durchmischung der beiden Phasen

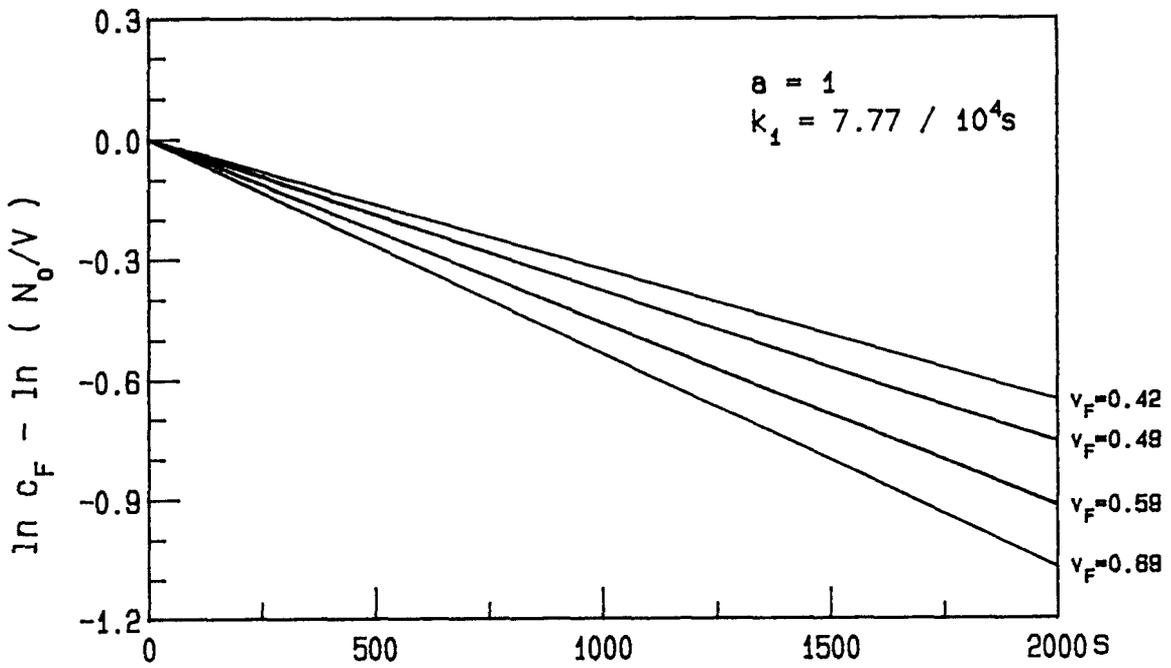


Abbildung 18: Erwarteter Zeitverlauf der Methyljodid-Konzentration bei verändertem Flüssigkeits-Füllstand

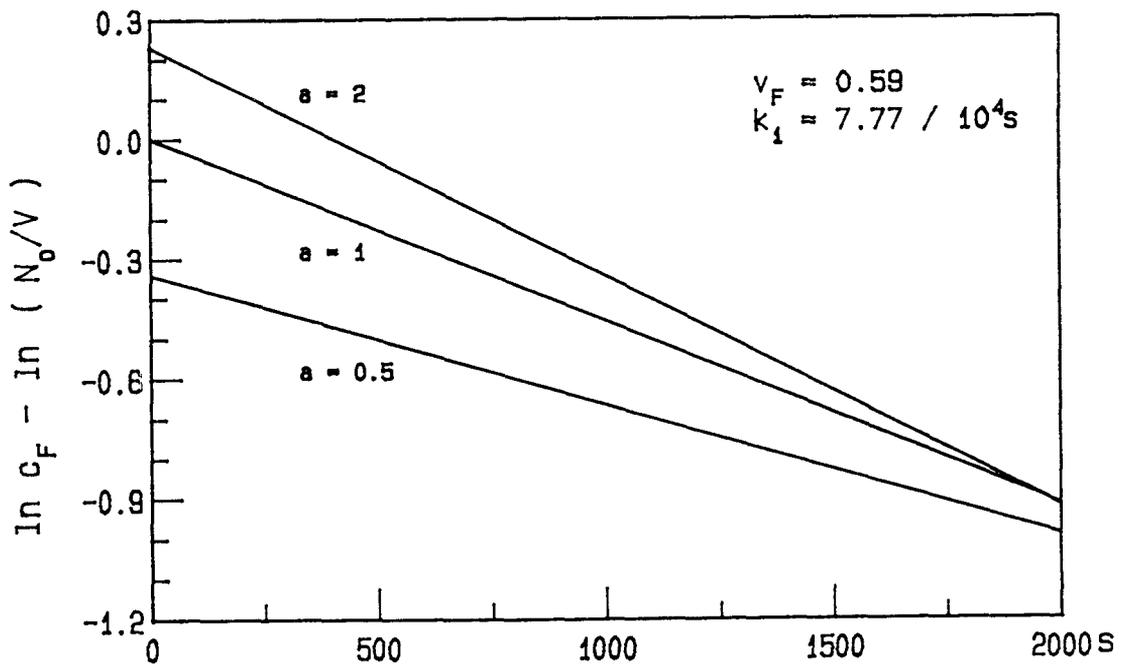


Abbildung 19: Erwarteter Zeitverlauf der Methyljodid-Konzentration bei verschiedenen Verteilungskoeffizienten

und der Transportprozeß über die Phasengrenzfläche mit einer so großen Geschwindigkeit verlaufen, daß die notwendig existierenden Abweichungen der Konzentrationen des Methyljodides in den beiden Phasen vom Gleichgewichtswert gering bleiben.

3.3 Experimenteller Teil 2

Die hier beschriebenen Messungen des Verteilungskoeffizienten beruhen auf dem Prinzip des Vergleiches der Zersetzungsgeschwindigkeit des Methyljodides in einem Zweiphasensystem mit derjenigen in einer Lösung ohne Gasphase. Da die Zersetzung voraussetzungsgemäß nur in der flüssigen Phase erfolgt, ist ihre Geschwindigkeit um so kleiner, je geringer der Anteil der flüssigen Phase ist. Soll die Differenz zwischen den zu vergleichenden Geschwindigkeitskonstanten möglichst groß sein, was aus Gründen der Meßgenauigkeit wünschenswert ist, so muß ein möglichst kleiner Anteil der flüssigen Phase am Systemvolumen gewählt werden. Andererseits war bei der gewählten experimentellen Anordnung eine kleinere Gasphase günstiger bezüglich der erreichbaren Durchmischungsgeschwindigkeit des Systems. Dies ist besonders bei hohen Temperaturen wichtig, wo die Hydrolysegeschwindigkeit zunimmt, denn die Durchmischung des Systems und der Phasenwechsel des Methyljodides muß deutlich schneller sein als die Zersetzung, damit die Einhaltung des thermodynamischen Phasengleichgewichtes gewährleistet ist.

Diesen beiden widerstrebenden Forderungen wurde durch die Verwendung zweier etwas unterschiedlicher experimenteller Verfahren Rechnung zu tragen versucht, die in der Folge mit Versuchsverfahren 1 und 2 bezeichnet werden.

Für die Zersetzungsversuche zur Ermittlung des Verteilungskoeffizienten wurde wieder die im ersten experimentellen Teil beschriebene Anlage mit Stahl Druckbehälter und Flüssigchromatograph verwendet (Abbildung 3). Für den einen Teil der Versuche - **V e r s u c h s v e r f a h r e n 1** - wurde dabei ein Einsatz im Reaktor montiert, der

einen Rührer für die flüssige Phase und die Gasphase in der Mitte des Reaktors zentrierte und als Strombrecher diente. Der Rührer bestand flüssigerseits aus einem Magnetrührstab, der über eine Welle mit einem Rührblatt für die Gasphase verbunden war. Die Anordnung ist in Abbildung 20 wiedergegeben. Bei der Konstruktion wurde Wert darauf gelegt, daß durch die Rührerlagerung keine Totvolumina entstanden, die vom durchmischten Hauptvolumen getrennt sind. Der Einsatz bestand aus Edelstahl und in geringem Umfang aus Teflon. Um die genaue Einstellung einer Drehzahl zu ermöglichen, wurde der benützte Magnetrührer mit einer Drehzahlmessung nachgerüstet.

Meist wurde eine Drehzahl von 20/s eingestellt. Die Umdrehungsfrequenz konnte auf 0,1/s genau abgelesen werden. Der Druck in der Gasphase, der für die Entnahme von Flüssigkeitsproben erforderlich war, wurde durch Zudosierung von Preßluft oder Stickstoff eingestellt. Meist wurde ein Druck von 500 kPa verwendet, der eine gute Förderung von Proben gewährleistete. Der Druck konnte bei der Dosierung von Preßluft mit einem einfachen Spiralmanometer in der Preßluftanlage auf etwa 20 kPa genau gemessen werden. Während der Versuche, die der Überprüfung eines Einflusses des Gasdruckes dienten, wurden jedoch Stickstoff und ein Membran-Druckmesser mit einer Meßgenauigkeit von etwa 1 kPa verwendet. Die Temperaturregelung und -messung erfolgte in ähnlicher Weise wie im ersten experimentellen Teil beschrieben. Allerdings wurde die Isolierung des Reaktordeckels verbessert, um den Temperaturunterschied zwischen Gasphase und flüssiger Phase möglichst gering zu halten. In der Regel lag die Temperatur der Gasphase etwa 1 K unter der der flüssigen Phase, während innerhalb der flüssigen Phase keine Temperaturunterschiede feststellbar waren. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die flüssige Phase. Diese bestand aus einer 0,1 M Borsäurelösung mit 0,001 M Lithiumhydroxid. Es wurden die gleichen Chemikalien wie bei den früher beschriebenen Versuchen verwendet.

Vor dem Versuch wurde der Reaktor mit einem abgemessenen Volumen Borsäurelösung befüllt - bei den meisten Versuchen 600 cm^3 bei Raumtemperatur -, der Reaktor verschlossen und aufgeheizt. Nach Erreichen der Versuchstemperatur wurde schrittweise der Druck in der Gasphase

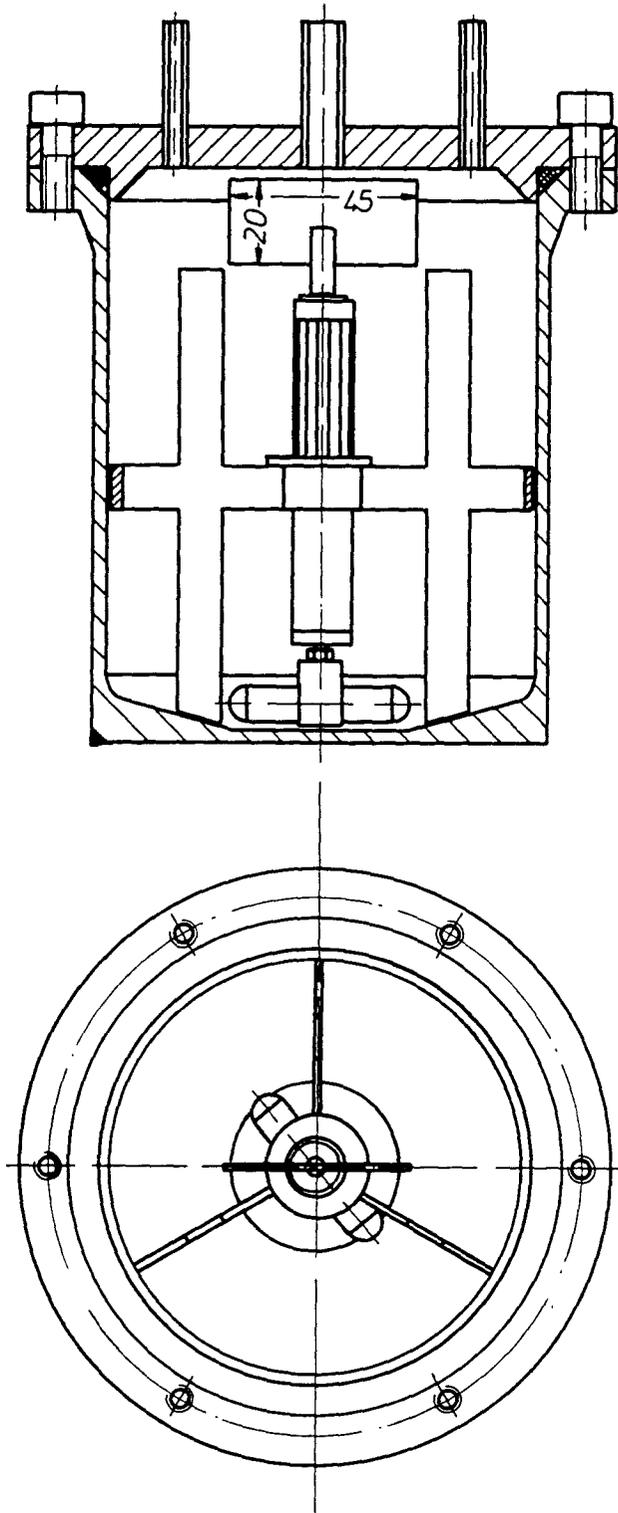


Abbildung 20: Reaktor für Zersetzungsversuche im Zweiphasensystem gemäß Versuchsverfahren 1

eingestellt. Durch das Septum wurde dann die gewünschte Menge Methyljodid langsam in die Gasphase injiziert, und mit der Entnahme von Flüssigproben in die Probeschleife des Flüssigchromatographen begonnen. Meist wurden 25 mm^3 Methyljodid injiziert, was zu einer maximalen Konzentration von $2,5 - 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ in der flüssigen Phase führte. Die Konzentration stieg von sehr geringen Anfangswerten schnell an und erreichte nach etwa 15 Minuten einen Wert, der von da an mit einer gleichbleibenden Zeitkonstante abfiel.

Die weitere Auswertung des Zeitverhaltens der Methyljodidkonzentration entspricht ganz den früher bei den Einphasen-Versuchen dargestellten Verfahren, nur ist das Resultat die gesuchte Zerfallskonstante k_3 des Methyljodides im Zweiphasensystem nach Gleichung /35/. Die Korrelation der Meßpunkte mit der Regressionsgeraden betrug 99,9 % oder mehr. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für k_3 , die in verschiedenen Meßreihen bei 363 K erzielt wurden, lag bei 3 %. Sie ist vor allem durch Ungenauigkeiten in der Befüllung des Reaktors und bei den Analysen bedingt. Die Schwankungen gehen zweimal in die Auswertung ein, die zum Verteilungskoeffizienten führt: Zum einen direkt im Zähler von Gleichung /36/, zum anderen in bezug auf die Differenz $k_1 - k_3$ im Nenner, die 29 bis 66 % vom Mittelwert betrug. Daraus kann ein typischer mittlerer Fehler von etwa 10 % abgeleitet werden.

Bei höheren Temperaturen wurde eine andere Versuchstechnik verwendet - **V e r s u c h s v e r f a h r e n 2**. Dabei wurde der Rührereinsatz aus dem Reaktor genommen, und durch entsprechende Flüssigkeitsdosierung nur ein anfängliches Gasvolumen von etwa 140 cm^3 zugelassen. Durch die thermische Ausdehnung der Flüssigkeit wurde das Gasvolumen noch komprimiert. Der Reaktorinhalt wurde nur mit einem Magnetrührstab mit einer Drehzahl von 21/s durchmischt. Dabei wird durch die in der Flüssigkeit auftretenden Zentrifugalkräfte eine Eintrichterung der Flüssigkeitsoberfläche hervorgerufen, und ständig ein Teil des Gases in Blasen unter die Flüssigkeit verwirbelt. Von diesem Verfahren wurde eine Verbesserung des Stofftransportes erwartet, die notwendig war, um bei den hohen Temperaturen ein Phasengleichgewicht annähernd aufrechterhalten zu können. Diese Erwartung wurde insoweit erfüllt, als bereits 30 s nach Versuchsbeginn auswertbare Meßpunkte

erzielt werden konnten. Eine Druckbelüftung war nicht erforderlich, da durch die natürlichen physikalischen Umstände ein für die Probenahme ausreichender Innendruck vorlag. Wie bei den Zersetzungsversuchen ohne Gasphase mußten mehrere Methyljodidinjektionen pro Versuch vorgenommen werden - meist 8 mm^3 Methyljodid -, um eine genügende Zahl von Messungen zu erhalten. Bis zur vollständigen Zersetzung des Methyljodides aus einer einzelnen Injektion konnten zu wenige Chromatogramme aufgenommen werden, um eine sinnvolle Auswertung des Versuchs zu ermöglichen.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_3 , die bei den Zweiphasenversuchen nach den beiden verschiedenen Methoden gemessen worden waren, wurden mittels Formel /36/ in Werte für den Verteilungskoeffizienten a umgerechnet. Dabei wurde für die Zersetzung in der flüssigen Phase einheitlich eine Geschwindigkeitskonstante k_1 nach Gleichung /2/ angenommen. Die Volumenverdrängung des Rührereinsatzes, die Volumenveränderung der Phasen aufgrund der thermischen Ausdehnung der Flüssigkeit (75) und durch Probenahme wurden bei der Errechnung des Phasenverhältnisses v_g/v_f berücksichtigt.

Vor allem wegen des geringen Gasphasenvolumens aber auch wegen der schnelleren Zersetzung, die mehrfache Injektionen erforderte, sind die Ergebnisse, die mit Versuchsverfahren 2 erzielt wurden, weniger genau. Es werden nur Versuchsergebnisse berichtet, bei denen die Korrelation der Meßpunkte mit der Regressionsgeraden wenigstens 97,5 % betrug. Die Standardabweichung dieser ausgewählten Versuchsergebnisse vom Mittelwert für k_3 bei konstanter Temperatur betrug bis zu 7 %. Wegen der geringeren Differenz $k_1 - k_3$ von etwa 24 % ergaben sich mittlere Schwankungsfehler von bis zu 35 % für die errechneten Verteilungskoeffizienten. Bei diesem Meßverfahren dominiert jedoch der systematische Meßfehler, auf den in den folgenden Seiten noch eingegangen wird.

3.4 Messungen des Verteilungskoeffizienten

3.4.1 Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten im Bereich von 333 bis 393 K (Versuchsverfahren 1)

Zur Messung des Verteilungskoeffizienten wurde der bereits beschriebene Stahlreaktor verwendet, der nur zum Teil mit Borsäure gefüllt wurde, so daß im oberen Teil ein Gasraum übrig blieb. Die beiden Phasen wurden mittels zweier gekoppelter Rührer in sich durchmischt. Die experimentellen Details wurden oben wiedergegeben.

Zunächst wurden Versuche zur Ermittlung des Einflusses einiger experimenteller Parameter durchgeführt, um die Gültigkeit der vorausgesetzten Annahmen zu prüfen und zur Ermittlung günstiger Arbeitsbedingungen. Dabei wurde der Füllstand v_g/v_f von 0,314 bis 0,969 verändert, die Drehzahl von 13,7 bis 20,0/s, die Methyljodidmenge von 12 bis 50 mm³ und der Gasdruck von 200 bis 790 kPa. Die Temperatur wurde bei 363 K konstant gehalten. Die anderen Parameter wurden zu $v_g/v_f = 0,645$, 20/s, 25 mm³ und 500 kPa gewählt, wenn sie in der Meßreihe nicht variiert wurden. Es konnte jedoch keine systematische Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von diesen thermodynamischen und betrieblichen Größen festgestellt werden. Es wurde daraus geschlossen, daß das Phasengleichgewicht nicht wesentlich durch kinetische Größen beeinflußt war.

Nach den vorstehend beschriebenen Ergebnissen blieb die Temperatur als einzige Einflußgröße übrig. Die hier beschriebenen Versuche zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wurden nur unter Variation der Versuchstemperatur von 333 K bis 393 K durchgeführt. Die anderen Versuchsbedingungen wurden so wie oben angegeben eingestellt.

Typische Meßresultate sind in Abbildung 21 dargestellt. Die bei variiertem Versuchstemperatur gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Zersetzung im Zweiphasensystem, die Befüllungsverhältnisse des Reaktors und die daraus errechneten Verteilungskoeffizienten sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Die unter den oben angegebenen Bedingungen, aber bei einem variierten Gasdruck erhaltenen, Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 23 enthalten.

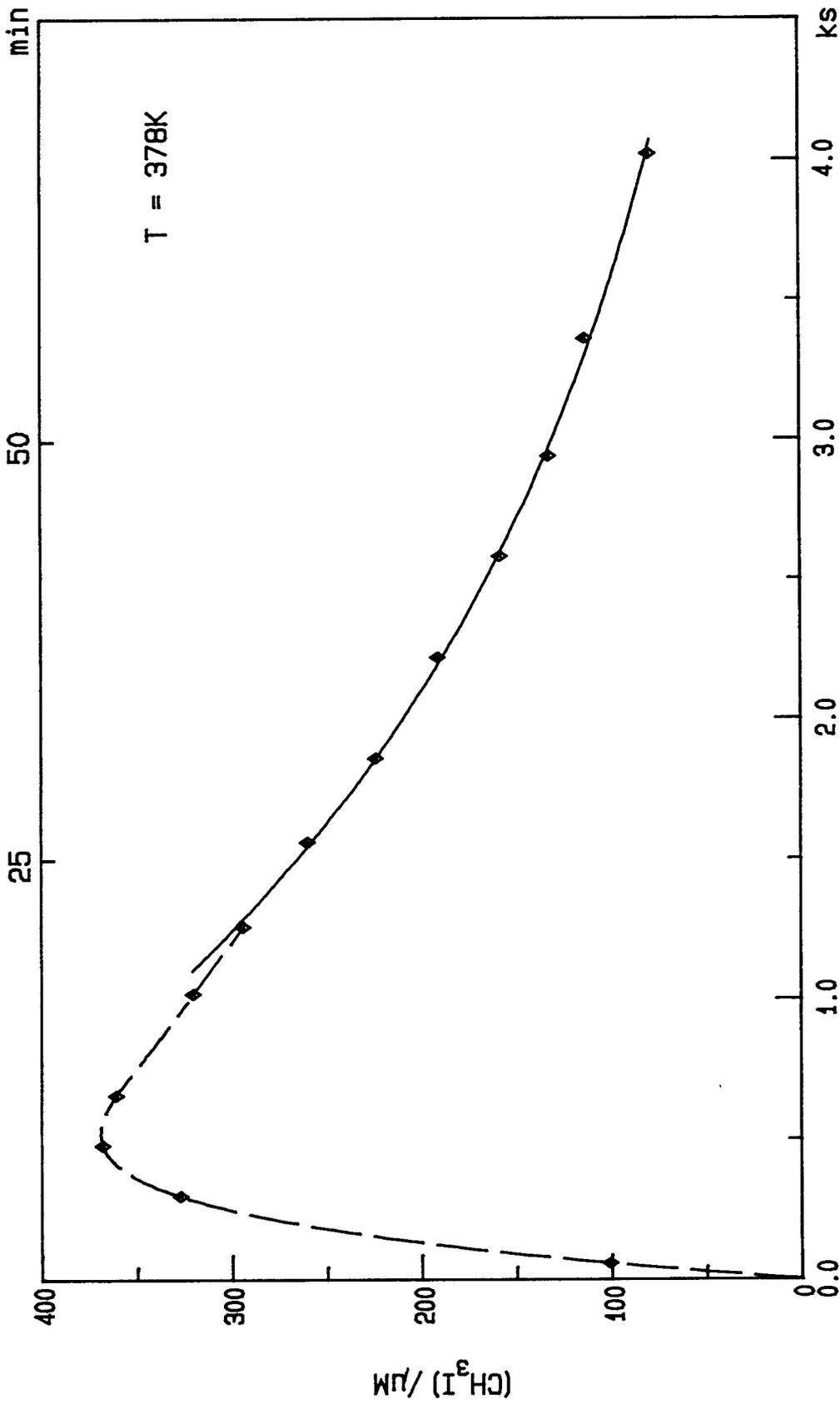


Abbildung 21: Zeitabhängigkeit der Methyljodidkonzentration in der wässrigen Phase (die durchgezogene Exponentialkurve deutet den für die Ermittlung von k_3 geeigneten Bereich an); $V_{f0} = 600 \text{ cm}^3$ (kalt)

Tabelle 22: Verteilungskoeffizient bei $T = 333 \text{ K}$ bis $T = 393 \text{ K}$
(gemessen nach Versuchsverfahren 1)

T/K	a	$k_3 \times 10^6 \text{s}$	$k_1 \times 10^6 \text{s}^*$	v_g/v_f
333	1,99	6,64	8,91	0,681
348	1,38	32,4	47,9	0,661
363	1,18	135	209	0,645
378	1,01	479	776	0,626
393	0,62	1302	2570	0,603
393	0,63	1292	2570	0,626

* mit Gleichung /2/ errechnet (45)

Tabelle 23: Geschwindigkeitskonstante k_3 bei $T = 363 \text{ K}$, $v_g/v_f = 0,645$ und variiertem Gasphasendruck (Versuchsverfahren 1)

p/kPa	$k_3 \times 10^4 \text{s}$
200	1,28
207	1,35
500	1,35
790	1,31

Die ermittelten Verteilungskoeffizienten werden später diskutiert. Die in Abbildung 24 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen jedoch schon an dieser Stelle, daß für diese Art der Versuchsdurchführung eine sinnvolle obere Temperatur gegeben worden war. In der Abbildung sind wegen der vorgenommenen Normierung des Zeitmaßstabes die Ergebnisse, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, gut miteinander zu vergleichen, was die Vorgänge bis zur Einstellung des Phasengleichgewichtes betrifft. Diese Vorgänge verlaufen mit einer von der Temperatur unabhängigen Geschwindigkeit, während die chemische Reaktionsgeschwindigkeit schnell mit der Temperatur zunimmt. Mit steigender Temperatur der Versuche laufen sie daher im Verhältnis zur chemischen Zersetzung immer langsamer ab und beeinflussen zunehmend den Zeitverlauf der Methyljodidkonzentration. Bei der höchsten Temperatur von 393 K, bei der das Untersuchungsverfahren 1 noch eingesetzt wurde, beträgt die Zeitkonstante für die angenommene exponentielle Einstellung des Phasengleichgewichtes schon etwa ein Viertel der Zeitkonstante für die chemische Zersetzung. Damit ist ein deutlich kritischer Wert für dieses Verhältnis erreicht. Es kann jedoch noch eine Auswertung vorgenommen werden. Eine zehnfach schnellere Einstellung des Phasengleichgewichtes als die chemische Reaktion kann als befriedigendes Verhältnis dieser Zeitkonstanten angesehen werden. Bei allen niedrigeren Versuchstemperaturen war dies noch gegeben.

3.4.2 Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten im Bereich von 408 bis 423 K (Versuchungsverfahren 2)

Das vorstehend beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur war bis 393 K durchführbar. Bei höheren Temperaturen wurde die Hydrolysereaktion zu schnell, um noch verlässliche Versuchsergebnisse zu liefern. Bei Temperaturen ab 378 K wurde daher noch ein zweites Verfahren erprobt, das eine wesentlich schnellere Einstellung eines Phasengleichgewichtes gestattete. Dabei wurde nur ein geringes Gasvolumen im Reaktor belassen und während des Versuches mit der flüssigen Phase verwirbelt. Wegen des geringen Anteils der Gasphase am Gesamtvolumen waren die

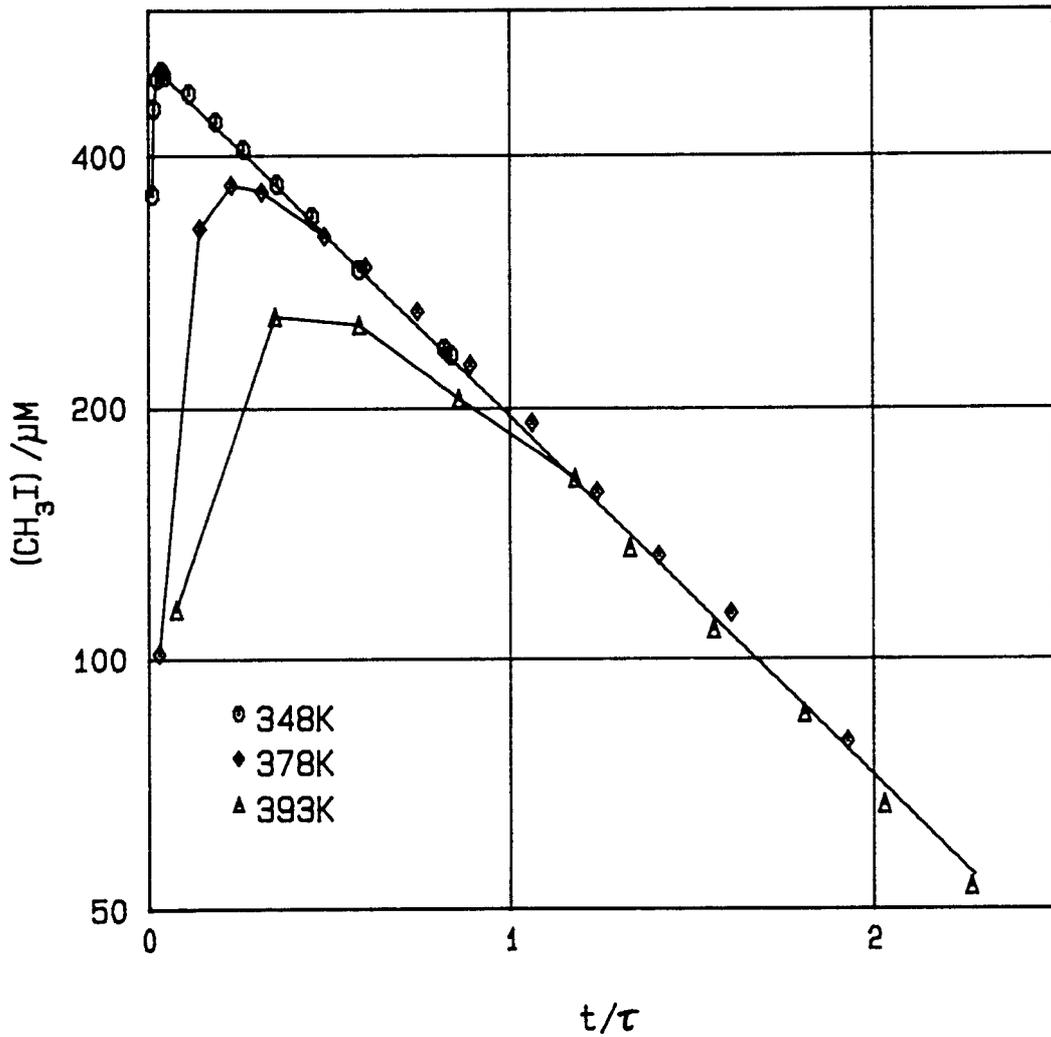


Abbildung 24: Versuchsergebnisse mit Versuchsverfahren 1 bei verschiedenen Temperaturen; $V_{f0} = 600 \text{ cm}^3(\text{kalt})$;
 $\tau = 1/k_3$

beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_3 bei Versuchstemperaturen von 378 K und 393 K jedoch nicht mehr genügend von den Hydrolysekonstanten k_1 zu unterscheiden, um noch sinnvoll ausgewertet werden zu können. Die für die Messung günstigere Gleichgewichtslage bei den höheren Temperaturen 408 K und 423 K gestattete jedoch eine Auswertung.

Die dort erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Zersetzung und die daraus errechneten Verteilungskoeffizienten sind in Tabelle 25 aufgeführt. Bei diesen Versuchen wurde die maximale Drehzahl von etwa 21/s verwendet und der sich natürlich durch die Kompression der Gasphase und durch den Dampfdruck des Wassers ergebende Druck (77).

In Abbildung 26 sind einige Versuchsergebnisse in der bereits bekannten normierten Zeitskala dargestellt. Die Verbesserung der Vermischungsverhältnisse kann durch Vergleich mit Abbildung 24 ersehen werden. Die Zeitkonstante für die Hydrolyse im Zweiphasensystem betrug bei diesen Versuchen noch wenigstens das 8fache der Zeitkonstante für die Einstellung des Phasengleichgewichtes.

Bei der höchsten verwendeten Versuchstemperatur 423 K wurde wieder eine Versuchsreihe mit reduzierter Drehzahl durchgeführt, um einen Einfluß von Transportprozessen auf das Versuchsergebnis erkennen zu können. Die Rührerdrehzahl betrug etwa 17/s, die sonstigen Versuchsbedingungen wurden nicht verändert. Bei der niedrigeren Drehzahl wurde im Mittel eine 10 % kleinere Geschwindigkeitskonstante ermittelt. Die Streubereiche der beiden Meßreihen überschneiden sich nicht mehr. Dieser Unterschied reicht hin, um die Annahme zu rechtfertigen, daß das beobachtete Verteilungsverhalten bereits durch die Kinetik des Phasenüberganges beeinflusst war.

3.5 Diskussion der Ergebnisse

Es wurden Messungen des Verteilungskoeffizienten bei Temperaturen zwischen 333 K und 423 K und bei variiertem Druck durchgeführt. Die Methyljodidkonzentration in der wässrigen Lösung betrug dabei einige

Tabelle 25: Verteilungskoeffizient bei $T = 408\text{ K}$ und 423 K gemessen mit Versuchsverfahren 2

$k_3 \times 10^3$	Mittel k_3	$k_1 \times 10^3$ *	v_g/v_f	a	T/K
5,44	5,72	7,24	0,0758	0,29	408
5,47					
5,72					
6,25					
14,2	14,6	18,6	0,0647	0,24	423
14,6					
15,0					

* mit Gleichung /2/ (45) errechnet.

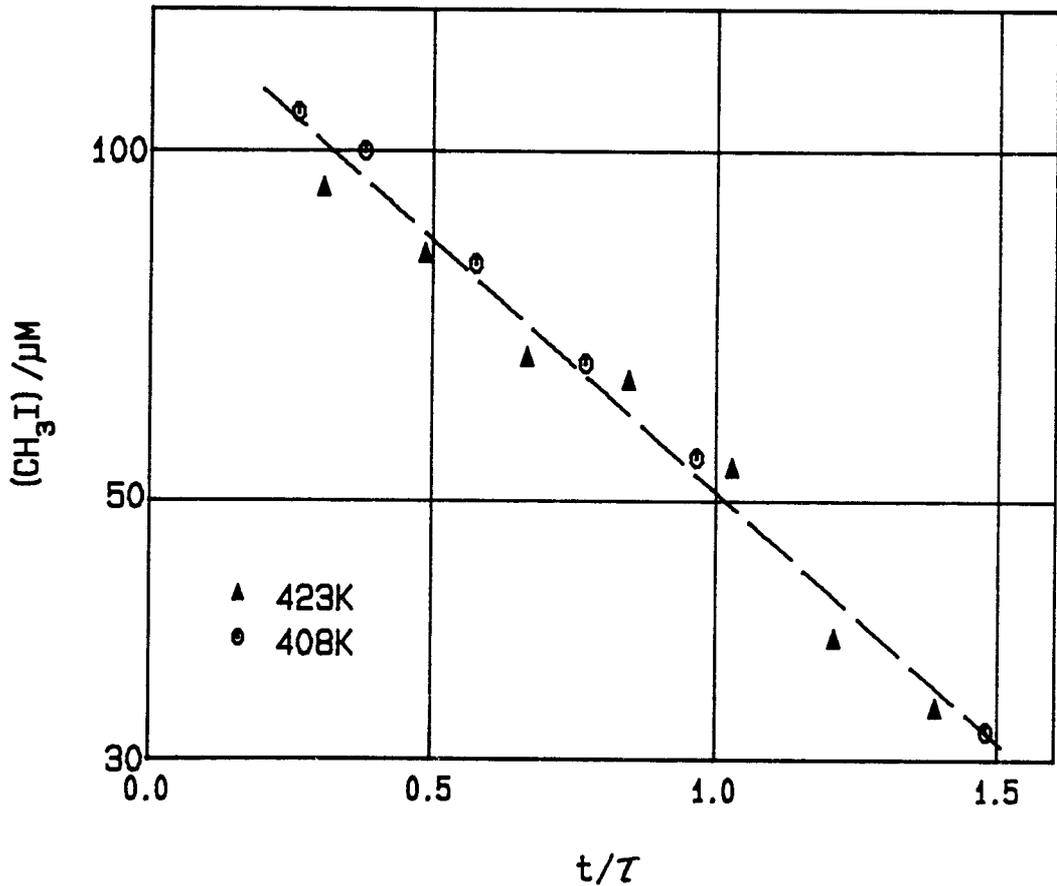


Abbildung 26: Versuchsergebnisse mit Versuchsverfahren 2 bei zwei Temperaturen; $V_{f0} = 900\text{ cm}^3(\text{kalt})$; $\tau = 1/k_3$

10⁻⁴M. Die Messungen bestimmen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Methyljodides in dem Zweiphasensystem. Durch Vergleich dieser Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Hydrolysegeschwindigkeit in Abwesenheit einer Gasphase ergibt sich unter Berücksichtigung der Volumenanteile der beiden Phasen nach Formel /36/ der Verteilungskoeffizient des Methyljodides zwischen wässriger Lösung und Gasphase.

Voraussetzungen für die Ermittlung des thermodynamischen Verteilungskoeffizienten mit diesem Verfahren sind, daß das thermodynamische Verteilungsgleichgewicht tatsächlich annähernd erreicht wird, obwohl ständig durch Hydrolyse Methyljodid aus dem System entfernt wird und, daß das Methyljodid in der Gasphase hinreichend stabil ist. Diese Voraussetzungen wurden experimentell überprüft. Die Untersuchungen zur Stabilität des Methyljodides in der Gasphase sind in Kapitel 4 zusammengefaßt und ergaben, daß die hier getroffene Annahme der Stabilität gerechtfertigt ist. Die Variation von geeigneten Versuchsparametern bei den Zweiphasenversuchen ergab beim Versuchsverfahren 1 keine Hinweise, die auf ein Abweichen vom thermodynamischen Gleichgewicht hindeuten. Beim Versuchsverfahren 2 muß dies jedoch befürchtet werden.

Die bei diesen letzteren Versuchen beobachtete Abhängigkeit der Ergebnisse von der Rührerdrehzahl kann nicht verstanden werden, wenn nur die für die Durchmischungsvorgänge notwendige Zeit zur Erklärung herangezogen wird. Die bei diesen Temperaturen hohe Hydrolysegeschwindigkeit von etwa 1 %/s legt die Erklärung nahe, daß bereits der Transport in der Phasengrenzschicht Einfluß auf den gesamten Phasentransport des Methyljodides hat (76). Diese Erscheinung verhindert auch bei guter Durchmischung eine Einstellung des thermodynamischen Verteilungsverhältnisses und erzwingt ein Phasengleichgewicht, das durch kinetische Größen wesentlich beeinflusst ist.

Angesichts der großen Widersprüche in den bisherigen Messungen des Verteilungskoeffizienten kann den mit dem zweiten Versuchsverfahren erzielten Näherungswerten jedoch trotzdem großer Wert zukommen, wenn die Richtung der Abweichung angegeben werden kann. Dies ist leicht möglich, da die Richtung des Methyljodidtransportes bei ständigem Ab-

bau in der flüssigen Phase feststeht. Die zu langsame Nachlieferung von Methyljodid in die flüssige Phase führt zu einem langsameren Abbau des Methyljodides im Gesamtsystem. Die zu kleinen Geschwindigkeitskonstanten, die daher bestimmt werden, führen zu einem kinetisch beeinflussten Verteilungskoeffizienten, der kleiner ist als der thermodynamische Verteilungskoeffizient und die Tatsache beschreibt, daß mehr Methyljodid in der Gasphase vorliegt, als es dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Die nach dem Versuchsverfahren 2 ermittelten Werte sind daher als untere Abschätzung für den thermodynamischen Verteilungskoeffizienten bei der jeweiligen Meßtemperatur zu betrachten.

Die Meßergebnisse sind in Abbildung 27 zusammengestellt und mit denen von Glew (68) und Nishizawa (69) verglichen. Mit diesen Experimentatoren wurde die beste Übereinstimmung erzielt. Wie aus Abbildung 19 hervorgeht, liegen diese Vergleichswerte im Verhältnis zu anderen in der Literatur angegebenen Verteilungskoeffizienten im oberen Bereich.

Wenig Übereinstimmung kann mit den Angaben von Hasty und Schwendiman festgestellt werden, die deutlich niedrigere Werte und eine stärkere Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten berichten (73). Für diese Unterschiede können experimentelle Gründe gefunden werden. So wurde bei dem Verfahren dieser Experimentatoren, bei dem die Methyljodidkonzentration nur in der Gasphase bestimmt wurde, keine ständige Durchmischung vorgenommen, so daß ein Abweichen vom Phasengleichgewicht wahrscheinlich ist. Bei dem anderen verwendeten Verfahren wurde die wässrige Phase direkt mittels Gaschromatographie auf Methyljodid analysiert. Dieses Verfahren wurde für die vorliegende Arbeit ebenfalls erprobt und als ungeeignet verworfen, weil das Methyljodid bei der Verdampfung der Analyseprobe im Gaschromatographen unkontrollierbar zersetzt wird. Beide experimentelle Fehler führen zu niedrigen Werten für den Verteilungskoeffizienten. Im Bereich hoher Temperaturen ist ein Vergleich mit diesen Angaben nicht direkt möglich. Extrapoliert man jedoch die Angaben dieser Experimentatoren, so erhält man Verteilungskoeffizienten, die sogar deutlich unter den hier nur als untere Abschätzung betrachteten Ergebnissen nach dem zweiten Meßverfahren liegen.

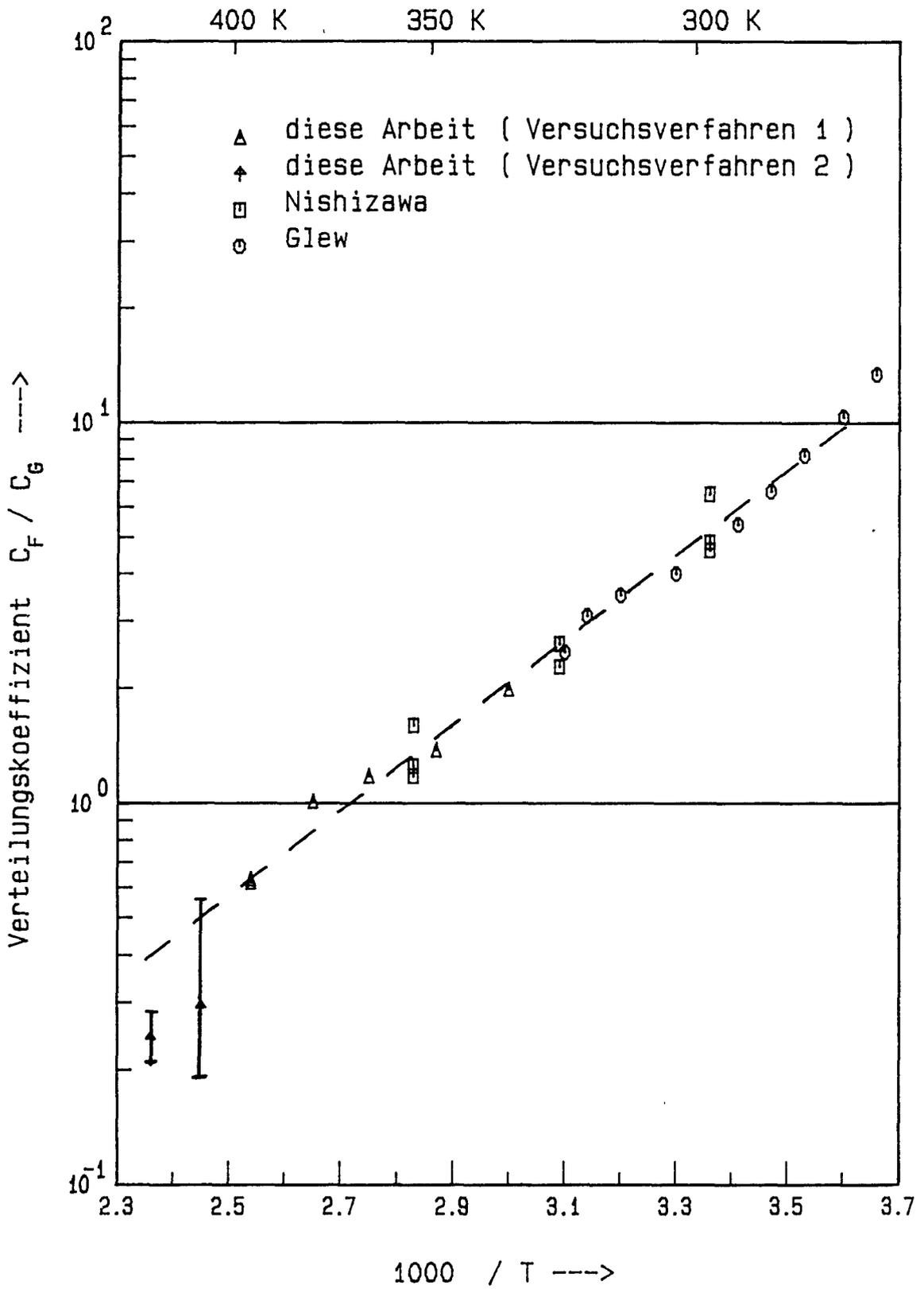


Abbildung 27: Eigene und fremde (68, 69) Meßwerte für den Verteilungskoeffizienten

Die von Postma (70) ermittelten Werte, die etwa bis zu der gleichen Temperaturobergrenze reichen, die hier mit dem ersten Meßverfahren erreicht wurde, haben bei diesen hohen Temperaturen einen ähnlichen absoluten Betrag, die Temperaturabhängigkeit dieser Meßwerte ist jedoch deutlich geringer - auch im Vergleich zu allen anderen Angaben. Die hier bestimmte Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten ergibt eine Verflüchtigungsenthalpie von 19,4 kJ/mol, von Nishizawa wird 20 kJ/mol angegeben und von Glew 33 bis 18,5 kJ/mol mit der Temperatur fallend. Wie bereits ausgeführt wurde, können diese Werte in einen sinnvollen Zusammenhang mit der Verdampfungsenthalpie des Methyljodides gebracht werden. (Auch die Dampfdruckkurve des Methyljodides (70) zeigt eine geringe Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie.) Die von Postma berichteten Verteilungskoeffizienten führen jedoch zu einer Verflüchtigungsenthalpie von nur 8,2 kJ/mol, was sich theoretisch nicht leicht erklären läßt.

Die anderen vorliegenden Meßwerte, insbesondere die umfangreicheren Messungen von Nishizawa (69) und von Glew (68) ergeben jedoch mit den hier gemessenen Verteilungskoeffizienten zusammen ein recht geschlossenes Bild in einem Temperaturbereich von 273 K bis 393 K. Auch die nach dem zweiten Versuchsverfahren hier gemessenen Näherungswerte für den Verteilungskoeffizienten fügen sich gut in dieses Bild ein, wenn ihr Charakter als untere Grenzwerte berücksichtigt wird. Eine einheitliche Darstellung gemäß Gleichung /37/ führt zu einer guten

$$\ln a = -6,97 + 2\ 641/T \qquad /37/$$

Korrelation von 98 % mit den Meßwerten, obwohl keine Temperaturabhängigkeit der Verflüchtigungsenthalpie berücksichtigt wurde. Deren Mittelwert beträgt entsprechend 22 kJ/mol. Bei dieser und früheren Berechnungen der Schwellenenergie aus eigenen Messungen wurden immer nur die zuverlässigeren Meßwerte nach dem ersten Versuchsverfahren zugrunde gelegt.

Eine Druckabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten liegt im Bereich von 200 bis 790 kPa nicht vor, wie aus den hier durchgeführten Messungen hervorgeht. Auch verschiedene Konzentrationen von $10^{-2}M$ bis

$10^{-9}M$ von Methyljodid in der flüssigen Phase, unter denen die eigenen und fremden Messungen erzielt wurden, die zu Gleichung /37/ beitragen, führten zu übereinstimmenden oder konsistenten Werten für den Verteilungskoeffizienten.

Die fallende Tendenz der ermittelten Verflüchtigungsenthalpien mit zunehmender Temperatur sowie die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie legen eine entsprechende Darstellung anstelle von Gleichung /37/ nahe. Angesichts der Streuungen der experimentellen Werte ist dies jedoch kaum sinnvoll zu prüfen. Eine temperaturabhängige Darstellung wurde bereits früher gegeben (68). Die damit erzielten Rechenwerte für den Verteilungskoeffizienten zeigen jedoch nur bis zu 323 K Übereinstimmung mit experimentellen Werten. Insgesamt erscheint eine Beschreibung des temperaturabhängigen Verteilungskoeffizienten mittels Gleichung /37/ daher am ehesten geeignet. Eine Extrapolation der bis 393 K gesicherten Erkenntnisse auf höhere Temperaturen bis 425 K ist durch die hier erhaltenen experimentellen Näherungswerte gerechtfertigt. Die lineare Extrapolation führt in diesem Temperaturbereich wegen der Vernachlässigung der Abnahme der Verflüchtigungsenthalpie im Zweifelsfalle zu etwas zu niedrigen Verteilungskoeffizienten.

Das hier verwendete Verfahren zur Messung des Verteilungskoeffizienten hat im Vergleich zu den meisten bisher verwendeten Verfahren einen höheren Temperaturbereich erschlossen. Das einzige bei Temperaturen ab 360 K noch konkurrierende Meßverfahren (70) ist auf die Messung an gesättigten Lösungen beschränkt und führt zu Ergebnissen, die schwer mit einer theoretischen Betrachtung in Einklang zu bringen sind.

Die erhaltenen Meßwerte für den Verteilungskoeffizienten und die Bewertung der vorliegenden Kenntnisse erlauben eine bessere Beurteilung des Verteilungsverhaltens des Methyljodides unter den Bedingungen von Kernschmelzunfällen, als sie bisher möglich war.

4 ERGÄNZENDE UNTERSUCHUNG DER STABILITÄT DES METHYLJODIDES IN DER GASPHERE

Im vorhergehenden Kapitel dieser Arbeit wurde das Verteilungsverhalten des Methyljodides zwischen seiner wässrigen Lösung und der überstehenden Gasphase untersucht. Bei der Auswertung dieser Meßergebnisse wurde vorausgesetzt, daß sich das Methyljodid in der Gasphase nicht zersetzt, oder doch so langsam, daß die Zersetzung zu vernachlässigen ist. Die Gasphase bestand aus Luft und Wasserdampf und hatte eine Temperatur bis zu 423 K.

Es ist also zu prüfen, wie schnell sich das Methyljodid in einer derartigen Atmosphäre zersetzt. Die Beantwortung dieser Frage ist auch in bezug auf das Verhalten des Methyljodides bei Kernschmelzunfällen von Interesse, bei denen praktisch die gleichen Bedingungen vorliegen. Vorstellbar sind eine Hydrolyse in der Gasphase, die derjenigen in wässriger Lösung formal ähnlich ist, oder Oxidationsreaktionen mit dem Sauerstoff:



Die über derartige Zersetzungsreaktionen vorliegenden Kenntnisse sind gering. Oberhalb von etwa 700 K wurden sowohl in Stickstoff als auch in Wasserdampf radikalische Zersetzungsreaktionen beobachtet (20,34 - 36). Bei den hier in Frage stehenden Temperaturen liegen jedoch nach meiner Kenntnis keine Beobachtungen vor. Daher sind die beiden angegebenen Reaktionsgleichungen zunächst lediglich als hypothetische Beispiele aufzufassen. Methanol und Methanal sind bereits bei thermodynamischen Berechnungen zu diesem Themenkreis (23) als Gleichgewichtspartner des Methyljodides in Betracht gezogen worden.

Hier wurden zwei grundlegend verschiedene Arten von Gasversuchen durchgeführt: Zunächst wurde gasförmiges Methyljodid in Gasmischungen von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf erhitzt, und seine Beständigkeit geprüft. Die Ergebnisse dieser Versuche und thermodynamischer

Betrachtungen legten es dann aber nahe, auch den Aufbau von Methyljodid aus den hypothetischen Zersetzungsprodukten Methanol und Jodwasserstoff zu untersuchen - die Umkehrreaktion zu Gleichung /38/.

4.1 Experimenteller Teil 3

Die Gasversuche wurden in einem Reaktionsgefäß aus Glas durchgeführt, das Bestandteil einer evakuierbaren Glasapparatur war, die eine Dosierung der Reaktanden gestattete. Der Reaktorinhalt wurde gaschromatographisch auf seine Zusammensetzung untersucht. Das Reaktionsgefäß konnte temperiert werden, und die Temperatur und der Druck in ihm während der Reaktion gemessen werden. Eine Skizze der wichtigsten Anlagenteile ist in Abbildung 28 wiedergegeben.

Der Reaktor bestand aus einem im wesentlichen zylindrischen Gefäß aus Duranglas mit einem Rauminhalt von 1130 cm^3 . Der Reaktorinhalt wurde mit einem langsam drehenden Mehrfach-Blattrührer durchmischt, der ohne Wanddurchführung von außen magnetisch angetrieben wurde. Die Rührerdrehzahl betrug etwa $2/s$. Der Rührer bestand ebenfalls aus Glas. Der Ankoppelungsmagnet war in Teflon gekapselt.

Die Einstellung der Temperatur im Reaktor erfolgte über gleichmäßig auf die gesamte Reaktorwand von außen aufgebrachte Wicklungen von Heizschnüren, deren Heizleistung von einem Zweipunkt-Temperaturregler gesteuert wurde. Um eine möglichst gleichmäßige Beheizung der Reaktorwand zu erreichen, war diese mit Aluminiumfolie umwickelt, und über den Heizwicklungen eine Isolierschicht aus Keramikwolle aufgebracht. Diese Maßnahmen verhinderten zugleich einen Lichteinfall in das Reaktionsvolumen. Die Messung der Temperatur erfolgte mit zwei Ni/CrNi-Thermoelementen, von denen eines an den Regler angeschlossen war, das andere an ein Temperaturmeßgerät. Der Regler wurde mittels des Meßgerätes auf die Reaktionstemperatur eingestellt.

Der begrenzende Faktor bei der Erreichung einer bestimmten Temperatur war die Einstellgenauigkeit des Reglers. Die erreichte Annäherung an die Solltemperatur von 423 K betrug 1 bis 2 K . Die Regelschwankungen

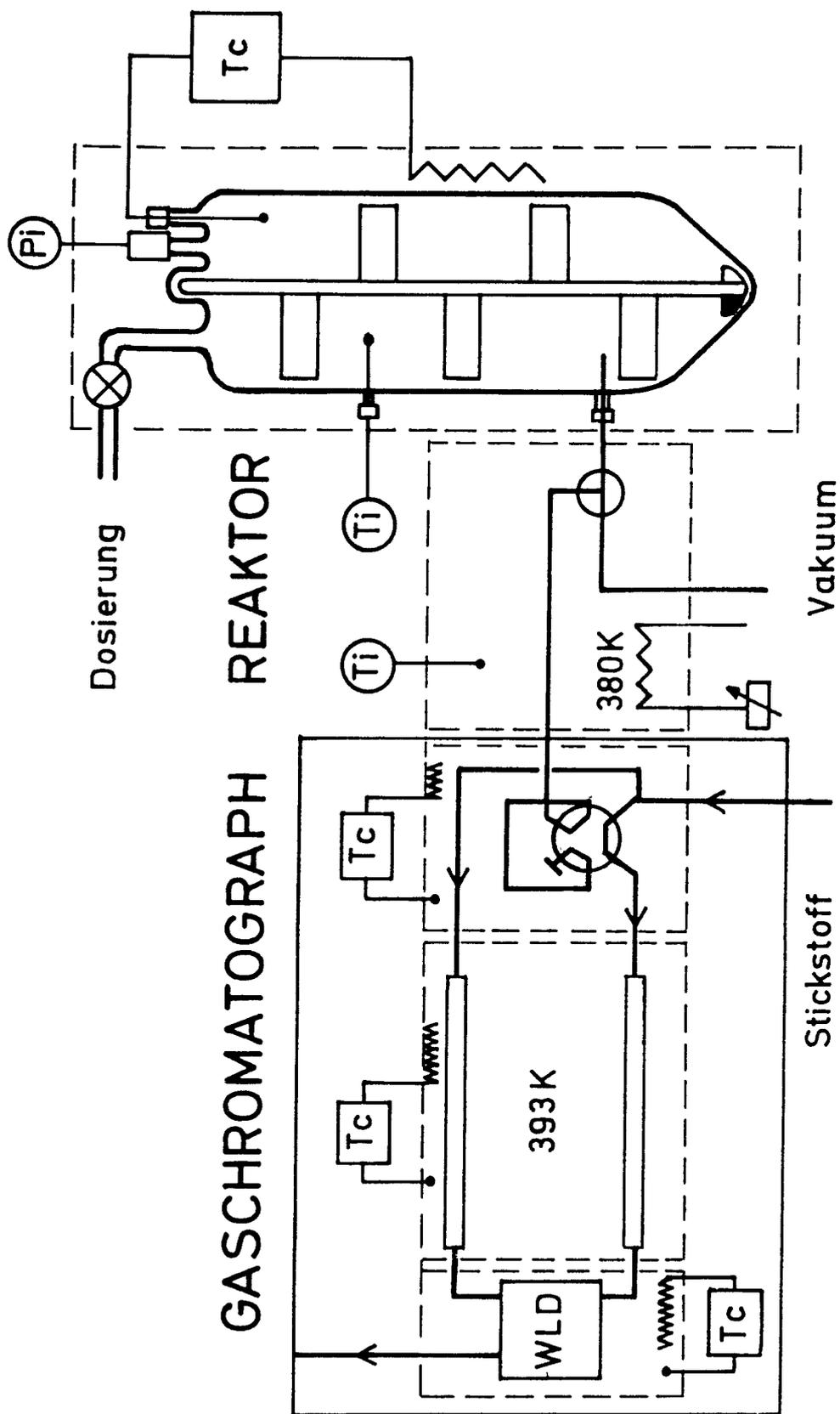


Abbildung 28: Schema des Versuchsaufbaues bei den Gasversuchen (PI = Druckkanzeige, TI = Temperaturanzeige, TC = Temperaturregelung)

lagen in einem Intervall von 1 K, die Meßgenauigkeit der Temperatur lag bei 0,3 K, die Ablesegenauigkeit betrug 0,1 K. Die Thermoelemente waren in Edelstahlröhrchen von 0,5 mm Durchmesser eingekapselt und ragten etwa 5 bis 10 cm in den Reaktor hinein. Sie waren voneinander entfernt angebracht (siehe Skizze). Eine Vertauschung der Meßstellen ergab keine wesentliche Änderung der abgelesenen Temperatur, so daß von einer gleichmäßigen Temperatur der Gas Mischung im Reaktor ausgegangen werden kann.

Der Druck im Reaktor wurde mittels eines Membran-Druckaufnehmers gemessen, der mit einem Präzisionsdruckmesser geeicht wurde. Die Meß- und Ablesegenauigkeit lagen bei 100 Pa.

Die Thermoelemente wurden durch Edelstahlverschraubungen in das Reaktorinnere geführt, die unter Verwendung von Teflondichtungen auf die Anschlußrohre des Reaktors aufgeschraubt wurden. Eine ähnliche Anordnung wurde auch bei der Installation des Druckfühlers verwendet. Der Abschluß gegenüber der Dosierungsapparatur erfolgte durch ein Glasventil mit Teflon-Küken. Derartige Ventile und Hähne gelangten auch sonst in der Dosierungsseite der Apparatur zur Anwendung.

Der Reaktorinhalt wurde mittels eines Gaschromatographen hp 5880 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor untersucht. Als Trägergas diente Stickstoff mit einer Reinheit von 99,996 %. Der Trägergasfluß betrug $10 \text{ cm}^3/\text{s}$. Als Trennsäule wurde eine $1/8''$ Edelstahlsäule mit einer Länge von 1,8 m verwendet, die mit OV 17 auf Chromosorb WAWDMCS (80 - 100 mesh) gefüllt war. Die Temperatur im Säulenofen betrug 393 K. Die chromatographischen Bedingungen wurden so gewählt, daß das Methyljodid möglichst rasch bestimmt werden konnte. Weiter sollte die Temperatur im Gaschromatographen deutlich unter der Reaktortemperatur von 423 K aber über dem Taupunkt des Wasserdampfes liegen. Die gewählten Bedingungen erlaubten keine quantitative Auswertung der gemessenen Peaks von Methanol und Wasser. Jodwasserstoff kann auf diese Weise überhaupt nicht bestimmt werden. Die Bestimmung des Methyljodides war jedoch für die vorliegenden Versuche ausreichend. Die Integration der Chromatogramme erfolgte elektronisch. Eine Eichung konnte an Methyljodid/Stickstoff-Mischungen mit manometrisch gemessenen Gasdrücken

der Komponenten erfolgen. In der Regel war bei den Versuchen jedoch die Ermittlung des absoluten Gasdruckes des Methyljodides nicht erforderlich.

Die zu analysierenden Proben des Gasgemisches im Reaktor wurden in ein evakuiertes Probenvolumen gesaugt, das anschließend in den Trägergasstrom durch die Analysensäule eingeschaltet wurde. Das Probenahmevolumen und die Zuleitungen bestanden aus Edelmetallkapillaren, die mittels eines Mehrwegeventils umgeschaltet wurden. Die gesamte Probenahmeanordnung wurde auf 380 K temperiert. Die Durchführung einer Analyse nahm 10 Minuten in Anspruch. Die Retentionszeit des Methyljodides betrug 7 bis 8 Minuten. In Abbildung 29 ist ein Chromatogramm wiedergegeben.

Der Reaktor wurde vor Versuchsbeginn evakuiert, seine Dichtigkeit überprüft, mit Stickstoff befüllt und thermostatiert. Nach erreichter Temperaturkonstanz wurden der Reaktor wieder evakuiert und die Komponenten des Reaktionsgemisches manometrisch zudosiert. Bei den Zersetzungsversuchen wurde zuerst Wasserdampf in den Reaktor eingelassen, dann gegebenenfalls Sauerstoff, dann das Inertgas Stickstoff und zuletzt das Methyljodid. Bei der Untersuchung des Methyljodidaufbaus wurde zuerst gegebenenfalls Wasserdampf, dann das Methanol zugegeben, danach das Inertgas und zuletzt der Jodwasserstoff. Dadurch konnte die Unsicherheit in der Bestimmung des Reaktionsbeginns möglichst gering gehalten werden, denn der Prozeß der Dosierung konnte sich eine halbe Stunde hinziehen, wenn dabei mehrere flüssige Komponenten zu verdampfen waren. Die Dauer der anschließenden Zersetzungsversuche betrug einige Tage, die der Versuche zum Methyljodidaufbau meist einige Stunden. Bei den ersteren wurden ein oder zweimal am Tag im kurzen Zeitabstand mehrere Analysen der Reaktionsmischung vorgenommen, -meist drei hintereinander-, bei den letzteren am Anfang fortlaufende Einzelanalysen, später Einzelanalysen mit zunehmendem Zeitabstand. Es wurden in der Regel etwa ein Dutzend Proben genommen. Dadurch wurde der Reaktorinhalt im Laufe der Versuche um etwa 4 % verringert.

Das für die Gasversuche benutzte Methyljodid war das schon früher beschriebene, das Wasser war einfach destilliert, das Methanol ein ana-

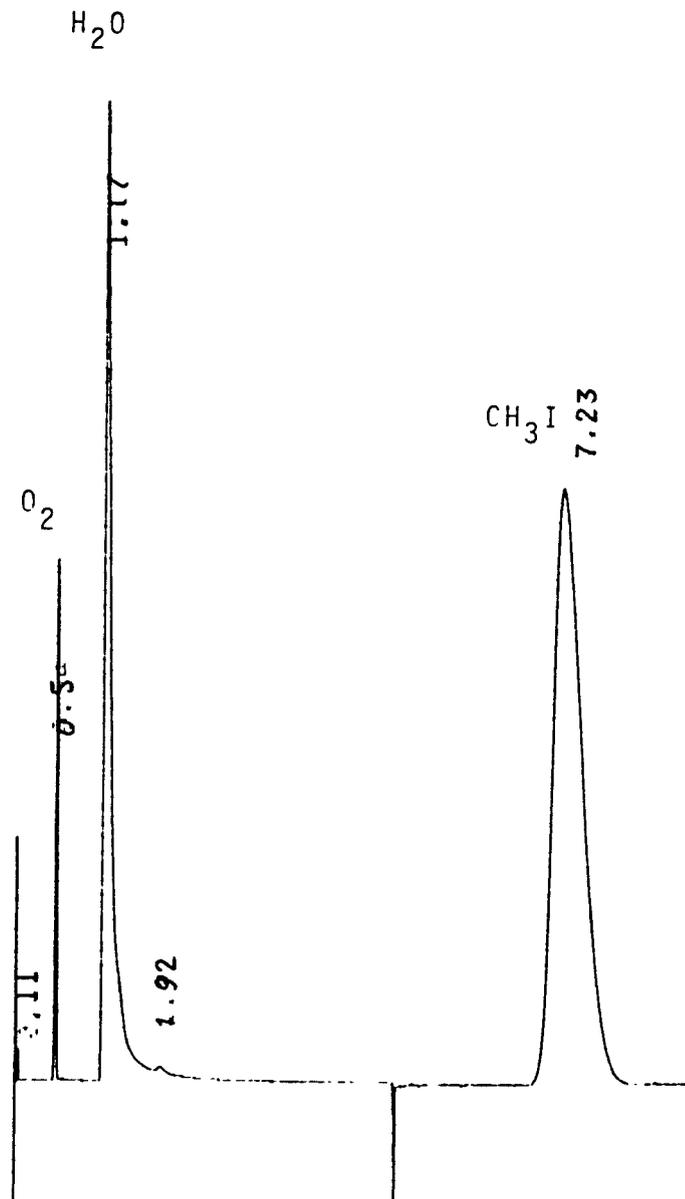


Abbildung 29: Gaschromatogramm aus einem Zersetzungsversuch mit anfänglich 20 kPa O_2 , 20 kPa H_2O , 5 kPa CH_3I ;
Trägergas: 10 cm^3/min N_2
Säule: OV 17 auf Chromosorb WAWDMCS
Temperatur: 393 K
Zeitmaß: 1 cm/min

lytisch reines Produkt. Der Jodwasserstoff hatte eine vom Hersteller (Fa. Merck-Schuchardt) angegebene Reinheit von 98 % und wurde ohne weitere Reinigung aus der Flasche in den Reaktor dosiert. Die Flüssigkeiten wurden vor dem Eindampfen in den Reaktor unter Vakuum entgast.

4.2 Ergebnisse der Gasversuche

4.2.1 Verhalten von Methyljodid in wasserdampf- und sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei 423 K

Das Ziel der hier wiedergegebenen Gasversuche zur Beständigkeit des Methyljodides gegenüber Zersetzungsreaktionen in der Gasphase war es vor allem, ergänzende Informationen bezüglich der Versuche zum Verteilungsverhalten zu gewinnen. Daran waren auch die experimentellen Bedingungen möglichst weitgehend orientiert.

Der Gasdruck des Methyljodides bei den Zersetzungsversuchen wurde zu 5 kPa gewählt. Diese Größe war nach unten durch die Empfindlichkeit des Detektors beschränkt und nach oben durch die Forderung, bei begrenztem Gesamtdruck noch einen deutlichen Überschuß an Reaktanden einsetzen zu können. Die Reaktanden Wasserdampf und Sauerstoff wurden mit Gasdrücken bis zu 45 kPa zugegeben. Bezüglich des Sauerstoffes sind damit Bedingungen gegeben, die nahe bei denen der Versuche zum Verteilungsverhalten liegen. Der dort z.T. wesentlich höhere Wasserdampfdruck kann in einer Glasapparatur nicht nachvollzogen werden. 45 kPa Wasserdampf entsprechen einer Sättigungstemperatur von etwa 350 K (77). Der Gesamtdruck wurde mit Stickstoff auf einen einheitlichen Sollwert von 95 kPa eingestellt. Die Reaktionstemperatur wurde einheitlich zu 423 K gewählt, nachdem erste Experimente bei 393 K keine Zersetzungseffekte gezeigt hatten, die sinnvoll quantitativ auswertbar waren.

Zunächst wurden Versuche mit Methyljodid in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um die Abnahme des Methyljodides durch die Entnahme von Analysenproben zu ermitteln und mögliche zeitabhängige Ne-

benefekte zu entdecken. Die Versuche ergaben jedoch, daß keine Zeitabhängigkeit des Methyljodiddruckes vorlag, sondern lediglich eine Verminderung durch Probenahme. Der Reaktorinhalt verminderte sich durch eine Probe um 3,5 Promille. Aus diesem Wert wurden Korrekturen der Analysenergebnisse bei späteren Zersetzungsversuchen abgeleitet.

Bei diesen war die Reaktionsatmosphäre bei gleicher Temperatur, gleichem Gesamtdruck und gleichem Gasdruck des Methyljodides mit Sauerstoff und/oder Wasserdampf versetzt. Es wurde gefunden, daß die Abnahme des korrigierten Methyljodiddruckes p im Rahmen der Meßgenauigkeit mit einem exponentiellen Zeitverlauf in Einklang zu bringen war:

$$p = p_0 \cdot \exp(-k_z \cdot t) \quad /40/$$

Unter Annahme dieses Zeitgesetzes wurde durch Regressionsanalyse aus den bereinigten Meßwerten ein Startdruck an Methyljodid p_0 und die Zerfallskonstante k_z berechnet. Die bei verschiedener Zusammensetzung der Reaktionsatmosphäre erhaltenen Zerfallskonstanten sind in Tabelle 30 zusammengestellt. Der Startwert p_0 für den Druck des Methyljodides wurde für die normierte Darstellung der experimentellen Ergebnisse in Abbildung 31 benutzt.

Aus der Abbildung geht hervor, daß die gemessenen Zerfallsraten klein waren. Die Abnahme des Methyljodides überschritt erst nach Tagen deutlich die Schwankungsbandbreite der Analysenwerte von 2 - 3 %. Es kann außerdem ersehen werden, daß die Zersetzung in Gegenwart von Sauerstoff schneller verlief, jedoch immer noch langsam. Die Zersetzung in Anwesenheit von Sauerstoff ergab im Mittel eine Zerfallskonstante von $4,7 \times 10^{-7}/s$. In Gasmischungen von Stickstoff und Wasserdampf betrug die Zerfallskonstante im Mittel nur $1,3 \times 10^{-7}/s$.

Gegen Ende der Zersetzungsversuche konnten meist Anzeichen von Reaktionsprodukten im Chromatogramm festgestellt werden. Sie wiesen ähnliche Retentionszeiten wie Wasserdampf und Methanol auf, konnten jedoch nicht näher identifiziert werden. Die Thermolemente und die Druckaufnehmermembran zeigten nach einigen Versuchen deutliche Lochfraß-Korrosion und mußten ausgewechselt werden.

Tabelle 30: Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Zersetzungsversuche in der Gasphase, $T = 423 \text{ K}$, $P_{\text{ges}} \approx 95 \text{ kPa}$

Zusammensetzung der Gasmischung (kPa)				Zerfallskonstante $k_z \times 10^7 \text{ s}$
CH_3I	O_2	H_2O	N_2	
7,8	-	-	88,5	0
5,0	-	-	90,0	0
5,0	45,0	-	45,0	5,22
5,0	44,0	-	46,0	4,29
5,0	5,0	-	85,0	4,97
5,0	20,0	20,0	50,0	4,84
5,0	20,0	20,0	50,0	4,05
5,0	-	46,5	45,0	1,72
6,0	-	46,0	45,0	1,30
5,4	-	45,0	46,0	0,59

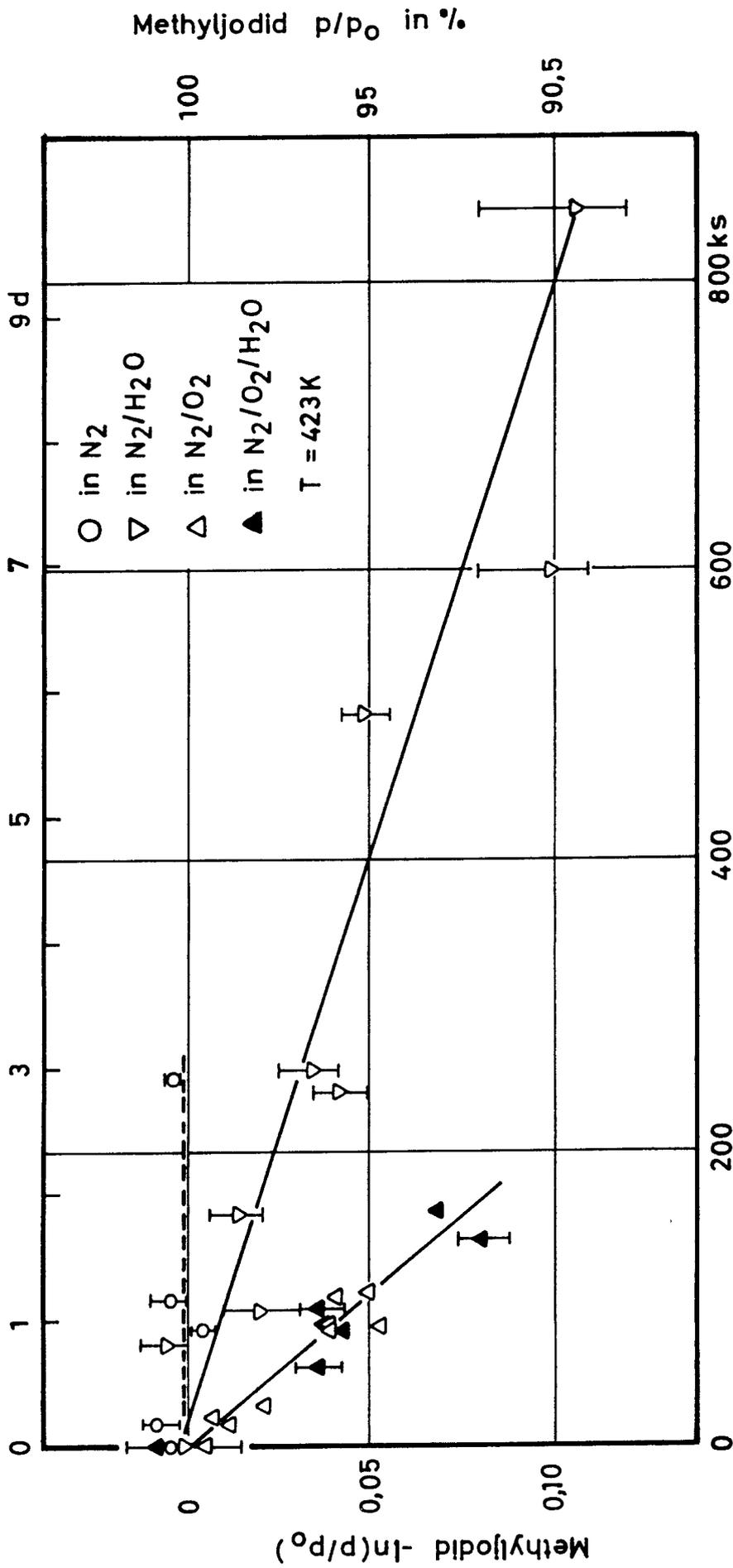


Abbildung 31: Ergebnisse der Zersetzungsversuche mit Methyljodid in verschiedenen Gasmischungen

4.2.2 Bildung von Methyljodid aus Methanol und Jodwasserstoff

Bei den Zersetzungsversuchen hatte sich das Methyljodid gegenüber einer Hydrolyse durch Wasserdampf als relativ beständig erwiesen, wenn zum Vergleich die rasche Hydrolyse in der wässrigen Lösung herangezogen wird. Diese Beständigkeit kann thermodynamisch oder kinetisch bedingt sein. Um die Ursache zu erhellen, wurde die hypothetisch nach Gleichung /38/ verlaufende Hydrolyse-reaktion auch von der Seite der möglichen Reaktionsprodukte Methanol und Jodwasserstoff her als Umkehrreaktion untersucht.

Dazu wurden gleiche Drücke der Reaktanden von je 15 kPa in den Reaktor dosiert. Der Gesamtdruck und die Temperatur wurde genauso wie bei den Zersetzungsexperimenten gewählt: 95 kPa und 423 K. Als Inertgas gelangte wieder Stickstoff zur Anwendung. Bei einem Versuch wurden 20 kPa Wasserdampf und 45 kPa Stickstoff statt reinem Stickstoff als Reaktionsmedium verwendet.

Die gaschromatographischen Analysen der Reaktionsmischungen zeigten, daß Methyljodid und Wasser gebildet wurden. Die Umsetzung war vollständig, soweit dies unter Berücksichtigung der hier gegebenen Genauigkeit der Dosierung und der Analysen beurteilt werden kann. Die diesbezügliche Unsicherheit beträgt etwa 5 %. Die experimentellen Bedingungen und die unter Korrektur der Probenahme erhaltenen Drücke von Methyljodid sind in Tabelle 32 zusammengestellt. Der Anstieg des Methyljodiddruckes konnte gut durch die Exponentialfunktion /41/ beschrieben werden.

$$p = p_{\infty} \cdot (1 - \exp(-k \cdot t)) \quad /41/$$

Dieses empirische Zeitgesetz kann auch linear dargestellt werden:

$$k \cdot t = -\ln(p_{\infty} / (p_{\infty} - p)) \quad /42/$$

Dabei ist p der zeitabhängig erreichte und p_{∞} der maximal erreichbare Druck an Methyljodid, der durch die Dosierung der Reaktanden bestimmt ist. Diese Zeitgesetze lassen sich bei hier gegebenen experi-

Tabelle 32: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Versuche zum Aufbau von Methyljodid bei $T = 423 \text{ K}$

Zusammensetzung der Reaktionsmischung/kPa			
15,0	15,0	15,2	CH ₃ OH
15,0	15,7	14,0	HI
-	-	19,9	H ₂ O
65,0	65,2	46,3	N ₂

Meßergebnisse: Zeit/s, $p(\text{CH}_3\text{I})/\text{kPa}$					
0	0	0	0	0	0
60	1,00	60	0,56	180	1,69
720	3,33	780	2,82	780	5,52
1320	4,33	1320	4,60	1380	8,09
2040	5,59	3840	8,94	3000	11,6
2640	6,49	5640	10,4	6420	13,4
58380	15,0	13860	13,3	12360	13,7
		18720	13,9	13920	13,6

mentellen Genauigkeit nur bis zu einem Umsatz von höchstens 90 % sinnvoll zur quantitativen Auswertung verwenden, da der Ausdruck $(p_{\infty} - p)$ für $p \rightarrow p_{\infty}$ zu ungenau wird.

Die Ergebnisse eines Versuches sind in Abbildung 33 wiedergegeben. Für die zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse aller dreier Versuche wurde die lineare Form gewählt (Abbildung 34). Aus ihr geht hervor, daß die Reaktion in Gegenwart von anfangs zugegebenem Wasserdampf deutlich schneller ablief. Die empirische Geschwindigkeitskonstante k betrug bei diesem Versuch $6,0 \times 10^{-4}/s$, während ohne Zugabe von Wasserdampf $2,2 \times 10^{-4}/s$ erreicht wurde. Diesen Geschwindigkeitskonstanten entsprechen exponentielle Zeitkonstanten $\tau = 1/k$ von 28 Minuten und 75 Minuten.

Als weiteres Produkt entsteht bei der Reaktion Wasserdampf, so daß sich die Reaktion autokatalytisch beschleunigen muß. Der in Abbildung 33 dargestellte Zeitverlauf des Methyljodiddruckes ist aber nicht typisch für eine rein autokatalytische Reaktion. Daher muß auch ein wasserfreier Reaktionsweg existieren.

4.2.3 Reaktionskinetische Berechnungen

Die im vorhergehenden Abschnitt berichteten Ergebnisse der Versuche zur Veresterung des Methanols in der Gasphase wurden zur Untersuchung der Reaktionskinetik rechnerisch ausgewertet. Als Konzentrationsmaß für die an der Reaktion beteiligten Stoffe wurde ihr absoluter Druck verwendet.

Findet die Reaktion /43/ in zweiter Ordnung und in erster bezüglich



jedes Eduktes statt, so gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$d(\text{CH}_3\text{I})/dt = k_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (\text{HI}). \quad /44/$$

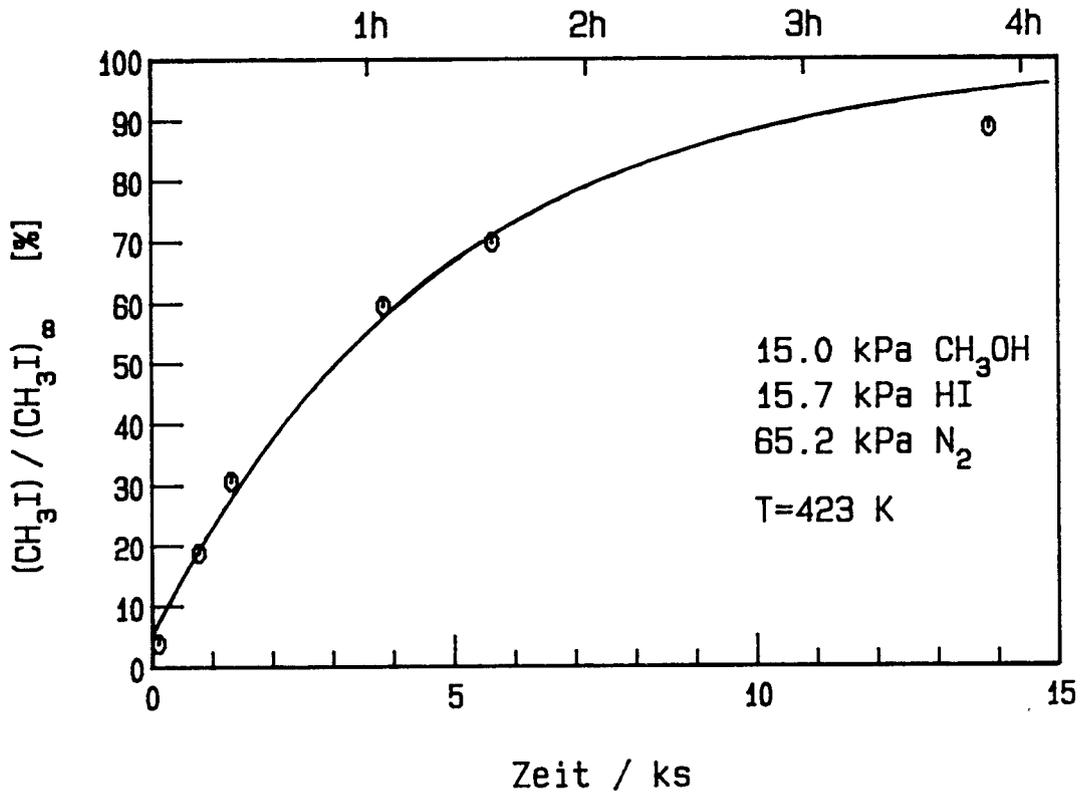


Abbildung 33: Bildung von Methyljodid bei einem Gasversuch

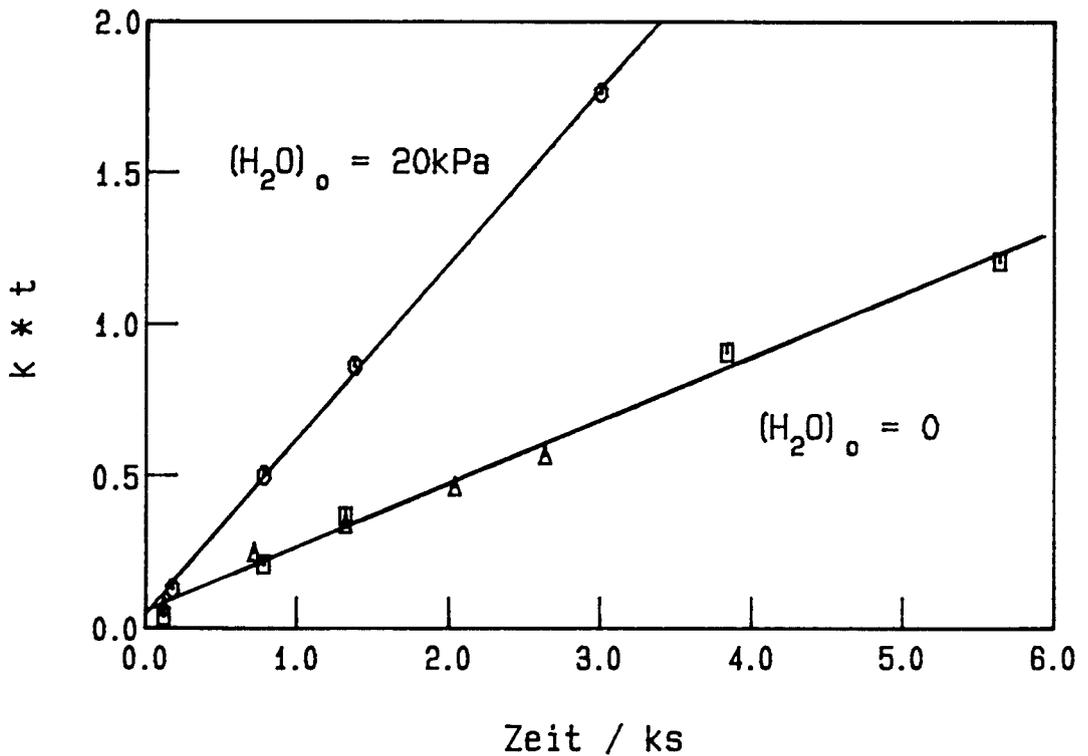


Abbildung 34: Aufbau von Methyljodid bei allen 3 Versuchen

T = 423 K

Ist die Reaktion irreversibel, und sind die Anfangsdrücke der Reaktanden gleich und zu Beginn keine Reaktionsprodukte vorhanden, so gilt weiterhin

$$(CH_3OH)_0 = (HI)_0 = (CH_3I)_\infty = (H_2O)_\infty , \quad /45/$$

wobei die Indizes $_0$ und $_\infty$ den Beginn und das Ende der Reaktion kennzeichnen. Unter diesen Bedingungen kann nicht mehr zwischen einer Reaktion erster Ordnung bezüglich jedes Eduktes und zweiter Ordnung bezüglich eines Eduktes unterschieden werden, es ist jedoch möglich, nur mittels der Messung des Druckes des Methyljodides während der Reaktion zu einer Auswertung zu gelangen. Die Gasdrücke der Reaktanden während der Reaktion folgen als

$$(CH_3OH) = (HI) = (CH_3I)_\infty - (CH_3I). \quad /46/$$

Das Geschwindigkeitsgesetz /44/ erhält damit die Form

$$d(CH_3I) / dt = k_2 \cdot ((CH_3I)_\infty - (CH_3I))^2. \quad /47/$$

Nach Trennung der Variablen führt die Integration zu

$$-1/ ((CH_3I) - (CH_3I)_\infty) = k_2 \cdot t. \quad /48/$$

Wenn der Enddruck des Methyljodides bekannt ist, kann mit dieser Gleichung anhand der zeitabhängigen Meßwerte für den Methyljodiddruck die Gültigkeit des zugrunde liegenden Zeitgesetzes überprüft werden. Der errechnete Wert für $k \cdot t$ muß in Abhängigkeit von der Zeit von Null linear ansteigen. Ist dies nicht der Fall, so muß ein anderes Zeitgesetz gelten.

Die aus den Meßdaten in Tabelle 32 erhaltenen Rechenwerte sind in Abbildung 35 und Tabelle 36 zusammengestellt. Unter der Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung zwischen Jodwasserstoff und Methanol werden für die Reaktionen bei verschiedenem Wasserdampfdruck deutlich unterscheidbare Funktionen für $k \cdot t$ erhalten. Weiter ist eine Beschreibung mit zunehmendem k_2 offenbar eher geeignet als mit konstantem k_2 ,

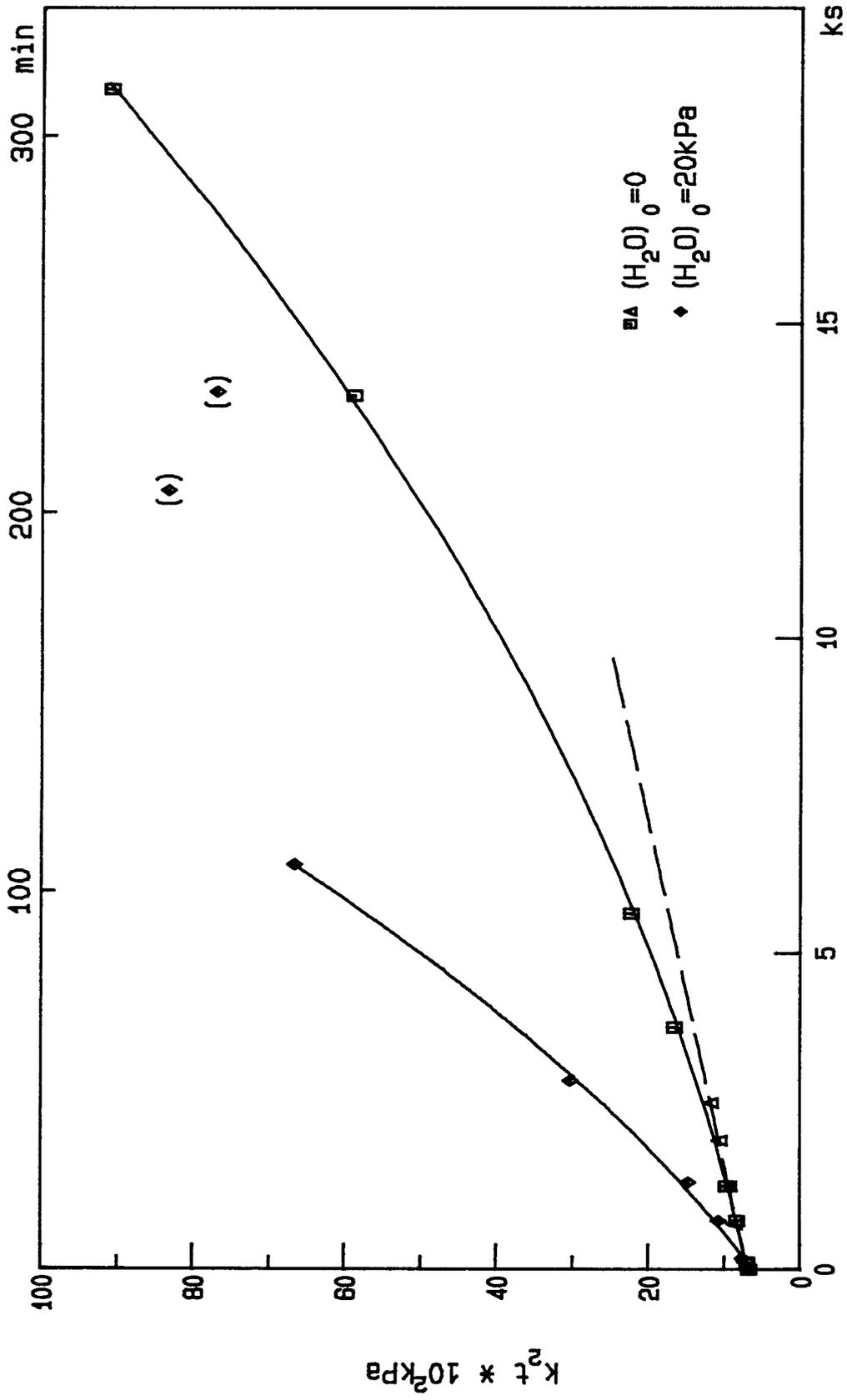


Abbildung 35: Beschreibung der Meßergebnisse mit einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung: $dc/dt = k_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{HI})$

Tabelle 36: Wertetabellen für $k \cdot t$ unter Annahme zweiter und dritter Reaktionsordnung

<u>t/s</u>	<u>$k_2 t \times 10^2 \text{kPa}$</u>	<u>$k_3 t \times 10^3 \text{kPa}^2$</u>	<u>Bemerkungen</u>
0	6,67	-	$(\text{H}_2\text{O})_0 = 0$
120	7,17	- 6,67	
720	8,54	0,139	
1320	9,37	2,24	
2040	10,63	4,77	
2640	11,75	6,63	
(43800	150	6700)	
0	6,67	-	$(\text{H}_2\text{O})_0 = 0$
120	6,93	- 9,83	
780	8,21	- 1,03	
1320	9,62	2,78	
3840	16,5	12,7	
5640	22,2	18,6	
13860	58,8	48,4	
18720	90,9	71,9	
0	6,71	-	$(\text{H}_2\text{O})_0$ = 20 kPa
180	7,57	2,49	
780	10,7	3,37	
1380	14,7	5,12	
3000	30,3	9,67	
6420	66,7	18,2	
(12360	83,3	21,5)	
(13920	76,9	20,3)	

obschon der Beginn der zunächst "wasserfreien" Reaktion hinlänglich mit einer Geraden beschrieben erscheint. Die Abweichung der Kurven vom Nullpunkt des Koordinatensystems ist übereinstimmend, d.h., wahrscheinlich systematisch. Aus diesen Befunden geht deutlich hervor, daß die Rolle des Wasserdampfes bei der Reaktion nicht vernachlässigt werden kann, und daß ein anderes Zeitgesetz gewählt werden muß, das dieser Tatsache Rechnung trägt.

Ein katalytischer Einfluß des Wasserdampfes kann durch das Geschwindigkeitsgesetz /49/ zu beschreiben versucht werden.

$$d(\text{CH}_3\text{I})/dt = k_3 \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (\text{HI}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \quad /49/$$

Die oben festgestellte Ununterscheidbarkeit der Gasdrücke der Reaktanden Methanol und Jodwasserstoff gilt auch hier. Für das Reaktionsprodukt Wasserdampf soll auch die Möglichkeit eines Startdruckes $(\text{H}_2\text{O})_0$ eingeführt werden:

$$(\text{H}_2\text{O}) = (\text{CH}_3\text{I}) + (\text{H}_2\text{O})_0 \quad /50/$$

Damit erhält man für das Geschwindigkeitsgesetz /49/:

$$d(\text{CH}_3\text{I})/dt = k_3 \cdot ((\text{CH}_3\text{I})_\infty - (\text{CH}_3\text{I}))^2 \cdot ((\text{CH}_3\text{I}) + (\text{H}_2\text{O})_0). \quad /51/$$

Die Integration liefert:

$$k \cdot t = \ln|p + p_0| / (p_0 + p)^2 - \ln|p - p_\infty| / (p_0 + p_\infty)^2 - 1 / ((p_0 + p_\infty)(p - p_\infty)), \quad /52/$$

wobei folgende Abkürzungen vorgenommen wurden:

$$p = (\text{CH}_3\text{I})$$

$$p_\infty = (\text{CH}_3\text{I})_\infty$$

$$p_0 = (\text{H}_2\text{O})_0.$$

Unter den chemisch trivialen Voraussetzungen $p_{\infty} > p$, $p > 0$ und $p_0 > 0$ verändert sich /52/ zu

$$k \cdot t = \frac{\ln((p + p_0)/(p_{\infty} - p))}{(p_0 + p_{\infty})^2} + 1/(p_0 + p_{\infty})(p_{\infty} - p). \quad /53/$$

Dieses integrale Zeitgesetz kann in der oben beschriebenen Weise zur Überprüfung der Kinetik der Veresterungsreaktion benutzt werden. Die Auswertung mit den beiden beschriebenen Zeitgesetzen ist jedoch nur bis zu einem Umsatz sinnvoll, wo die experimentellen Fehler in der Bestimmung des Methyljodides und in der Dosierung der Reaktanden noch nicht allzu sehr den Wert des Differenzausdruckes $(p_{\infty} - p)$ beeinflussen.

Die Rechenwerte für $k_3 \cdot t$ sind in Tabelle 36 und Abbildung 37 zusammengestellt. Die Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes dritter Ordnung gemäß Gleichung /49/ führt zu einer deutlich besseren Beschreibung der experimentellen Ergebnisse bezüglich der Kriterien Linearität, Nulldurchgang und gleiche Steigung. Nur bei sehr geringen Wasserdampfdrücken ist dieser Ausdruck offenbar nicht zureichend. Dieser Befund steht im Einklang mit dem bereits früher aus den experimentellen Ergebnissen gezogenen Schluß, daß trotz des festgestellten Einflusses des Wasserdampfes auf die Reaktion offenbar keine rein autokatalytische Reaktion vorliegt. Das Zeitgesetz sollte außer einer Reaktion dritter Ordnung unter Beteiligung des Wassers also auch eine wasserfreie Parallelreaktion berücksichtigen.

Als Zeitgesetz für die wasserfreie Umsetzung des Methanols mit Jodwasserstoff kann die bereits diskutierte Reaktion zweiter Ordnung in Betracht gezogen werden. Diese hatte gerade bei niedrigem Wasserdampfdruck, wo das Zeitgesetz dritter Ordnung eine unbefriedigende Erklärung der experimentellen Daten lieferte, wenigstens eine gute Linearität von $k \cdot t = f(t)$ zur Folge, wie bereits oben erwähnt. Daher

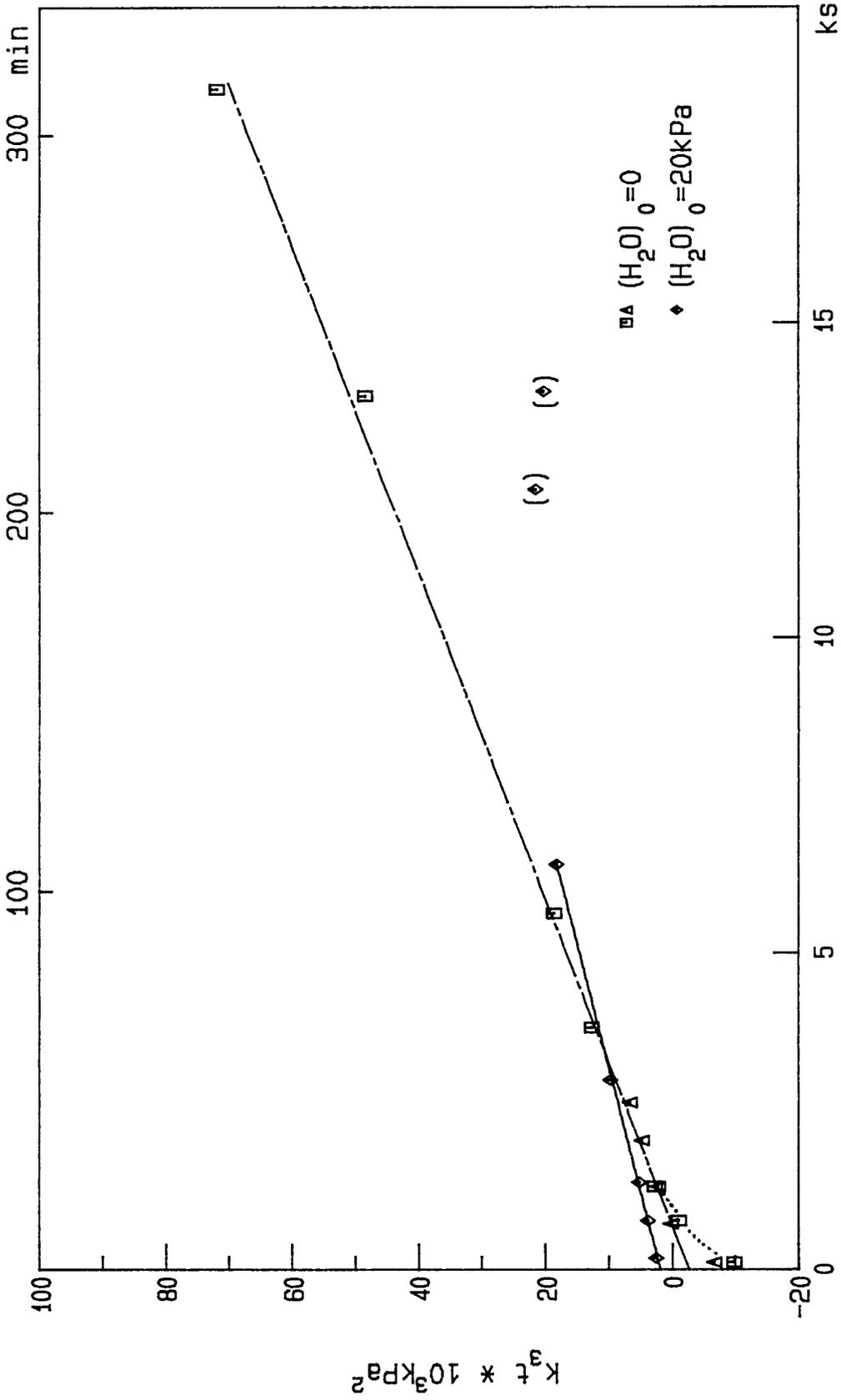


Abbildung 37: Beschreibung der Meßergebnisse mit einer Reaktionskinetik dritter Ordnung: $d(\text{CH}_3\text{I})/dt = k_3(\text{CH}_3\text{OH})(\text{HI})(\text{H}_2\text{O})$

wurde auch die Eignung des Geschwindigkeitsgesetzes /54/ für die beobachtete Reaktion untersucht.

$$d(\text{CH}_3\text{I})/dt = k_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (\text{HI}) + k_3 \cdot (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (\text{HI}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \quad /54/$$

Es läßt sich auch in anderer Form darstellen:

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{I})/dt}{(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (\text{HI})} = k_2 + k_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) \quad /55/$$

Die Auftragung dieser normierten Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck muß für alle Experimente eine gemeinsame Gerade mit dem Achsenabschnitt k_2 und der Steigung k_3 ergeben, wenn die Annahmen über die Reaktionskinetik zutreffen. Wäre die wasserfreie Parallelreaktion eine solche dritte Ordnung, wäre dies nicht der Fall.

Die Gasdrücke der Reaktanden ergeben sich, wie weiter oben dargestellt, nur aus den Meßwerten für das Methyljodid. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann für die Intervalle zwischen den Zeitpunkten der Probenahme gemittelt näherungsweise berechnet werden. Durch diese Mittelung wird allerdings eine zusätzliche Ungenauigkeit in die Auswertung eingetragen. Die berechneten Wertepaare sind in Tabelle 38 aufgelistet. Wird die geringere Genauigkeit des differentiellen Verfahrens in Rechnung gestellt, kann die Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 39 als Bestätigung des vorgeschlagenen Geschwindigkeitsgesetzes betrachtet werden.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß das Modell zweier paralleler Veresterungsreaktionen mit zweiter und dritter Reaktionsordnung in der Gasphase gemäß Gleichung /54/ die beste Beschreibung der experimentellen Beobachtungen ermöglicht. Für die Geschwindigkeitskonstante k_2 ergibt sich damit $1,25 \times 10^{-5}/\text{kPa} \cdot \text{s}$ und für k_3 $2,0 \times 10^{-6}/\text{kPa}^2 \cdot \text{s}$.

Tabelle 38: Rechenwerte für die normierte Reaktionsgeschwindigkeit
beim Modell zweier Parallelreaktionen
($r = d(\text{CH}_3\text{I})/dt$)

\bar{t}/s	$(\text{H}_2\text{O})/kPa$	$r \times 10^5 kPa s / (\text{CH}_3\text{OH}) (\text{HI})$
(60	0,53	4,22)
420	2,2	2,32
1020	3,83	1,34
1680	4,96	1,73
2340	6,04	1,87
60	0,28	2,15
450	1,69	1,93
1050	3,71	2,58
2580	6,77	2,53
4740	9,72	3,12
7140	11,9	3,47
(16320	13,6	6,30)
90	20,5	4,48
480	23,5	4,92
1080	26,7	6,38
2190	29,7	8,15
4710	32,5	8,53
(9420	33,7	2,98)

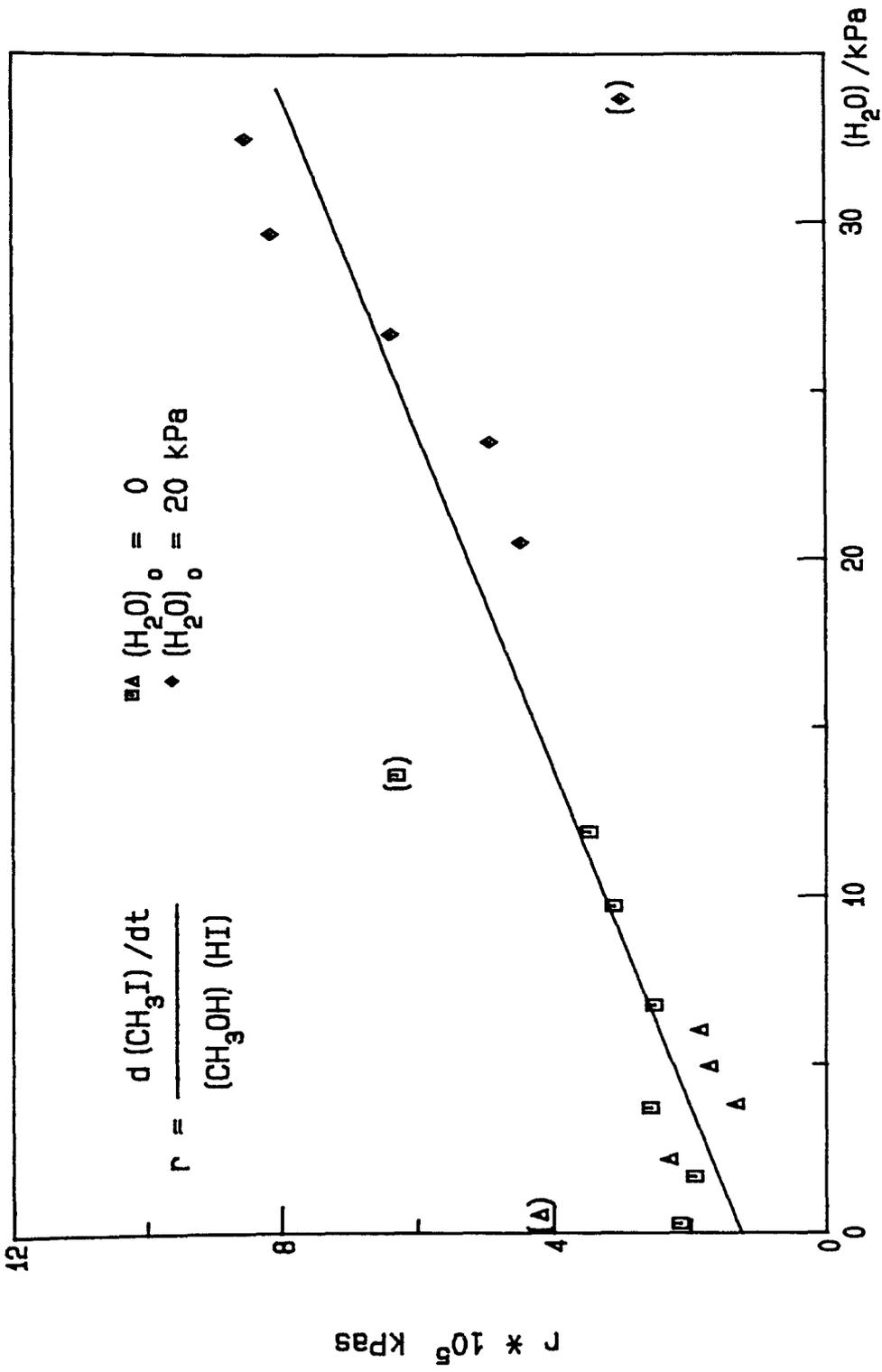


Abbildung 39: Beschreibung der Reaktionskinetik durch zwei Parallelreaktionen:
 $d(\text{CH}_3\text{I})/dt = k_3(\text{CH}_3\text{OH}) (\text{HI}) (\text{H}_2\text{O}) + k_2 (\text{CH}_3\text{OH}) (\text{HI})$

4.3 Diskussion der Ergebnisse

4.3.1 Beständigkeit des Methyljodides in einer oxidierenden Atmosphäre

Bei den Zersetzungsversuchen in einer Reaktionsatmosphäre, die Sauerstoff mit verschiedenen Drücken enthielt, und zum Teil auch gleichzeitig Wasserdampf, hatte sich eine Zersetzungsgeschwindigkeit von etwa $5 \times 10^{-7}/s$ ergeben. Dieser, insbesondere auch im Vergleich zur Hydrolyse in der wässrigen Lösung, langsame Zersetzungsprozeß verlangt einerseits nach einer Erklärung als solcher. Andererseits kann er wegen seiner geringen Geschwindigkeit praktisch vernachlässigt werden, und das Methyljodid als unter den gegebenen Bedingungen beständig betrachtet werden, wobei dann diese Beständigkeit zu erklären bleibt.

Die thermodynamische Stabilität des Methyljodides in der oxidierenden Atmosphäre der Zersetzungsversuche kann durch die Gleichgewichtskonstanten K von Gasreaktionen aus den vorhandenen thermodynamischen Daten (75, 92) mit Gleichung /56/ abgeschätzt werden (78), wenn Reaktionsgleichungen zugrunde liegen.

$$K = \exp(- \Delta G_{423}^{\circ} / RT) \quad /56/$$

Dafür müssen Reaktionsprodukte bekannt sein oder angenommen werden. In dieser Hinsicht waren die hier durchgeführten Zersetzungsversuche wenig aufschlußreich.

Für die Betrachtung der thermodynamischen Situation wurden die Gleichungen /57/ und /58/ zugrunde gelegt. Ähnliche Gleichungen wurden auch bei früheren experimentellen und theoretischen Untersuchungen (22 - 26) bereits verwendet.



Diese Auswahl an Reaktionsgleichungen unterliegt zwangsläufig einer gewissen Willkür. Die Voraussage einer vollständigen Oxidation des Methyljodides zu Produkten, deren thermodynamische Begünstigung offensichtlich ist - Wasser und Kohlendioxid - ist jedoch mit einem geringen Erkenntnisgewinn verbunden. Von Interesse ist vielmehr, ob Reaktionen aus thermodynamischer Sicht stattfinden können, deren Ablauf unter Berücksichtigung kinetischer Überlegungen wahrscheinlicher ist.

Aufgrund der unpolaren Natur der Reaktanden können für den Reaktionsablauf vor allem Radikalreaktionen in Betracht gezogen werden. Primär gebildete $\text{CH}_3\cdot$ - und $\text{CH}_2\text{I}\cdot$ -Radikale könnten mit Methyljodid gemäß Gleichung /57/ reagieren, mit Sauerstoff gemäß Gleichung /58/ zu oxidierten Reaktionsprodukten wie Methanal.

Die Umsetzung der primären Radikale mit Methyljodid ist endotherm, und die Gleichgewichtskonstante von Gleichung /57/ beträgt 1×10^{-2} , kann also nur zu einer geringen Zersetzung Anlaß geben. Die Bildung von Methanal aus primären Methylradikalen gemäß Gleichung /58/ zeigt eine Gleichgewichtskonstante von 10^{16} , ist also thermodynamisch gegenüber Methyljodid stark begünstigt. Weitere Folgereaktionen, wie die Bildung von Dijodomethan aus den Reaktionsprodukten und auch die Oxidation des Jodwasserstoffes sind thermodynamisch möglich ($K = 8,6$ und $K = 10^{33}$).

Ohne die vollständige Oxidation des Methyljodides zu Kohlendioxid, Wasserdampf und Jod zugrunde zu legen, die kinetisch wenig plausibel erscheint, zeigen diese Berechnungen, daß das Methyljodid gegenüber vorstellbaren Gleichgewichtspartnern, insbesondere Oxidationsprodukten, thermodynamisch nicht stabil ist. Die beobachtete geringe Geschwindigkeit der Zersetzung ist also kinetisch bedingt und kann auf die für Radikalreaktionen in der Gasphase relativ niedrige Temperatur zurückgeführt werden.

Es liegt sogar nahe, anzunehmen, daß die beobachtete Zersetzung überhaupt nicht in der Gasphase stattfand, sondern an Metalloberflächen im Gasreaktor. Ein Einfluß einer Veränderung des Sauerstoffdruckes

wurde nämlich nicht beobachtet. Außerdem zeigte sich bei den unten diskutierten Zersetzungsversuchen in einer Stickstoff/Wasserdampf-Atmosphäre eine vergleichbare Reaktionsrate, obwohl aus thermodynamischen Gründen gar keine Gasphasen-Hydrolyse stattfinden kann. Auch die beobachtete Korrosion der Metalloberflächen unterstützt diese Annahme.

Zusammenfassend wird der Schluß gezogen, daß das Methyljodid gegenüber einer Oxidation in der Gasphase durch Sauerstoff zwar thermodynamisch nicht stabil, jedoch kinetisch inert ist. Die kleine beobachtete Zersetzungsrate wird als das Ergebnis von Nebeneffekten - wahrscheinlich Oberflächenreaktionen - betrachtet.

Sollen diese Erfahrungen bezüglich der Stabilität des Methyljodides auf die Versuche zum Verteilungsverhalten angewendet werden, so ist zu berücksichtigen, daß die verfügbaren Stahloberflächen bei diesen Versuchen größer waren als im Gasreaktor. Die im Gasreaktor anwesenden Stahloberflächen betragen einige Quadratzentimeter. Der Reaktor für die Experimente zum Verteilungsverhalten des Methyljodides besteht jedoch vollständig aus Stahl. Wird eine verfügbare Oberfläche von wenigen Hundert Quadratzentimetern angenommen, so kann abgeschätzt werden, daß die Oberflächenreaktion mit diesen für die Versuche zum Verteilungsverhalten vernachlässigt werden kann: Die Hydrolysegeschwindigkeit bei 423 K beträgt etwa $2 \times 10^{-2}/s$, was fünf Größenordnungen über der Zersetzungsrate bei den Gasversuchen liegt. Unter Berücksichtigung der größeren Stahloberfläche im Druckreaktor bleibt immer noch ein Unterschied von drei Größenordnungen zwischen den beiden Zersetzungsgeschwindigkeiten. Diese Ausführungen gelten streng nur für die Temperatur 423 K. Da sich die Zersetzung des Methyljodides an der Oberfläche bei niedrigeren Temperaturen nur noch verlangsamen kann, werden sich die Verhältnisse dabei nicht grundlegend ändern. Eine Beeinflussung der Versuche zum Verteilungsverhalten durch diese Vorgänge ist daher unwahrscheinlich.

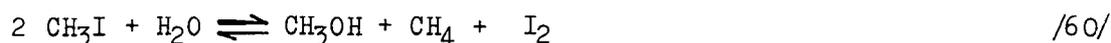
4.3.2 Beständigkeit des Methyljodides gegenüber Gasphasenhydrolyse

Die Zersetzungsgeschwindigkeit bei den Versuchen in Gegenwart von 45 kPa Wasserdampf betrug $1,3 \times 10^{-7}/s$. Die Überprüfung der thermodynamischen Stabilität des Methyljodides gegenüber einer Hydrolyse in der Gasphase



mittels Gleichung /56/ ergibt jedoch, daß die Reaktion /59/ nicht für die Zersetzung verantwortlich sein kann. Die zugehörige Gleichgewichtskonstante beträgt etwa 10^{-22} . In der Tat konnte ja hier auch experimentell gezeigt werden, daß die Reaktion vollständig in der anderen Richtung abläuft. Die Gleichgewichtslage ist in der Gasphase also entgegengesetzt zu derjenigen in der wässrigen Lösung!

Auch die thermodynamische Betrachtung einer hypothetischen Radikalreaktion /60/ zeigt keinen Abbaupfad auf. Die Reaktionsgleichung



beruht auf kinetischen Überlegungen, wie sie schon weiter oben für die Reaktionen des Methyljodides mit Sauerstoff gebraucht wurden. Sie ergibt mittels Gleichung /56/ eine Gleichgewichtskonstante von 10^{-16} . Auch, wenn bei solchen Reaktionen relativ energiearme Methanolmoleküle oder andere oxidierte Spezies entstehen könnten, ist der Verbrauch von Wassermolekülen bei derartigen Reaktionen immer thermodynamisch ungünstig. Dies dürfte ein allgemeines Hindernis für ähnliche Reaktionen sein.

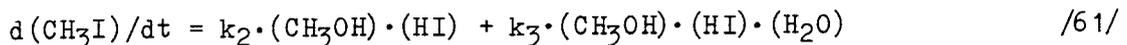
Dadurch wird deutlich, daß thermodynamisch günstigere Reaktionspartner existieren müssen, die für die beobachtete langsame Zersetzung verantwortlich sind. Dabei kann besonders an die Metalloberflächen im Gasreaktor gedacht werden, an denen sich jodhaltige Korrosionsprodukte bilden können. Dafür spricht auch der beobachtete Lochfraß, der für Halogenid-geförderte Korrosion typisch ist. Die Bildung von ionischen anorganischen Jodverbindungen ist thermodynamisch günstiger einzustufen.

Da die hier beobachtete Zersetzung des Methyljodides noch viermal langsamer war als in der oxidierenden Atmosphäre, und auch die gleichzeitige Anwesenheit von Wasserdampf und Sauerstoff keine schnellere Zersetzung bewirkte als die alleinige Anwesenheit von Sauerstoff, ist die geringe Zersetzung als Nebenreaktion - wahrscheinlich mit Metalloberflächen - einzuschätzen, die bei den Versuchen zum Verteilungsverhalten keine wesentliche Rolle spielt. Eine Gasphasenhydrolyse von Methyljodid ist thermodynamisch nicht möglich.

4.3.3 Kinetik der Bildung von Methyljodid

Die Untersuchung der Umkehrreaktion der Gasphasenhydrolyse von Methyljodid hatte vornehmlich die Beleuchtung der thermodynamischen Situation des Methyljodides zum Ziel. Die beim Aufbau von Methyljodid in der Gasphase erhaltenen experimentellen Daten wurden jedoch auch in kinetischer Hinsicht ausgewertet, da über die Bildung von Methyljodid in der Gasphase nur wenig bekannt ist.

Die reaktionskinetische Auswertung ergab, daß die experimentellen Ergebnisse am besten durch zwei Parallelreaktionen erklärt werden können, von denen eine nach zweiter Ordnung verläuft, die andere unter geschwindigkeitsbestimmender Teilnahme von Wasserdampf nach dritter Ordnung:



Die beiden Teilreaktionen laufen bei einem Wasserdampfdruck von 6,25 kPa unter sonst gleichen Bedingungen gleich schnell ab. Bei höheren Wasserdampfdrücken ist die Reaktion dritter Ordnung schneller.

Eine vollständige Untersuchung der Kinetik dieser Reaktion wurde nicht angestrebt. Insbesondere wurde nur bei 423 K gemessen, und auch keine Experimente vorgenommen, um die Reaktionsordnung aller drei einzelnen Reaktanden zwingend zu beweisen. Die geschwindigkeitsbestimmende Teilnahme des Wasserdampfes ist jedoch erwiesen. Die kinetische Auswertung unterscheidet nicht zwischen den Konzentrationen

der beiden Reaktanden Methanol und Jodwasserstoff, so daß es grundsätzlich möglich ist, daß der Gasdruck eines der beiden Reaktanden allein und in zweiter Ordnung die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt:

$$d(\text{CH}_3\text{I})dt = k_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})^2 + k_3 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})^2 \cdot (\text{H}_2\text{O}) \quad /62/$$

Von den drei in Frage kommenden Ausdrücken für die Reaktion dritter Ordnung führen nur die in /61/ und /62/ zu einer relativ befriedigenden Erklärung der Reaktionsordnung drei, die nur selten mit Dreierstößen von Molekülen möglich ist. Sie stehen nämlich im Einklang mit der Annahme, daß der Übergangszustand, an dem alle drei Reaktionspartner beteiligt sind, erst nach der Assoziation zweier Reaktionspartner erreicht wird. Die Anlagerung von Alkohol- und Wassermolekülen in der Gasphase und in unpolaren Lösungsmitteln durch Wasserstoff-Brückenbindung ist durch viele experimentelle Beobachtungen belegt (79 - 88). Bezüglich des Jodwasserstoffes wurden jedoch keine entsprechenden Hinweise gefunden, obwohl für die leichteren Halogenwasserstoffe derartige Assoziate in Diskussion stehen (88).

Damit kann die Reaktion dritter Ordnung über ein vorgelagertes schnelles Assoziationsgleichgewicht erklärt werden. Aus der Annahme einer vorgelagerten Reaktion



mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K

$$K = (\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}) / ((\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})) \quad /64/$$

folgt eine Interpretation der reaktionskinetischen Geschwindigkeitskonstante k_3 als

$$k_3 = k_3' \cdot K, \quad /65/$$

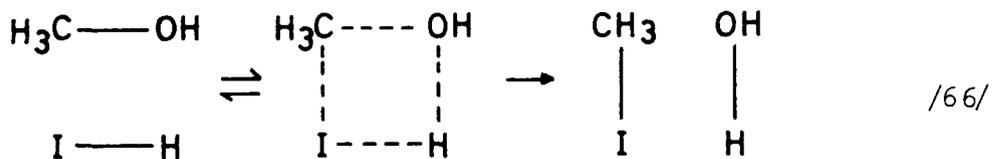
wobei k_3' die korrigierte Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion des gebildeten Assoziates mit dem dritten Partner ist. Die Annahme eines schnellen vorgelagerten Assoziations-Gleichgewichtes wird bei

diesem speziellen Beispiel durch die Beobachtung unterstützt, daß die Deuterierung von Methanol mit D_2O -Dampf in der Gasphase deutlich schneller erfolgt als die hier behandelte Veresterungsreaktion (85).

Trifft die vorgebrachte Hypothese zu, so ergibt sich voraussichtlich eine Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, die charakteristisch von der einer einfachen Reaktion abweicht, weil die Gleichgewichtskonstante eine andere Temperaturabhängigkeit aufweist, als die Geschwindigkeitskonstante.

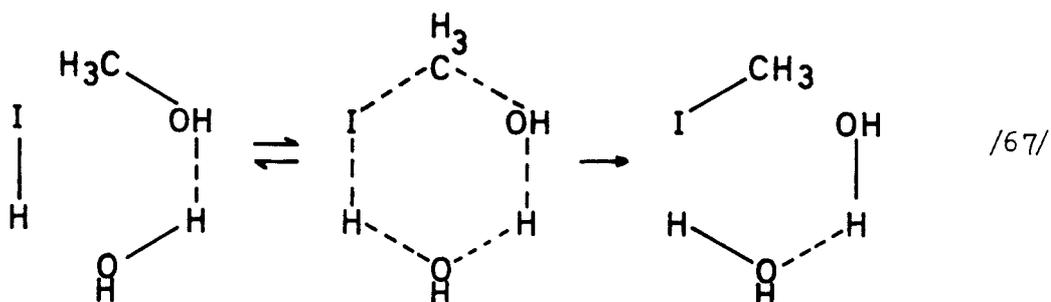
Die Suche nach einer Erklärung der katalytischen Wirksamkeit des Wasserdampfes führt zu der allgemeineren Frage, welcher molekulare Reaktionsmechanismus bei der Veresterung vorliegen könnte. Die vorhandenen experimentellen Erkenntnisse sind jedoch wenig umfangreich, so daß mögliche Erklärungen mit einiger Unsicherheit behaftet sind.

Die relativ niedrige Reaktionstemperatur läßt einen radikalischen Reaktionsmechanismus wenig wahrscheinlich sein. Eine photochemische Reaktion ist ausgeschlossen. Es ist daher naheliegend, anzunehmen, daß die Reaktion in einem einzigen Schritt nach vorherigem Stoß der beiden Reaktanden in günstiger Orientierung erfolgt. Für die Reaktion zweiter Ordnung kann z.B. ein bimolekularer Mechanismus /66/ angenommen werden:



Prinzipiell gleiche Reaktionen könnten auch mit den Anlagerungsverbindungen $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{CH}_3\text{OH})_2$ ablaufen. Die katalytische Wirksamkeit des Wasserdampfes kann dabei darauf beruhen, daß die Assoziation von Wasser an die Methanolmoleküle zu einer stärkeren Polarisierung der C-O-Bindung führt - und zwar sowohl im Vergleich zum nicht assoziierten Methanolmolekül als auch im Vergleich zur Anlagerung eines zweiten Methanolmoleküls. Die Anlagerung zweier Moleküle vor der Reaktion führt aber zu einigen weiteren Möglichkeiten für den Reaktionsmechanismus. So könnte statt des viergliedrigen Übergangszustan-

des /66/ auch ein sechsgliedriger gebildet werden:



Sechsgliedrige Übergangszustände gelten wegen ihrer geringeren Ringspannung im allgemeinen als energieärmer und werden für etliche Reaktionen diskutiert (89, 90). In der Gasphase sind sie jedoch wegen der Rotationsbewegungen der Moleküle weniger wahrscheinlich. Entsprechend fehlen Hinweise auf derartige Gasreaktionen bisher (91). Ein Weg dafür könnte jedoch die vorherige Assoziation des angreifenden Jodwasserstoffmoleküles sein, die nachfolgend in der Art einer innermolekularen nukleophilen Substitution zum Methyljodid führt. Auch die Teilnahme von Reaktoroberflächen am Reaktionsmechanismus bleibt als Möglichkeit offen. Die Beurteilung der Rolle des Wassers bei der Umsetzung ist naturgemäß abhängig von der Klärung dieser Fragen.

Ein fördernder Einfluß von Wasserdampf wurde auch bei der strahleninduzierten Bildung von Methyljodid aus Methan und Jod gefunden (24). Von dieser Reaktion wird angenommen, daß das Methyljodid aus Methylradikalen und Jod gebildet wird. Zum Teil lag bei diesen Experimenten jedoch eine wesentlich größere Konzentration von Wasserdampf vor als von Jod. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die durch die Bestrahlung gebildeten Methylradikale vorwiegend mit dem überschüssigen Wasserdampf zu Methanol reagieren. Dadurch kann eine größere Konzentration an reaktionsfähigen Kohlenstoffverbindungen aufgebaut werden als in Abwesenheit von Wasserdampf. Das gebildete Methanol kann auf dem hier gezeigten Wege zu Methyljodid verestert werden. Auch bei Kernschmelzunfällen liegen ähnliche Verhältnisse vor.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es wurden Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit des Methyljodides in wässrigen Borsäurelösungen bei Temperaturen bis zu 423 K und bei verschiedenen Borsäurekonzentrationen, verschiedenem pH-Wert und verschiedener Ionenstärke vorgenommen. Diese Reaktionsbedingungen waren an denen orientiert, die voraussichtlich im Kühlmittelsumpf bei einem Kernschmelzunfall in einem Druckwasserreaktor vorkommen. Die Versuche ergaben, daß bei den hohen Temperaturen eine schnelle Hydrolyse des Methyljodides in der wässrigen Lösung stattfindet. Die Beschreibung der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur kann durch die schon bekannten Arrheniusparameter erfolgen. Eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie braucht nicht berücksichtigt zu werden. Die Kühlmittelzusätze haben keinen Einfluß auf die Zersetzung durch Solvolyse. Die bestehenden Kenntnisse über weitere nukleophile Reaktionen des Methyljodides mit anionischen Verunreinigungen des Kühlmittels im Kühlmittelsumpf lassen erwarten, daß diese auch keinen bestimmenden Einfluß auf den Abbau ausüben. Reaktionen des Methyljodides mit gelösten Silberionen und mit dem silberhaltigen Kernschmelzaerosol könnten jedoch von größerer Bedeutung sein.

Über die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Methyljodides im Zweiphasensystem wässrige Lösung / Dampfphase konnte das wirkliche Verteilungsverhalten des Methyljodides zwischen den Phasen gemessen werden. Mit diesem Verfahren war eine Bestimmung des thermodynamischen Verteilungskoeffizienten bis zu 393 K möglich und die Ermittlung von unteren Schätzwerten dafür bis zu 423 K. Diese Ergebnisse und die Bewertung der bereits vorliegenden Messungen erlauben eine Beschreibung des thermodynamischen Verteilungskoeffizienten a bei den bei Kernschmelzunfällen vorliegenden Temperaturen mit der Gleichung $\ln a = -6,97 + 2641/T$. Dies bedeutet mit der Temperatur fallende Werte für den Verteilungskoeffizienten zwischen etwa 2 und 0,5. Die experimentellen Erfahrungen zeigten aber auch, daß das Verteilungsverhalten des Methyljodides zwischen dem Kühlmittelsumpf und der Sicherheitsbehälteratmosphäre über einen weiten Temperaturbereich kinetisch beeinflußt oder bestimmt sein dürfte. Der Verteilungskoeffizient hängt nicht vom Druck ab.

Die Beständigkeit von gasförmigem Methyljodid in einer Atmosphäre von Stickstoff mit Zusätzen von Wasserdampf und/oder Sauerstoff wurde bei einer Temperatur von 423 K ergänzend untersucht. Es fand nur eine sehr langsame Zersetzung von $1 - 5 \times 10^{-7}/s$ statt, die durch Reaktion mit Metalloberflächen erklärt werden kann. Eine Oxidation oder Hydrolyse in der Gasphase findet nicht statt. Die Beständigkeit gegenüber Oxidation ist kinetisch bedingt, die Hydrolyse ist aus thermodynamischen Gründen nicht möglich. Daher kann bei Kernschmelzunfällen kein entsprechender Abbaupfad für das Methyljodid erwartet werden.

Es wurde vielmehr gezeigt, daß ein rascher und vollständiger Aufbau von Methyljodid aus Jodwasserstoff und Methanol bei dieser Temperatur erfolgt. Dies geschieht über eine Reaktion zweiter Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $1,25 \times 10^{-5}/kPa \cdot s$ und eine solche von dritter Reaktionsordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $2,0 \times 10^{-6}/kPa^2 \cdot s$ unter Beteiligung von Wasserdampf. In einer stark wasserdampfhaltigen Atmosphäre dominiert die letztere Reaktion. Sie kommt als eigenständiger thermisch aktivierter Aufbaupfad für Methyljodid bei Kernschmelzunfällen in Betracht, wenn gezeigt wird, daß unter diesen Umständen eine ausreichende Menge Methanol vorliegt oder erzeugt wird. Die Aufklärung eines rein thermisch aktivierten Aufbaupfades für Methyljodid ist eines der Gebiete, auf denen noch am meisten Arbeit notwendig ist, um das Entstehen von Methyljodid bei Kernschmelzunfällen verstehen zu können. Die hier gefundene Reaktion kann auch zur Erklärung des strahleninduzierten Aufbaues von Methyljodid in einer Wasserdampf-atmosphäre herangezogen werden.

6 QUELLENANGABEN

- 1 Ges.f.Reaktorsicherheit, "Deutsche Risikostudie Kernkraftwerke"
Verlag TÜV-Rheinland, Köln (1979)
- 2 J.P. Hosemann, K. Hassmann, unveröffentlicht (1983)
- 3 US-NRC, "Technical Bases for Estimating Fission Product Behaviour During LWR Accidents" NUREG-0772, (1981)
- 4 D.F. Torgersen et al., "Fission Product Chemistry under Reaktor Accident Conditions" Int. Meetg. Thermal Nuclear Reactor Safety, Chicago (1982), NUREG/CP-0027, Bd.2, S.1069; s. auch AECL-7659
- 5 "Workshop on Iodine Releases in Reaktor Accidents", NSAC-14, (1980)
- 6 D.O. Campbell et al., "The Chemical Behaviour of Fission Product Iodine in Light Water Reaktor Accidents", Nucl. Technol. 53 (1981) 111
- 7 R.J. Lemire et al., "Assessment of Iodine Behaviour in Reaktor Containment Buildings from a Chemical Perspective", AECL-6812 (1981)
- 8 Ache, Neeb, "Chemisches Reaktionsverhalten des Jods bei schweren Reaktorstörfällen", Sammlung der Vorträge zum Jahreskolloquium 1981 des Projektes Nukleare Sicherheit, KFK-3270, (1981) S.193
- 9 J.T. Bell et al., "Aqueous Iodine Chemistry in LWR-Accidents: Review and Assessment" ORNL-5824, (1982), zugleich NUREG/CR-2493
- 10 M. Komurka, "LWR-Unfälle nach einem Kühlmittelverlust und Konservatismus der Jod-Freisetzungsannahmen", OEFZS RS-199/82, (1982)
- 11 B. Bendick, "Das Spaltprodukt Jod während eines DWR-Störfalles", Jül-Spez-153, (1982)
- 12 J.L. Kovach, "The Evolution and Current State of Radioiodine Control", Nucl. Safety 23 (1982) 44; s. auch 16th DOE Nucl. Air Cleaning Conf., San Diego (1980)
- 13 J.P. Hosemann et al., "Neuere Bewertung der Freisetzung und des Transportes von Jod bei schweren Reaktorstörfällen", Jahrestagung Kerntechnik, Berlin (1983), Tagungsbericht: Dt. Atomforum, Bonn (1983)
- 14 J.E. Cline et al., "Studies of Airborne I-131 at TMI-2, Sources and Filtration". 16th DOE Nucl. Air Cleaning Conf., CONF 801038, Tagungsbericht: NTIS (1981) Bd. 2, 1442

- 15 Science Applications Inc., "Iodine-131 Behavior During the TMI-2 Accident", NSAC-30, (1981)
- 16 Eggleton, Atkins, "The Identification of Trace Quantities of Radioactive Iodine Compounds by Gas-Chromatographic and Effusion Methods", Radiochim. Acta 3 (1964) No.3, S.151
- 17 W.E. Browning et al., "Identity of Vapor Forms of Radioiodine", Reactor Chemistry Div. Ann. Progr. Rept. Dec.31, 1965, ORNL 3913, (1966) 144
- 18 G.W. Parker et al., "LOFT Support Studies, Fission Product Release and Transport in Out-of-pile Tests", Nucl. Safety Progr. Ann. Progr. Rept. Dec.31, 1968, ORNL-4374, (1969) 18
- 19 J. Mishima, "Review of Methyl Iodide Behavior in Systems Containing Airborne Radioiodine", BNWL-319, (1966); Kurzfassung in Nucl. Safety 9 (1968) No.1, S.35
- 20 L.F. Parsly, "Chemical and Physical Properties of Methyl Iodide and its Occurrence under Reactor Accident Conditions", ORNL-NSIC-82, (1971)
- 21 Postma, Zavadoski, "Review of Organic Iodide Formation under Accident Conditions in Water-Cooled Reactors", WASH-1233, (1972)
- 22 G. G. Meisels et al., "The Radiation Chemistry of Methane", J. Phys. Chem. 61 (1957) 1456
- 23 R.H. Barnes et al., "Chemical-Equilibrium Studies of Organic Iodide Formation under Nuclear-Reactor-Accident Conditions", BMI-1781, (1966)
- 24 R.H. Barnes et al., "Studies of Methyl Iodide Formation under Nuclear-Reactor-Accident Conditions", BMI-1829, (1968)
- 25 D.M. Golden et al., "The Thermochemistry of the Gas Phase Equilibrium $I_2 + CH_4 = CH_3I + HI$ ", JACS 87 (1965) 4053
- 26 Gervantman, Williams, "Detection and Identification of Free Radicals in the Radiolysis of Alkanes and Alkyl Iodides", J. Phys. Chem. 56 (1952) 569
- 27 Castleman, Tang, "Radiation Induced Decomposition of Methyl Iodide in Air", Trans. Amer. Nucl. Soc. 11 (1968) 76
- 28 H.E. Zittel, "Radiation and Thermal Studies on Proposed Spray Solution Systems" Nucl. Safety Progr. Ann. Progr. Rept. Dec.31, 1969, ORNL-4311, (1970) 73
- 29 Castleman, Tang, "Kinetics of Gamma-Induced Decomposition of Methyl Iodide in Air", J. Phys. Chem. 74 (1970) 3933

- 30 McTigue, Buchanan, "The Photolysis of Methyl Halides in the Presence of Metals", *Trans.Farad.Soc.* 55 (1959) 1153
- 31 Andrews, Moledina, "Airborne Radioiodine in the Containment, with Special Reference to Methyl Iodide" *Conf.Trans.Can.Nucl. Soc.* 1 (1980) 35
- 32 Saeki, Tachikawa, "Chemical Forms and Organic Iodide Formation of Beta-Decayed Iodine on Surface of Copper", *Radiochem.Radi-anal.Lett.* 40 (1979) No.1, S.17
- 33 C.T.Peng, "Gas Phase Formation of Methyl and Ethyl Iodides", *J. Radionanal.Chem.* 65 (1981) 61
- 34 Steacie, McDonald, "The Kinetics of Thermal Decomposition of Gaseous Methyl Iodide", *JACS* 57 (1935) 488
- 35 Butler, Polanyi, "Rates of Pyrolysis and Bond Energies of Substituted Organic Iodides (Part I)", *Trans.Farad.Soc. I* 39 (1943) 19
- 36 R.A. Lorenz et al., "Behavior of Iodine, Methyl Iodide, Cesium Oxide, and Cesium Iodide in Steam and Argon", *ORNL/NUREG/TM-25* (1976)
- 37 P. Cohen, "Water Coolant Technology of Power Reactors", Gordon and Breach, New York (1969)
- 38 "VGB-Richtlinien für das Wasser in Kernkraftwerken mit Leichtwasserreaktoren", *VGB Kraftwerkstechnik* 53 (1973) No.4, S.207
- 39 Y. Solomon, "An Overview of Water Chemistry for Pressurized Water Nuclear Reactors", *Int.Conf.Water Chem.Nucl.Reactor Syst.*, Bournemouth (1977), *Brit.Nucl.Energy Soc.*, London (1978) S. 101
- 40 Albrecht, Wild, "Freisetzungsquellterme bei hypothetischen LWR-Störfällen", *KTG-Fachtagung 'Freisetzung und Transport von Spaltprodukten bei hypothetischen Störfällen von Leichtwasserreaktoren'*, Karlsruhe (1982)
- 41 H. Alsmeyer, Kernforschungszentrum Karlsruhe, persönl. Mitteilg. (1985)
- 42 M. Reimann, Kernforschungszentrum Karlsruhe, persönl. Mitteilg. (1985)
- 43 E.A. Moelwyn-Hughes, "The Hydrolysis of the Methyl Halides", *Proc.Roy.Soc. (London)* A 164 (1938) 295
- 44 E.A. Moelwyn-Hughes, "The Kinetics of Hydrolysis", *Proc.Roy.Soc (London)* A 220 (1953) 386

- 45 Heppolette, Robertson, "The Neutral Hydrolysis of the Methyl Halides", Proc.Roy.Soc. (London) A 252 (1959) 273
- 46 R.A. Ogg, "The Hydrolysis of Methyl Iodide", JACS 60 (1938) 2000
- 47 C.G. Swain, "Hydrolysis of Alkyl Halides and Sulfonium Salts by Light and Heavy Water", JACS 77 (1955) 934
- 48 A. Llewellyn et al., "Inverse Isotope Effects", Chemistry and Industry (1959) 732
- 49 Laughton, Robertson, "Solvolysis in Hydrogen and Deuterium Oxide, III. Alkyl Halides", Can.J.Chem. 37 (1959) 1491
- 50 M.H. Abraham, "Thermodynamic Parameters for Ionisation and Dissociation of Alkyl Halides in Water and Nonaqueous Solvents. Comments on the Ion-Pair Mechanism of Nucleophilic Substitution", J.C.S. Perkin II (1973) 1893
- 51 Abraham, McLennan, "Comments on the Putative Ion Pair Mechanism for Hydrolysis of Methyl Halides and Methyl Perchlorate", J.C.S. Perkin II (1977) 873
- 52 J. Koivurinta et al., "Nucleophilic Reactivity. Part VIII. Kinetics of Reactions of Methyl Iodide with Nucleophiles in Water", Finn.Chem.Lett. (1974) 239
- 53 E.A. Moelwyn-Hughes, "The Kinetics of Certain Reactions between Methyl Halides and Anions in Water", Proc.Roy.Soc. A 196 (1949) 540
- 54 H.A. Puente, "cinetica de la reaccion $\text{ICH}_3 + \text{OH}^- = \text{I}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ en soluciones acuosas", An.Asoc.Quim.Arg. 38 (1950) 355
- 55 Wataru Eguchi et al., "The Reaction of Methyl Iodide in Aqueous Solution of Sodium Hydroxide II", Bull.of the Inst.of Atomic Energy, Univ. Kyoto 44 (1973) 52
- 56 J.W. Turner, "The Kinetics and Mechanism of the Alkaline Hydrolysis of Iodomethane", Sch.Sc.Review 53 (1971) 127
- 57 Bathgate, Moelwyn-Hughes, "The Kinetics of Certain Ionic Exchange Reactions of the Four Methyl Halides in Aqueous Solution", J.C.S. (1959) 2642
- 58 V. Zamashchikov et al., "Hydrolysis of Alkyl Halides under the Influence of Aqua-Palladium (II)", Org.Reactivty, Tartu 16 (1979) No.1, S.95
- 59 Colcleugh, Moelwyn-Hughes, "The Kinetics of the Reaction of Methyl iodide with Silver Nitrate and Silver Pechlorate in Aqueous Solution", J.C.S. (1964) 2542

- 60 E.S. Rudakov et al., "Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Methyl Iodide Influenced by Silver Ions", Reakcionnaja sposobnost organiceskich soedineij, Tartu 9 (1972) No.1, S.31
- 61 Vassos, Ewing, "Electroanalytical Chemistry", Wiley, New York (1983)
- 62 J.A. Plambeck, "Electroanalytical Chemistry - Basic Principles and Applications", Wiley, New York (1982)
- 63 A.K. Covington (Hrsg.), "Ion-Selective Electrode Methodology", CRC-Press, Boca Raton, Florida (1979)
- 64 Ferguson, Iredale, "Low Temperature Absorption and Phosphorescence Spectra of some Iodo-compounds", J.C.S. (1953) 2959
- 65 R.N. Haszeldine, "Studies in Spectroscopy. Part III. The Ultra-violet Absorption Spectra of Halogen-containing Alkyl Radicals", J.C.S. (1953) 1764
- 66 Awtrey, Connick, "The Absorption Spectra of I_2 , I_3^- , I^- , IO_3^- , $S_4O_6^{--}$, and $S_2O_3^{--}$. Heat of the Reaction $I_3^- = I_2 + I^-$ ", JACS 73 (1951) 1842
- 67 "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", System-Nr.61, Teil A 3, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1971)
- 68 Glew, Moelwyn-Hughes, "Chemical Statics of the Methyl Halides in Water", Disc.Farad.Soc. 15 (1953) 150
- 69 Y. Nishizawa et al., "Gas-Water Partition Coefficient of Iodine and Organic Iodides", J. Atomic Energy Soc. Japan 11 (1969) 205; s. auch ORNL-tr-2255
- 70 A.K. Postma, "Absorption of Methyl Iodide by Aqueous Hydrazine Solutions within Spray Chambers", Dissertation, Oregon State Univ. (1970)
- 71 Burger, Hasty, "The Washout of Methyl Iodide by Hydrazine Sprays, Progr.Report", BNWL-530, (1967)
- 72 R.A. Hasty, "Partition Coefficient of Methyl Iodide between Vapor and Water", Can.J.Chem. 46 (1968) 1643
- 73 L.C. Schwendiman et al., "The Washout of Methyl Iodide by Hydrazine Sprays, Final Report", BNWL-935, (1968)
- 74 Swain, Thornton, "Initial-State and Transition-State Isotope Effects of Methyl Halides in Light and Heavy Water", JACS 84 (1962) 822
- 75 Weast, Astle (Hrsg.), "CRC-Handbook of Chemistry and Physics" 63. Aufl. CRC-Press, Boca Raton, Florida (1982)

- 76 J.C. Charpentier, "Mass Transfer Rates in Gas-Liquid Absorbers and Reactors", *Adv.Chem.Eng.* 11 (1981) 2
- 77 Ernst Schmidt, "VDI-Wasserdampfatafeln", 7. Aufl., Springer, Berlin (1968)
- 78 Timentel, Spratley, "Zum Verständnis der chemischen Thermodynamik", Steinkopff, Darmstadt (1979)
- 79 Eucken, Meyer, "Beiträge zur Kenntnis der Molekularkräfte. II. Die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten einiger organischer Dämpfe", *Z.f.Phys.Chem.* 5 B (1929) 452
- 80 M. Girdwood, "The Microwave Spectrum of Methyl Alcohol", *Can.J. Res. A* 28 (1950) 180
- 81 Smith, Creitz, "Infrared Studies of Association in Eleven Alcohols", *J.Res.NBS* 46 (1951) No.2, S.145
- 82 Weltner, Pitzer, "Methyl Alcohol: The Entropy, Heat Capacity and Polymerisation Equilibria in the Vapor, and Potential Barrier to Internal Rotation", *JACS* 73 (1951) 2606
- 83 O.R. Foz et al., "Molekularassoziation in Alkoholdämpfen" *Z.f.Elektrochem.* 56 (1952) 569
- 84 L.P. Kuhn, "The Hydrogen Bond. I. Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonds in Alcohols", *JACS* 73 (1952) 2492
- 85 H. Kwart et al., "The Rates and Equilibria of Hydrogen-Deuterium Exchange in Hydroxylic Compounds", *JACS* 76 (1954) 5998
- 86 Ens, Murray, "A Quantitative Infrared Spectrometric Study of Molecular Association in Alcohols", *Can.J.Chem.* 35 (1957) 170
- 87 R.G. Inskeep et al., "Molecular Association of Methanol Vapor", *J.Chem.Phys.* 28 (1958) 1033
- 88 P. Schuster (Hrsg.), "Hydrogen Bonds", *Topics Curr.Chem.* 120 (1984), Springer, Berlin (1984)
- 89 E.A. Shilov, S.749 ff in "Probleme der chemischen Kinetik, Katalyse und Reaktivität" (übers.), *Akad.Wiss.UdSSR*, Moskau (1955)
- 90 E.A. Shilov, "The Transmitting Mechanism of Organic Reactions", *Comptes Rendues (Doklady) de l'Academie des Sciences de l'URSS*, 18 (1938) No.9, S.649
- 91 V.N. Kondratiev, "Chemical Kinetics of Gas Reactions", Pergamon Press, Oxford (1964) S.327 ff
- 92 Karapet'yants, Karapet'yants, "Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds", Humphrey, London (1970)