

KfK 5210
September 1993

**Der GaCl₃-Detektor des
GALLEX-Experiments zur
Messung der Sonnenneutrinos
- Stoffdaten und Eigenschaften
von GaCl₃-Lösung und
Strukturmaterialien**

R. v. Ammon, G. Knittel
Institut für Heiße Chemie
Europäische GALLEX-Kollaboration

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

Europäische GALLEX-Kollaboration

KfK 5210

Der GaCl₃ - Detektor des GALLEX - Experiments

zur Messung der Sonnenneutrinos

**- Stoffdaten und Eigenschaften von GaCl₃ - Lösung
und Strukturmaterialien**

R. v. Ammon und G. Knittel

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Während der Planungs- und Aufbauphase des GALLEX-Experiments (1) zur Messung der Sonnenneutrinos wurden eine Vielzahl von Laborversuchen durchgeführt, um offene Fragen zu klären, die wichtig für die Durchführbarkeit des Experiments waren. Dazu gehören:

1. Die Stoffdaten der Detektorlösung, einer hochkonzentrierten, salzsauren GaCl_3 -Lösung, wie Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung etc.
2. Die Flüchtigkeiten der Lösungskomponenten HCl , H_2O , damit die Verarmung der Detektorlösung an diesen Substanzen während der Standzeit des Experiments sowie die Betriebsbedingungen der Absorptionskolonnen abgeschätzt werden können. Besonders wichtig ist die Kenntnis der Flüchtigkeit des Germaniums, das bei der Kernreaktion der Neutrinos mit Gallium entsteht und das quantitativ abgetrennt und gemessen werden muß. Der zeitliche Verlauf der Desorption von GeCl_4 verläuft exponentiell bis zu Restkonzentrationen $c/c_0 = 10^{-4}$. Die letzten Spuren liegen in schwerflüchtiger Form vor. Diesem Effekt wurde nachgegangen.

Bei der Anlieferung der 100 t GaCl_3 -Lösung wurde an Proben der Einzelchargen ein neben der Ga- und Cl-Analyse ein Desorptionstest als Qualitätskontrolle durchgeführt.

3. Bei der Auswahl der Werkstoffe der einzelnen Behälter und Apparate der Experimentiereinrichtungen mußte die Langzeitverträglichkeit mit der aggressiven GaCl_3 -Lösung sichergestellt werden. Das gilt insbesondere für die PVDF-Auskleidung des Detektortanks aus glasfaser-verstärktem Kunststoff, die Rohrleitungen und die Packungen der Absorberkolonnen aus Glas, sowie für Behälter und Tanks aus Polypropylen (PP), die der kurzzeitigen Aufnahme der Lösung beim Transport und in Notfallsituationen (Leckage) dienen. Neben der chemischen Beständigkeit ging es vor allem auch darum, daß das abzutrennende Germanium nirgendwo durch Adsorption oder Diffusion festgehalten wird.

**The GaCl₃ - Detector of the GALLEX - Experiment
for the Measurement of Solar Neutrinos -
Physicochemical Data and Properties of GaCl₃ - Solution
and Structural Materials**

Abstracts

During the planning phase of the GALLEX experiment for the measurement of solar neutrinos numerous laboratory tests were carried out in order to clarify open questions pertinent to the feasibility of the experiment. These comprised:

1. Physicochemical data of the detector solution, e.g. density, viscosity, surface tension etc. of the highly concentrated, hydrochloric GaCl₃-solution.
2. The volatility of HCl and H₂O, so that the depletion of these solution components during the course of the experiment can be estimated.

Particularly important is a knowledge of the volatility of Ge, the product of the nuclear reaction of the neutrinos with Ga, which must be quantitatively separated and measured. The desorption of GeCl₄ from the GaCl₃ solution follows an exponential rate down to residual concentrations of $c/c_0 = 10^{-4}$. The last traces are trapped in the solution in a less volatile form. This effect was studied.

A Ge-desorption test was carried out routinely as a quality control on all delivery charges of the GaCl₃-solution (100 t) from the supplier.

3. The longtime stability of the structural materials in the aggressive GaCl₃-solution had to be assured. Most important are the PVDF liner of the detector tank made of glassfiber-reinforced vinylester plastic, the absorption columns and their packings made of glass, and containers and tanks made of polypropylene (PP) serving as transport vessels or for emergency situations (leakage). In addition it had to be ascertained that Ge was not trapped by adsorption of diffusion at the walls of the tank or the absorption columns.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	3
Abstract	4
Inhaltsverzeichnis	5
 Einleitung	 7
1. Stoffdaten der GaCl ₃ -Lösung	8
1.1 Dichte	8
1.2 Viskosität	10
1.3 Oberflächenspannung	11
1.4 Brechungsindex	12
1.5 Flüchtigkeiten von HCl und H ₂ O	13
2. Flüchtigkeit von Ge aus GaCl ₃ -HCl-Lösungen.....	15
2.1 Der Verteilungskoeffizient $D=[c_g]/[c_{f1}]$	15
2.1.1 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten	15
2.1.2 Entrainment	18
2.2 Abnahmetests	19
2.2.1 Analytik	19
2.2.2 Ge-Desorption	20
2.2.2.1 Methode	20
2.2.2.2 Auswertung	21
2.3 "Tailing" bei der Desorption	22
2.3.1 Herkunft des Tracers	22
2.3.2 Trägerzusatz	23
2.3.3 Verunreinigungen	23
2.3.3.1 Kohlenstoff	23
2.3.3.2 Silizium	24
2.3.4 Temperatureffekt	25
3. Verhalten von Strukturmaterialien	27
3.1 Auskleidung der Tankinnenseite	27
3.1.1 Gewichtsveränderung von Kunststoffproben.....	27
3.1.2 Adsorption von Ge an Kunststoffproben.....	28

Fortsetzung Inhaltsverzeichnis

	Seite
3.1.3 Diffusion von HCl und Ge	31
3.1.4 Spannungsrißverhalten	32
3.2 Füllkörperpackungen der Absorptionskolonnen	33
3.2.1 Adsorption von Ge	33
3.2.2 Ge-Gehalt von Glas	35
3.3 Korrosion von Edelstahl	35
Referenzen	36
Tabellen	39
Abbildungen	63

Einleitung

Das Prinzip des radiochemischen Gallium-Detektors zur Messung der Sonnenneutrinos ist die Reaktion:



Dabei wird aus dem im natürlichen Gallium mit 39.9 % Häufigkeit vorliegenden ${}^{71}\text{Ga}$ durch eine Kernumwandlung, die formal ein inverser Elektroneneinfang ist, ${}^{71}\text{Ge}$ erzeugt. Dieses Nuklid ist radioaktiv und zerfällt durch Elektroneneinfang mit 11.43 Tagen Halbwertszeit zurück in stabiles ${}^{71}\text{Ga}$. Um die wenigen stattfindenden Ereignisse exakt zählen zu können, muß das ${}^{71}\text{Ge}$ nach Zusatz von stabilem Ge-Träger vom Gallium-Target abgetrennt, gereinigt und in ein Mini-Zählrohr überführt werden (2-5).

Die Ga/Ge-Trennung geschieht am besten im Chlorid-System über die Verflüchtigung des GeCl_4 bei hoher Säuremolarität, während die Aufkonzentrierung durch Absorption in Wasser oder verdünnter HCl geschieht (6-8). Konsequenterweise besteht das GALLEX-Target aus einer 8.1-molaren GaCl_3 -Lösung, die 30.3 t Ga enthält und 101 t wiegt, bei einem Volumen von 53.5 m^3 . Die Lösung enthält noch ca. 2 Mol/l freie HCl und ist sehr korrosiv; z.B. werden organische Verbindungen schnell unter Verfärbung der Lösung zersetzt. Tab. 1 enthält die wichtigsten Daten der Target-Lösung. Alternativ dazu kann das Gallium wegen seines niedrigen Schmelzpunkts von 29.8° C auch leicht als flüssiges metallisches Target eingesetzt werden, was den Vorteil größerer Kompaktheit bietet. Allerdings ist dann die chemische Abtrennung des Ge komplexer, weil es durch oxidative Extraktion aus dem flüssigen Gallium (mit $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$) erst in GeCl_4 umgewandelt werden muß, bevor es verflüchtigt und aufkonzentriert werden kann. Dieser Weg wird bei der SAGE- (Soviet-American Gallium Experiment) Kollaboration besprochen (9,10).

Bei der GALLEX-Kollaboration (die Teilnehmer der Kollaboration finden sich bei den Referenzen, S. 36) hatte man sich aber von Anfang an für die erste Variante entschieden, da am Brookhaven National Laboratory (U.S.A.) bereits vor Gründung der Kollaboration Untersuchungen zu ihrer chemischen Durchführbarkeit bis in den Pilot-Maßstab stattgefunden hatten (11).

Die GALLEX-Anlage besteht aus dem Target-Tank samt Ersatztank mit Begasungseinrichtungen, den Absorberkolonnen mit den entsprechenden Zusatzeinrichtungen (Abb. 1) und schließlich der Laboranlage für die Konversion des GeCl_4 zum GeH_4 und dessen

Reinigung. Die Anlage wurde ausführlich anderswo beschrieben (12,13). KfK war für die Auslegung, die Beschaffung und den Aufbau und ist für den Betrieb von Tank und GeCl_4 -Desorption und -Absorption verantwortlich.

Aus diesem Grund war es unumgänglich, die physikalisch-chemischen Eigenschaften der GaCl_3 -Lösung genau zu kennen. Neben den physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Viskosität etc. waren für die Verfahrensauslegung dabei besonders wichtig:

- die Flüchtigkeit der Lösungskomponenten, z.B. HCl , sowie der abzutrennenden Komponente GeCl_4 in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung;
- das Adsorptions- und Diffusionsverhalten von Ge an verschiedenen Kunststoffen, die als Materialien für die Auskleidung der Tank-Innenwand in Frage kamen;
- die Beständigkeit dieser Materialien gegenüber der Lösung.

Da solche Daten nur in beschränktem Maß verfügbar waren (11), mußten umfangreiche eigene Laborversuche unternommen werden. In diesem Bericht sind die Ergebnisse von solchen Versuchen zusammengestellt, die wir in der Zeit von Mai 1986, kurz nach dem Beginn unserer Mitarbeit bei der Europäischen GALLEX-Kollaboration, bis Oktober 1990 durchgeführt haben oder bei externen Stellen in unserem Auftrag durchführen ließen.

1. Stoffdaten der Target-Lösung

1.1 Dichte

Die Messungen wurden nach der Schwingquarz-Methode mit einem Gerät der Fa. A. Paar KG (Graz) und in einigen Fällen zur Kontrolle mit einem Pyknometer an sieben Lösungen verschiedener Zusammensetzung durchgeführt. Die Temperatur wurde dabei zwischen 10 und 30°C in Schritten von 5° variiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt und graphisch in Abb. 2 gezeigt. Es ist deutlich, daß die für die Dichte maßgeblichste Größe die Gallium-Konzentration ist, während die HCl -Konzentration nur einen untergeordneten Einfluß ausübt. Das zeigt sich besonders im Diagramm der Abb. 3, wo die Dichtewerte der sieben Lösungen bei 20°C gegen die Ga-Konzentration aufgetragen sind und in erster

Näherung eine Gerade ergeben. Die rechnerisch ermittelte Geradengleichung lautet:

$$Y = 0.10312 \cdot X + 1.0503, \quad (1)$$

worin Y die Dichte in g/cm^3 und X die Ga-Konzentration in Mol/l darstellt. Der Ordinatenabschnitt, 1.0503, entspricht der Dichte einer Ga-freien HCl mit rund 10% (ca. 3 molar) (Dichte einer 10%-igen HCl bei 20°C : 1.0473 (14)). Als analytische Ga-Schnellbestimmungsmethode würde sich die Dichtebestimmung wohl nur bei geringeren Genauigkeitsansprüchen eignen.

Rowley und Stoenner (15) haben aus ihren Dichtebestimmungen eine Gleichung mit ähnlichen Konstanten abgeleitet; z.B. geben sie für H_2O -Verdünnungsreihen, in denen das Cl/Ga-Verhältnis jeweils konstant bleibt, im Bereich $\alpha = 0.157 - 0.488$ (wobei $\alpha = [\text{Cl}]/[\text{Ga}] - 3 = [\text{HCl}]/[\text{Ga}]$) eine analoge Geradengleichung an, ebenfalls für 20°C :

$$Y = A + B \cdot X \quad (2)$$

Darin nehmen die Konstanten je nach Verdünnungsreihe für A Werte zwischen 1.122 und 1.231 und für B zwischen 0.0803 und 0.0940 an.

Die Autoren leiteten aus ihren Daten auch die partiellen Molvolumina $\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}$, \bar{v}_{HCl} und \bar{v}_{GaCl_3} ab, um evtl. Voraussagen über die Veränderungen der GaCl_3 - und HCl-Konzentrationen beim Verdünnen der GaCl_3 -Lösung mit H_2O oder HCl machen zu können. Dabei gingen sie von Beziehung (3) aus:

$$\begin{aligned} \rho = & 0.018016/\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}} + (0.03646 - 0.018016/\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \bar{v}_{\text{HCl}})c_{\text{HCl}} \\ & + (0.17607 - 0.018016/\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \bar{v}_{\text{GaCl}_3})c_{\text{GaCl}_3} \end{aligned} \quad (3)$$

Da das Verhältnis α bei Verdünnung mit H_2O konstant bleibt, lassen sich unter Zuhilfenahme von Gleichung (2) mit jeweils zwei verschiedenen Ga-Konzentrationen nebst den dazugehörigen Dichten die partiellen Molvolumina erhalten. Es ergab sich, daß $\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}$ oberhalb von $\alpha = 0.254$ nicht mehr konstant ist, wie zunächst vorausgesetzt wurde, sondern stark ansteigt. Im selben Gebiet besitzt auch die Größe $\bar{v}_{\text{GaCl}_3} + \alpha \cdot \bar{v}_{\text{HCl}}$ eine Unstetigkeit. Das weist auf strukturelle Veränderungen in der Lösung hin. Inter-

essanterweise liegt dieses Gebiet gerade auf dem Rücken hoher Ge-Flüchtigkeit (Abb. 5).

Eine analoge Analyse können wir mit unseren Daten nicht durchführen, weil diese nicht aus H_2O -Verdünnungsreihen gewonnen wurden. Immerhin können wir die drei Unbekannten in Gl. (3), \bar{v}_{H_2O} , \bar{v}_{HCl} und \bar{v}_{GaCl_3} erhalten, wenn wir jeweils drei verschiedene Meßwert-Tripel c_{GaCl_3} , c_{HCl} und ϱ einsetzen und damit drei Gleichungen aufstellen. Die Ergebnisse von vier derartigen Lösungen sind in Tab. 3 gezeigt. Das partielle Molvolumen \bar{v}_{GaCl_3} nimmt mit steigender Ga-Konzentration erwartungsgemäß zu; ebenso nimmt \bar{v}_{H_2O} ab. Wenn auch die Größenordnung der erhaltenen Werte richtig ist, so lassen sich jedoch aus diesen Daten Unstetigkeiten infolge von Strukturveränderungen in der Lösung nicht erkennen. Dies umso weniger, als uns Daten im Bereich $\alpha < 0.3$ fehlen, wo solche Unstetigkeiten gerade zu erwarten wären.

Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte erwartungsgemäß ab (Abb. 2). In einem beschränkten Temperaturbereich ist die Abhängigkeit nahezu linear, so daß mit dieser Einschränkung der thermische Volumen-Ausdehnungskoeffizient γ beschrieben werden kann als

$$\gamma = \Delta V / V_t \cdot \Delta t \quad [K^{-1}] \quad (4)$$

Beispiel (Tab. 2):

$$\begin{aligned} Ga &= 8.01 \text{ mol/l, } HCl = 2.98 \text{ mol/l} \\ \text{bei } t = 20^\circ C: \quad \varrho_1 &= 1.8776 \text{ [g/cm}^3\text{]} \\ \text{bei } t = 25^\circ C: \quad \varrho_2 &= 1.8682 \quad " \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varrho_1 / \varrho_2 &= 1.8776 / 1.8682 = 1.0050, \\ \text{d.h. } \Delta V &= 0.005 \text{ dm}^3 \text{ bei } V = 1 \text{ dm}^3; \\ &= 0.005 / 1.0 \cdot 5 = 0.001. \end{aligned}$$

Die Lösung dehnt sich also pro Grad Erwärmung um 0.1% aus. Da die Neigungen aller Kurven in Abb. 2 nahezu identisch sind, kann in erster Näherung angenommen werden, daß dieser Ausdehnungskoeffizient im gesamten betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich gilt.

1.2 Viskosität

Definitionsgemäß unterscheidet man zwischen der kinematischen und der dynamischen Viskosität, die beide durch die Dichte miteinander verknüpft sind nach

Kinemat. Viskosität $[\text{m}^2/\text{s}] \hat{=} [10^6 \text{ cSt}] =$

Dynam. Viskosität $[\text{Pa}\cdot\text{s}] = [\text{cP}] / \text{Dichte} [\text{g}/\text{cm}^3]$ (5)

Dabei bedeuten: cSt = Centistokes,
Pa = Pascal,
cP = Centipoise.

Hier wurde die kinematische Viskosität mit einem Kapillar-Viskosimeter nach Ubbelohde (Fa. Schott, Mainz) gemessen, das zur Temperierung in ein Wasserbad eingetaucht wird.

Beide Viskositätswerte finden sich, jeweils für dieselben Konzentrationen und Temperaturen wie bei den Dichtemessungen, in Tab. 2. In den Diagrammen 6 und 7 ist die kinematische Viskosität (in cSt) und die dynamische Viskosität Γ (in cP) logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen, weil die Viskosität folgende Temperaturabhängigkeit besitzt:

$$\ln \Gamma = a/T + b, \quad (6)$$

wobei a und b Konstanten sind.

Wie die Diagramme zeigen, ist diese Abhängigkeit in befriedigender Weise erfüllt, lediglich bei der tiefsten Temperatur (10°C) treten bei zwei Kurven Abweichungen auf.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß für die Viskosität nicht die Ga-Konzentration der bestimmende Parameter ist, sondern die HCl-Konzentration; dies wird von Abb. 8, in der die kinematische Viskosität gegen die HCl-Konzentration aufgetragen ist, nahegelegt: Γ nimmt mit steigender HCl-Konzentration nahezu proportional ab.

1.3 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mit einem Interfacial-Tensiometer (Fa. A. Krüss, Hamburg) nach der Ring-Abreißmethode gemessen. Die Meßwerte sind in Tab. 2 verzeichnet. Die graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit (Abb. 9) läßt keine klare Einflußnahme einer der beiden Konzentrationen erkennen. Nach der Ramsay-Shields-Gleichung

$$\Phi \cdot (M/d_1)^{2/3} = k (t_c - t - 6) \quad (7)$$

wird die Oberflächenspannung Φ von der Differenz zwischen kritischer und Meßtemperatur ($t_c - t$) sowie der Oberflächenenergie $(M/d_1)^{2/3}$ bestimmt, wobei M/d_1 das Molvolumen darstellt (M = Molgewicht, d_1 = Dichte der Flüssigkeit). Falls die Konstante k Werte kleiner als ca. 2.12 annimmt (Regel von Eötvös) sind Assoziate in der Lösung anzunehmen, d.h. höhere Molgewichte als den Formelgewichten entsprechen. Das ist in unseren Lösungen der Fall: eine überschlagsmäßige Abschätzung ergibt k -Werte um 1.7, wenn man für das mittlere Molgewicht unserer Lösungen einen Wert von ca. 60 und für ihre kritische Temperatur den Wert des Wassers nimmt ($t_c = 374.4^\circ \text{C}$). Bei höheren Ga- und Cl-Konzentrationen kommt es mit Sicherheit zur Bildung von GaCl_4^- - Ionen und $(\text{GaCl}_3)_2$ - Dimeren. H_2O dürfte außerdem an der Bildung von Solvatkomplexen beteiligt sein.

Wegen der Komplexität der Verhältnisse in der Lösung können die Daten nicht quantitativ interpretiert werden.

1.4 Brechungsindex

Der Brechungsindex aller Lösungen wurde mit einem thermostatisierbaren Abbé-Refraktometer (Fa. C. Zeiss) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Der Brechungsindex n , definiert als das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeiten im Vakuum und im untersuchten Medium, hängt mit der molaren Refraktion R_m wie folgt zusammen:

$$R_m = (n^2 - 1) \cdot M / (n^2 + 2) \cdot d \quad (8)$$

Auch hier tritt wieder, wie bei der Oberflächenspannung, das Molvolumen M/d auf. Da dieses stark von der Struktur der Lösung abhängt und im Prinzip aus der Zahl und Art der Atome sowie ihrem Bindungszustand in einem Molekül berechnet werden kann, gilt hier dasselbe wie das im Abschnitt 1.3 gesagte: Wegen der Komplexheit der Lösungsstruktur ist eine Korrelation mit den Meßdaten höchstens qualitativ möglich. Die Werte für R_m , die molare Refraktion liegen um 9 cm^3 und sind abhängig vom mittleren Molgewicht und der Dichte der Lösung, also auch von der Temperatur. Die gemessenen Brechungsindex-Werte (Tab. 2) sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 10 gezeigt. Auffallend ist die gute Proportionalität zwischen Brechungsindex und Ga-Konzentration (Abb. 11), ähnlich wie bei der Dichte (Abb. 3). Mithilfe

der Geradengleichung 9 hätte man durchaus eine recht genaue

$$Y = 0.015 \cdot X + 1.3754 \quad (9)$$

Gallium-Bestimmungsmethode in GaCl_3 -Lösungen zur Hand. Darin sind Y der Brechungsindex bei 20°C und X die Ga-Konzentration in mol/l.

1.5 Flüchtigkeit von HCl und H_2O

Bei jedem Versuchslauf werden ca. $2500 \text{ m}^3 \text{ N}_2$ -Gas durch die Targetlösung geblasen, um das GeCl_4 möglichst vollständig auszutreiben. Dabei wird auch HCl und H_2O verflüchtigt, so daß sich die Zusammensetzung der Lösung verändert. Pro Jahr finden rund 30 Versuchsläufe statt (zu ca. 15 "runs" mit drei- bis vierwöchiger Standzeit kommt noch eine mindestens genauso große Zahl von "blank runs" mit sehr kurzer Standzeit). Das bedeutet vor allem, daß die HCl-Verluste merklich werden, so daß HCl von Zeit zu Zeit ersetzt werden muss. Um diese Verluste abschätzen zu können, wurde eine Laborversuchsreihe durchgeführt, in der der HCl- und H_2O -Gehalt über der GaCl_3 -Lösung unter dynamischen Bedingungen gemessen wurde. Dabei wurden die Ga- und HCl-Konzentrationen variiert, während die Temperatur bei 20°C konstant gehalten wurde.

Eine Skizze der verwendeten Apparatur findet sich in Abb. 12. Gasförmiger Stickstoff (Volumenstrom 10 Nl/h) wurde über ein Rotameter in ein thermostatisiertes Gefäß geleitet, das etwa 25 ml GaCl_3 -Lösung enthielt. Die feine Verteilung des Gasstroms in der Flüssigkeit erfolgte über eine Fritte. Nach Verlassen dieses Gefäßes wurde der Gasstrom zuerst in einem U-Rohr über P_2O_5 getrocknet und anschließend durch eine NaOH-Vorlage geleitet (gewöhnlich 8 ml 0.1 mol/l NaOH). Nach einer Versuchsdauer von 1 h wurde der H_2O -Gehalt durch Auswiegen des vorher gewogenen U-Rohrs, der HCl-Gehalt durch Rücktitration der unverbrauchten NaOH mit HCl erhalten. Vorher war sichergestellt worden, daß HCl nicht mit P_2O_5 reagiert. Außerdem wurden Eichmessungen mit reinem Wasser und mit HCl-Lösungen bekannter (statischer) Dampfdrücke durchgeführt. Dabei ergab sich, daß unsere dynamischen Flüchtigkeitswerte etwa $80 - 85 \%$ der statischen Werte liefern. Die Ergebnisse von insgesamt 75 Meßpunkten finden sich in Tabelle 3. Alle Daten sind Mittelwerte von mindestens zwei, häufig

drei oder vier Bestimmungen. Die Standardabweichung der HCl-Werte beträgt ca. $\pm 5\%$, die der H_2O -Werte ca. $\pm 10\%$.

Aus den Diagrammen 13 und 14 geht hervor, daß die Flüchtigkeit von HCl in weiten Konzentrationsbereichen mit der Ga- und der HCl-Konzentration in der Flüssigkeit zunimmt, während die Abhängigkeit der Flüchtigkeit von H_2O gerade entgegengesetzt ist. Der Verlauf der Flüchtigkeitsflächen scheint weitgehend stetig zu sein; kleine Unstetigkeiten in der Flüchtigkeit von H_2O (Abb. 14) sind vermutlich auf Ausreißer bei den Meßpunkten zurückzuführen.

In beiden Abbildungen ist die Zusammensetzung der Target-Lösung gekennzeichnet. Sie befindet sich gerade noch im Bereich der relativ wenig geneigten Ebene kleiner H_2O - und HCl-Flüchtigkeiten, was für den praktischen Betrieb des GALLEX-Tanks von Bedeutung ist.

Die HCl-Flüchtigkeit einer Reihe von $GaCl_3$ -Lösungen bei $20^\circ C$ wurde auch von Rowley und Stoenner im Laborversuch gemessen (15). Die dort erhaltenen Werte stimmen mit den unsrigen gut überein. In der Pilot-Anlage des Brookhaven National Laboratory wurde von denselben Autoren auch die Temperaturabhängigkeit der HCl-Flüchtigkeit in der Tanklösung (7.2 mol/l $GaCl_3$; 3.5 mol/l HCl) zwischen 20 und $30^\circ C$ im statischen Gleichgewicht bestimmt und dabei folgende Abhängigkeit gefunden:

$$\ln[HCl]^{gas} = 16.369 - 5700/T \quad (9)$$

Aus der Beziehung von Rowley und Stoenner (Gl. 9) ergibt sich für $T = 293$ K ein HCl-Wert von 1.67 mg/l, der befriedigend gut mit unseren Daten übereinstimmt, wenn man zwischen den Werten unserer Lösungen, die der Zusammensetzung von 7.2 mol/l Ga und 3.5 mol/l HCl am nächsten kommen, interpoliert. Auch hier zeigt sich, daß die statischen Flüchtigkeiten ca. 15% über den dynamischen, unter unseren apparativen Bedingungen gewonnenen liegen.

2. Flüchtigkeit von Ge aus GaCl₃ - HCl - Lösungen

2.1 Der Verteilungskoeffizient $D = c_g/c_{fl}$

2.1.1 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten

Das Trennverfahren für das Ge aus der Targetlösung beruht auf seiner großen Flüchtigkeit in stark salzsaurer Medien (14). Es liegt dort als GeCl₄ vor (Kp. 81.3°C). In GaCl₃-HCl-Lösungen wurde sie zuerst von Rowley und Stoenner (15) untersucht. Dabei wurde die Gültigkeit eines kinetischen Gesetzes 1. Ordnung bestätigt (Gl. 10):

$$c/c_0 = e^{-f \cdot D \cdot G/L} \quad (10)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

- c_0 = Ge - Anfangskonzentration
- c = Ge - Konzentration zur Zeit t
- D = Ge - Verteilungskoeffizient: $[c_{gas}]/[c_{fl}]$
- f = Effektivitätskoeffizient
- G = Durchgesetztes Gasvolumen
- L = Volumen der Flüssigkeit

Danach nimmt der Bruchteil der Ge-Restkonzentration c/c_0 exponentiell mit der Zeit ab, so daß sich in einem halblogarithmischen Diagramm $\log c/c_0$ vs. t eine Gerade ergibt (Abb. 15). Allerdings gilt diese Gleichung nur in dem idealen Fall, daß der Gasraum über der Flüssigkeit verschwindet. Im realen Fall, wo diese Annahme nicht zutrifft, gilt vielmehr Gleichung 11,

$$\ln c/c_0 = - G/(V_g + L/f D) \quad (11)$$

in der V_g das Gasvolumen im Desorptionsgefäß bedeutet. Es zeigte sich jedoch, daß bei unserer Versuchsanordnung mit $V_g < L$ der Fehler bei Vernachlässigung von V_g im Rahmen von <10% blieb und somit innerhalb der Standardabweichung der gemessenen $f \cdot D$ -Werte. Wir beschränkten uns deshalb auf die Verwendung der idealen Gleichung 11.

Aus ihr läßt sich der effektive dynamische Verteilungskoeffizient $f \cdot D$ wie folgt gewinnen: Da Gleichung 10 einer kinetischen Reaktion 1. Ordnung entspricht, läßt sie sich auch in Form von

Gleichung 12 ausdrücken:

$$\ln c/c_0 = - f \cdot D \cdot G/L = - k \cdot t, \quad (12)$$

wobei die Geschwindigkeitskonstante k die Neigung der Geraden im Diagramm $\ln c/c_0$ gegen t angibt. Wegen des Gesetzes 1. Ordnung gilt auch:

$$k = \ln 2 / t_{1/2}, \quad (13)$$

wobei $t_{1/2}$ die Halbwertszeit der Reaktion ist. Somit gilt weiter:

$$\text{Steigung } k = f \cdot D \cdot G/L \cdot t = \ln 2 / t_{1/2} \quad (14)$$

$$\text{und} \quad f \cdot D = \ln 2 \cdot L \cdot t / G \cdot t_{1/2}. \quad (15)$$

G/t ist der Gasvolumenstrom und $t_{1/2}$ kann aus dem Diagramm entnommen werden.

Diese Gleichung hat den Vorteil, daß in ihr nur die Neigung der Geraden im $\ln c/c_0$ - t -Diagramm auftritt ($t_{1/2}$), aber kein Konzentrationsverhältnis (c/c_0). Dieses ist nämlich bei unseren Versuchen mit einer großen Unsicherheit behaftet, weil es bei der Aktivitätszugabe zu Beginn eines jeden Versuchs bereits zu einer teilweisen Verflüchtigung der leichtflüchtigen Ge-Aktivität kommt. Der wirkliche c_0 -Wert ist damit kleiner als der einge-setzte. Daher gehen die Geraden im $\log c/c_0$ -Diagramm auch nie durch den Punkt bei $c/c_0 = 1$.

Rowley und Stoenner (16) hatten den Verteilungskoeffizienten D in einer Lösung der Zusammensetzung GaCl_3 7.2 mol/l, HCl 3.5 mol/l auch unter statischen Bedingungen bei 20° , 25° und 30°C zu 0.130, 0.148 bzw. 0.169 bestimmt. Damit konnten sie unter dynamischen Bedingungen den Effektivitätskoeffizienten f bei ihren Versuchen ermitteln: er lag um 0.64 bei schneller Desorption (Gasvolumenstrom 210 Nl/min) und um 0.79 bei langsamer Desorption (Gasvolumenstrom 30 Nl/min).

Weiterhin bestimmten sie die Änderung von D bei Variation der Lösungszusammensetzung und fanden einen Bereich hoher Werte bei Ga-Konzentrationen um 8 mol/l, der sich im GaCl_3 -vs.- HCl -Diagramm in Form eines Rückens zu hohen HCl -Werten erstreckt (Abb. 5). Damit stets eine hohe Ge-Flüchtigkeit, aber möglichst geringe HCl -Flüchtigkeit gegeben ist, sollte die Zusammensetzung der Targetlösung in dem in Abb. 5 eingezeichneten Bereich liegen.

Der Effektivitätskoeffizient f muß umso größer sein, je kleiner der durchgesetzte Gasvolumenstrom ist. Es sollte also möglich sein, den statischen Verteilungskoeffizienten auch aus dynamischen Experimenten auf extrapolativem Wege zu erhalten, wenn man eine Reihe von Desorptionsversuchen mit verschiedenem Gasdurchsatz, aber bei sonst konstanten Bedingungen durchführt.

Dies haben wir sowohl mit einer GaCl_3 -Lösung von target-ähnlicher Zusammensetzung (7.95 mol/l GaCl_3 , 2.82 mol/l HCl) wie auch mit konzentrierter HCl (9.0 - 9.96 mol/l) getan (Abb. 16). Die Desorption erfolgte unter standardisierten Bedingungen aus 25 ml Lösung in einem thermostatisierten Glasgefäß ($T = 20^\circ\text{C}$), wobei der Lösung ^{68}Ge in alkalischer Lösung als Tracer zugesetzt wurde. Der Ausgangswert der Ge-Konzentration zur Zeit Null (c_0) wurde mittels einer Vergleichsprobe bestimmt, wobei exakt die gleiche Menge der alkalischen ^{68}Ge -Stammlösung mit reinem Wasser vermischt und unter identischen Bedingungen wie die Meßproben ausgemessen wurde. In diesem Milieu ist GeCl_4 nicht flüchtig. Proben (0.2 ml) wurden direkt aus dem Gefäß entnommen. Bis zur Messung mußte die Einstellung des radioaktiven Mutter-Tochter-Gleichgewichts $^{68}\text{Ge} - ^{68\text{m}}\text{Ga}$ abgewartet werden (gewöhnlich über Nacht). Im Gegensatz zu ^{68}Ge ist $^{68\text{m}}\text{Ga}$ ein β^+ -Strahler, so daß dessen Vernichtungsstrahlung bei 0.511 MeV im Gamma-Spektrometer ausgemessen werden kann.

Es ist deutlich, wie die Neigung der Geraden im $\log c/c_0$ -gegen- t -Diagramm mit abnehmendem V_g abnimmt (Abb. 16). Trägt man die aus den Neigungen erhaltenen effektiven Verteilungskoeffizienten f D gegen V_g auf (Abb. 17), dann ergeben sich trotz erheblicher Streuung Punktescharen, die sich mit befriedigender Verlässlichkeit gegen Null extrapolieren lassen. Für die GaCl_3 -Lösung erhält man $D = 0.16$, für die konzentrierte HCl $D = 0.52$. Während der erste Wert befriedigend mit dem von Rowley und Stoenner bestimmten übereinstimmt, wenn man die höhere Ga-Konzentration unserer Lösung berücksichtigt, ist auch der zweite Wert vernünftig und nicht weit von einem Wert entfernt ($D = 0.6$), der von der SAGE-Kollaboration berichtet wird (16). Davon ausgehend, daß der Effektivitätskoeffizient f bei $V_g = 0$ gleich eins ist, ergeben sich f -Werte für unsere Versuche, die mit zunehmendem Gasvolumenstrom von 0.7 bis auf 0.35 abnehmen (siehe Abb. 17).

Unsere weitere Aufgabe war zweierlei: Zum einen sollte im Rahmen der Abnahmetests der einzelnen angelieferten GaCl_3 -Chargen (je etwa 1.2 t) neben der Zusammensetzung (Ga- und Cl-Gehalt, Dich-

te) auch die Reinheit der Lösungen auf indirektem Weg über die Messung der Ge-Desorption bestimmt werden. Es ist nämlich davon auszugehen, daß Teile des gelösten Ge von gewissen Verunreinigungen, z.B. von kolloidal gelöstem Kohlenstoff oder Silikaten festgehalten und dadurch schwer oder nicht flüchtig gemacht werden können. Es wurde also ein standardisiertes Verfahren zur Messung der Ge-Desorption festgelegt.

Zum andern war zu prüfen, bis zu welchen Restkonzentrationen sich das Ge dem exponentiellen Zeitgesetz folgend aus den Lösungen austreiben läßt. Nach den Untersuchungen des BNL ist dies bis zu Restkonzentrationen von 99% problemlos möglich; weiter konnte die Desorption dort nicht verfolgt werden, weil der desorbierte und in einer Vorlage wieder aufgefangene Ge-Anteil gemessen wurde. Aus der Differenz zweier großer Zahlen läßt sich eine größere Empfindlichkeit nicht erzielen. Das ist nur möglich, wenn in der Lösung direkt gemessen wird.

2.1.2 Entrainment

Es ist nicht auszuschließen, daß die gemessenen Flüchtigkeitsdaten verfälscht werden durch mitgerissene feine Flüssigkeitströpfchen, das sogen. "Entrainment". Dadurch kann eine zu hohe Flüchtigkeit vorgetäuscht werden. Dieser Effekt wird naturgemäß umso größer, je größer die Gasgeschwindigkeit in der Lösung ist. Prozentual kommt er besonders bei kleiner Ge-Flüchtigkeit zur Geltung. Das Vorliegen von Entrainment kann leicht geprüft werden, wenn man bei Desorptionsversuchen neben dem flüchtigen Tracer-Nuklid ^{68}Ge ein zweites Tracer-Nuklid zur Lösung gibt, das ebenfalls anhand einer Gamma-Linie leicht zu analysieren, mit Sicherheit aber nicht flüchtig ist. Wir wählten dafür ^{65}Zn . Der Anteil dieses Nuklids, der in der Vorlage gefunden wird, stellt den Entrainment-Faktor dar, mit dem der Anteil des ^{68}Ge in der Vorlage korrigiert werden muß.

In Tabelle 5 sind die Meßdaten einer solchen Versuchsserie aufgezeichnet. Das Volumen der Desorptionslösung betrug 500 ml, die Vorlage bestand aus 20 ml einer 0.2 mol/l NaOH-Lösung. Die Temperatur betrug 23°C . Desorbiert wurde mit einem Gasvolumenstrom von 10 Nl/h N_2 . Die HCl-Konzentration der Lösung wurde in drei Stufen variiert, so daß dabei die Abhängigkeit der Ge-Flüchtigkeit von der Säurestärke überprüft werden konnte (siehe Abb. 20). Gemessen wurden im Gamma-Spektrum jeweils die Zählraten der Linien bei 1077 keV ($^{68\text{m}}\text{Ga}$) und 1115 keV (^{65}Zn).

Ergebnis: Die in der Vorlage gefundene ^{65}Zn -Aktivität ist, falls überhaupt nachweisbar, durchweg sehr gering (Bruchteil von 10^{-5} - 10^{-6} der eingesetzten Aktivität) und an einer Abnahme der Zählrate der Desorptionslösung nur bei den höchsten HCl-Konzentrationen feststellbar. Die bei 6.45 mol/l HCl in der Vorlage gemessenen Zählraten von ^{65}Zn sind nicht reproduzierbar. Wenn man den "Entrainment-Faktor" wie den Verteilungskoeffizienten für ^{65}Zn ($[c_{\text{gas}}]/[c_{\text{fl}}]$) definiert und ihn nach Gleichung 16 berechnet, erhält man Werte der Größenordnung 10^{-9} - 10^{-10} (Tab. 5). Das entspricht Volumenverhältnissen von 0.4 bis 2 ml/m³.

$$f \cdot D = L \cdot \ln c / c_0 / G \quad (16)$$

Die auf dieselbe Weise erhaltenen Verteilungskoeffizienten für ^{68}Ge sind ebenfalls in Tab. 5 angegeben. Wie man sieht, sind nur die kleinsten f D-Werte bei HCl-Konzentrationen <4 mol/l um den Entrainment-Faktor zu korrigieren. Ansonsten kann unter diesen experimentellen Bedingungen das Entrainment vernachlässigt werden.

Die für die drei HCl-Konzentrationen erhaltenen f·D-Werte für ^{68}Ge stimmen größenordnungsmäßig gut mit Abb. 19 überein.

An den Daten der Tab. 4 bei 6.45 mol/l HCl fällt auf, daß die Bilanz der Zählraten aus Lösung und Vorlage nicht stimmt. Das liegt an der Methodik der Desorptionsversuche, bei denen sich bei der Zugabe der Aktivität zu Beginn, als das Gefäß kurzzeitig geöffnet war, ein Teil bereits verflüchtigt hatte. Dies hat auf die Auswertung der f D-Werte jedoch keinen Einfluß, wie im Abschnitt 2.1.1 gezeigt wurde.

2.2 Abnahmetests

2.2.1 Analytik

Ga wurde titrimetrisch wie folgt bestimmt: Der Ga-Gehalt einer Probe wurde durch Zugabe einer genau bekannten Menge 0.1-molarer Titriplex III-Lösung (ca. 3 ml auf 100 µl Lösung) vollständig

x) Diese Analysen wurden parallel auch vom MPI für Kernphysik Heidelberg und vom Lieferanten Rhône-Poulenc, Salindres durchgeführt.

komplexiert. Der p_H -Wert wurde dabei mit Na-Azetat/Essigsäure (1.5 mol/l) auf 4.75 gepuffert. Sodann wurde mit 0.1 molarer Standard- $CuSO_4$ -Lösung zurücktitriert, wobei der Endpunkt potentiometrisch bestimmt wurde (Titroprozessor 682 von Metrohm). Chlorid wurde durch Titration mit einer Standardlösung von $AgNO_3$ bestimmt. Auch dabei wurde der Endpunkt potentiometrisch erfaßt.

Falls die freie HCl bestimmt wurde, geschah dies durch Titration mit 0.5 molarer NaOH. Zuvor wurde das Ga mit 5%-iger Ammoniumoxalatlösung komplexiert, wobei eine genau bekannte Menge 1 molarer HCl (im allgemeinen 200 μ l) zugegeben werden mußte, um Hydrolyse des Galliums zu vermeiden. Jede Analyse wurde mehrfach (im allgemeinen dreifach) durchgeführt.

Falls der Cl-Gehalt einer Lösung erhöht werden mußte, z.B. um für den Ge-Desorptionstest das Cl/Ga-Verhältnis richtig einzustellen (nicht bei den Abnahmeprobe, aber z.B. bei den sogen. Wochenproben), geschah dies durch Einleiten einer durch Wägung bestimmter Menge von trockenem HCl-Gas.

2.2.2 Ge-Desorption

2.2.2.1 Methode

Die Desorptionstests fanden immer in demselben Gefäß mit 40 ml Flüssigkeit bei Raumtemperatur (20-23°C) statt (Abb. 20) mit einem Volumenstrom von 3 Nl/h (= 50 Nml/min) wurde durch eine Fritte durch die Lösung geperlt. Nach Passieren des Gefäßes wurde der N_2 in eine Vorlage mit NaOH geleitet, wo das ausgetriebene Ge absorbiert wurde. Als Markierungsnuklid diente bei diesen Tests ^{68}Ge , das sich wegen seiner längeren Lebensdauer besser für die sich über 18 Monate hinziehende Anlieferung des Galliums eignete als ^{69}Ge , das immer wieder neu im Zyklotron hergestellt hätte werden müssen. Das verwendete ^{68}Ge war kommerziellen Ursprungs. Dieses Nuklid wird über den Gamma-Zerfall des Tochternuklids ^{68m}Ga ($t_{1/2} = 68.3$ min) gemessen. Vor dem Ausmessen der Proben muß daher die Einstellung des Mutter-Tochter-Gleichgewichts abgewartet werden (mindestens 5 Stunden). Die Probenahme selbst (jeweils ca. 0.5 ml) erfolgte aus dem Desorptionsgefäß.

2.2.2.2 Auswertung

Zur Auswertung wurde die relative Abnahme der ^{68}Ge -Aktivität (c/c_0) im halblogarithmischen Diagramm über der Zeit t (min) aufgetragen. Dabei ergeben sich stets aus zwei Teilen bestehende Kurven: den erwarteten linearen Anfangsteil und den wesentlich langsamer abfallenden Kurvenast, in den ersterer meist zwischen $c/c_0 = 10^{-2}$ und 10^{-3} einmündete (siehe z.B. Abb. 18). Dieser sogen. "Tail" wird weiter unten (Abschn. 2.3) behandelt. In Tabelle 6 sind die erhaltenen Daten zusammengestellt. Es fanden insgesamt acht Transporte mit meist je sechs Transportbehältern à ca. 1.2 m^3 Lösung statt. Aus jedem Behälter wurde uns vor dem Transport etwa 1 l Abnahmeprobe zugesandt. Zunächst wurde mit jeder einzelnen Probe ein Desorptionstest durchgeführt, ab dem 2. Transport wurden zur Zeitersparnis und weil sich bis dahin keinerlei Hinweise auf eine verzögerte Ge-Desorption ergeben hatten, jeweils zwei Proben vereinigt.

Wie oben beschrieben, wurden von jeder Probe auch Ga- und Cl-Gehalt sowie die Dichte bestimmt, um die Einhaltung der Spezifikationen (siehe Tab. 6 oben) zu überprüfen. Aus diesen Werten wurden rechnerisch das Verhältnis Cl/Ga und die HCl-Konzentration gewonnen, die ebenfalls in Tab. 6 aufgelistet sind.

Die Mittelwerte aller in den Tank überführten Chargen mit den Standardabweichungen (Tab. 6, ganz unten) zeigen, daß die Ga-Konzentration der Spezifikation sehr gut entspricht. Der Cl-Wert liegt dagegen etwas hoch, so daß das Cl/Ga-Verhältnis mit 3.23 ± 0.03 den ursprünglichen Spezifikationswert von 3.15 ± 0.05 gerade noch an der oberen Grenze erfüllt. Die später geänderte Spezifikation von 3.24 stimmt jedoch mit den tatsächlichen Werten wehr gut überein.

Während die Standardabweichungen der Ga-, Cl- und Dichtedaten mit 0.5 - 1.2% sehr gut sind, ist dies für den rechnerisch ermittelten HCl-Wert nicht der Fall. Das hängt damit zusammen, daß sich der Fehler des HCl-Werts bei der Berechnung nach

$$[\text{HCl}] = [\text{Cl}] - 3 [\text{Ga}] \quad (17)$$

durch Multiplikation und Addition der Fehler der Cl- und Ga-Daten vergrößert. Auch der Wert für den effektiven Verteilungskoeffizienten hat mit $\pm 14.8\%$ eine recht hohe Standardabweichung. Vermutlich ist dies ein systematischer Fehler der Bestimmungsmethode. Außerdem ist der Wert mit 0.076 recht niedrig. Aus dem Vergleich mit dem statischen Wert von Rowley und Stoenner, der

allerdings nicht bei exakt denselben Temperatur- und Konzentrationsbedingungen erhalten worden war ($D = 0.130$ bei 20°C , 7.2 mol/l Ga , 3.5 mol/l HCl) ergibt sich ein Effektivitätskoeffizient von nur 0.59 .

2.3 "Tailing" bei der Desorption

Schon bei den ersten Versuchen zur Ge-Desorption war uns aufgefallen, daß die Desorption von $99 - 99.9\%$ der eingesetzten ^{69}Ge - bzw. ^{68}Ge -Aktivität zwar erwartungsgemäß dem exponentiellen Zeitgesetz folgend problemlos ablief, daß aber der Rest deutlich langsamer ausgetrieben wurde, was sich in einem Umknicken der Geraden und der Ausbildung eines langen "Tails" äußerte (z.B. Abb. 16). Offensichtlich liegt dieser Ge-Rest in schwerflüchtiger Form vor; denkbar wäre die Umwandlung des leichtflüchtigen GeCl_4 in eine andere Form, etwa ein Oxichlorid (17, 18) oder eine Ge(II)-Verbindung oder auch eine adsorptive Rückhaltung an der Gefäßwand oder an einer feinverteilten, oberflächenreichen Spurenverunreinigung in der Lösung (z.B. Kohlenstoff oder ein Silikat (19, 20)). Dieses Phänomen, das beim Arbeiten mit radioaktiven Tracern nichts Ungewöhnliches ist, hat das GALLEX-Experiment im Tunnellabor anfangs beeinträchtigt: Es ließen sich nämlich Reste des langlebigen Isotops ^{68}Ge , das durch den Einfluß der kosmischen Strahlung während der Lagerung des GaCl_3 außerhalb des Tunnels gebildet worden war, auch durch mehrere Desorptionsläufe nicht vollständig entfernen; es wurden bei jedem Run aber doch so viele Atome aus einem offensichtlich größerem Reservoir abgegeben (Größenordnung 100 Atome pro Tag), daß der Untergrund der Zählrohre mit abgetrenntem Ge in unzulässiger Weise erhöht war. Es war klar, daß versucht werden mußte, der Ursache dieser Erscheinung auf den Grund zu gehen. Dazu wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die im folgenden erläutert werden.

2.3.1 Herkunft des Tracers

Anfangs verwendeten wir einen ^{68}Ge -Tracer, den wir im Karlsruher Zyklotron durch $(p,2n)$ -Reaktion aus Ga_2O_3 hergestellt hatten. Die bestrahlte Probe, die neben ^{69}Ge noch verschiedene andere, nicht näher identifizierte Aktivitäten enthielt, wurde nach Auflösen in NaOH einer dreifachen Reinigung unterworfen: Zunächst wurde nach Ansäuern mit HCl GeCl_4 ausgegast und wieder in verdünnter Natronlauge absorbiert. Diese Prozedur wurde wiederholt.

Daran schloß sich eine Extraktion mit CCl_4 an, wozu ebenfalls eine Ansäuerung notwendig ist. Nach Rückextraktion in verdünnte HCl oder NaOH wurde die Aktivität eingesetzt.

Die so gewonnene Stammlösung zeigte Tails, deren Höhe auffallend stark auf Veränderungen in den experimentellen Parametern reagierte. So lag z.B. der Tail bei Einsatz des Tracers in alkalischer Lösung höher als wenn er in schwacher HCl gelöst war. Ebenso zeigten sich erhebliche, wenn auch nicht eindeutig reproduzierbare Unterschiede, wenn während der Desorption gerührt oder nicht gerührt wurde oder wenn nach der Tracer-Zugabe sofort oder erst nach einer gewissen Wartezeit desorbiert wurde. Diese Erscheinungen deuteten wir mit dem Vorliegen von Verunreinigungen, die auch durch die dreifache Reinigungsprozedur nicht ganz zu entfernen waren. Wir gingen daher dazu über, kommerzielles ^{68}Ge (Dupont) einzusetzen. Einige der geschilderten Effekte zeigten sich mit diesem Tracer nicht oder weniger ausgeprägt. Auch lagen die Tails generell bei niedrigeren Konzentrationen (Abb. 21).

2.3.2 Trägerzusatz

Falls der Tail von Verunreinigungsspuren herrührt, die einen Teil des ^{68}Ge festhalten, sollte sich ein Effekt zeigen, wenn man die geringe Ge-Konzentration des Tracers durch Zugabe eines inaktiven Ge-Trägers massiv erhöht. Dann sollten nämlich die Reaktionszentren an den Verunreinigungen zum Teil von inaktivem Ge abgesättigt werden, so daß weniger ^{68}Ge zurückgehalten wird. Wir gaben jeweils 1 mg Ge pro ml Lösung in Form von in Alkali gelöstem GeO_2 zur Versuchslösung, die einmal aus GaCl_3 -Lösung und einmal aus HCl (9 mol/l) bestand. Der Ge-Konzentrationsunterschied zwischen den trägerfreien und trägerhaltigen Lösungen betrug damit rund acht Größenordnungen. Tatsächlich zeigte sich bei beiden Versuchen eine Veränderung des Tails, wenn auch in der entgegengesetzten Richtung (Abb. 22), d.h. bei hoher Ge-Konzentration lag der Tail höher, und nicht, wie erwartet, tiefer. Dafür fehlt uns bisher eine plausible Erklärung.

2.3.3 Verunreinigungen

2.3.3.1 Kohlenstoff

Eine Verunreinigung, die durch die von ihr verursachte Färbung sofort ins Auge fällt, ist Kohlenstoff. Organische Verbindungen,

die z.B. von den verschiedenen Solventextraktionsschritten bei der Abtrennung des Galliums aus der Bayer-Lauge beim Hersteller her resultieren können, werden von der konzentrierten GaCl_3 -Lösung zersetzt, wobei elementarer, kolloidal gelöster Kohlenstoff entstehen kann. Außerdem können Huminsäuren aus dem Rohprodukt der Aluminium-Herstellung (Bauxit) eingeschleppt worden sein. Beide Substanzen bewirken je nach Konzentration eine Färbung der GaCl_3 -Lösung von Hellgelb bis Dunkelbraun.

Wir haben an einigen Proben Messungen des Gesamt-Kohlenstoffs durchgeführt. Dazu diente ein Gerät der Fa. Dohrmann. Die organischen Verbindungen werden dabei durch UV-Bestrahlung in Gegenwart von Luft zu CO_2 oxidiert, das dann gemessen wird. Als Eichlösung dient Kalium-Biphtalat in 85%-iger H_3PO_4 .

Bei den vier vermessenen Proben (Tabelle 7) wurde der Zusammenhang zwischen Farbe und C-Gehalt eindeutig nachgewiesen: Während die farblose Abnahmeprobe (Nr. 75) unterhalb der Meßgrenze (1 ppm) blieb und eine weitere Probe (Nr. 67) mit 32 ppm ebenfalls noch farblos schien, machten sich 48 ppm durch einen schwachen Gelbstich (Nr. 43) und 258 ppm (Nr. 44) durch Braunfärbung bemerkbar.

Bei den beiden Proben mit den Extremwerten wurde die Ge-Desorption gemessen. Dazu mußte bei der Wochenprobe (Nr. 44) die Einstellung des richtigen Cl/Ga-Verhältnisses durch Einleiten von HCl durch uns erst vorgenommen werden. Die Abnahmeprobe Nr. 75 war routinemäßig im Gemisch mit der Abnahmeprobe 74 ausgemessen worden. Die Desorptionskurven beider Proben unterscheiden sich im Rahmen der Fehlergrenzen nicht: Die f·D-Werte sind nahezu identisch (f·D = 0.0866 bei Proben 74+75, f·D = 0.0909 bei Probe 44) und auch die Höhe der Tails ist ähnlich.

Es ist also anzunehmen, daß Kohlenstoffreste nicht als Fänger für Ge dienen.

2.3.3.2 Silizium

Ein ähnlicher Test wurde mit Si als Verunreinigung durchgeführt, da die Chance groß ist, daß Silikat aus Glasgefäßen, in denen die GaCl_3 -Lösung bei der Herstellung gehandhabt wurde, in Lösung gegangen ist. Das ließ sich auch nachweisen, indem der Si-Gehalt einer 2.62 mol/l HCl, die vier Stunden lang in einem Glaskolben am Rückfluß gekocht worden war, mit dem Si-Gehalt einer Vergleichsprobe verglichen wurde. Während in der HCl vor dem Kochen 1.2 $\mu\text{g/ml}$ Si bestimmt wurden, hatte der Si-Gehalt nach dem Kochen auf rund das Dreifache (3.75 $\mu\text{g/ml}$) zugenommen.

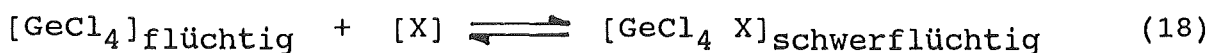
Si wurde photometrisch als Silico-Molybdänsäure analysiert. Reagenzien waren Ammoniummolybdat, Weinsäure und eine Reduktionslösung (Sn(II)-Oxalat). Da HCl diese Bestimmung in Konzentrationen >400 mg/l stört, wurde jeweils ein Teil der HCl mit NaOH neutralisiert.

Eine definierte Silikatlösung wurde durch Auflösen von getrocknetem Silikagel in NaOH hergestellt (2.94 mg/ml Si) und zu einer GaCl₃-Lösung (7.94 mol/l GaCl₃, 2.06 mol/l HCl) gegeben, so daß eine Si-Konzentration von 30 mg/l ($\hat{=}$ 64.2 mg/l SiO₂) entstand. Diese GaCl₃-Probe wurde elf Tage lang stehen gelassen, nachdem der ⁶⁸Ge-tracer zugegeben war. Eine Vergleichsprobe ohne Si, aber ebenfalls mit ⁶⁸Ge-Tracer stand sieben Tage lang. Danach wurde die Ge-Desorption beider Proben gemessen. Die erhaltenen Kurven (Abb. 24) stimmen sowohl in Neigung (f.D = 0.0711 bei der Si-Probe, 0.0720 bei der Vergleichsprobe) als auch in der Tailhöhe (c/c₀ nach zwei Stunden: ca. 4.4 · 10⁻⁴ bei beiden Proben) innerhalb der Toleranz überein. Es kann also auch nicht von einem Rückhalteeffekt des Si auf Ge gesprochen werden.

Demselben Ziel, nämlich der Beantwortung der Frage nach Alterungseffekten in der Lösung, wozu auch das Herauslösen von Silikat aus der Glaswandung gehört, diente ein Parallelversuch, bei dem eine Probe (Wochenprobe Nr. 36, siehe auch Tab. 6) zusammen mit dem ⁶⁸Ge-Tracer 15 Tage lang vor der Desorption in einem Glasgefäß stehen gelassen wurde. Das Ergebnis (Abb. 24) ist überraschend: sowohl der Tail liegt tiefer (2 · 10⁻⁴ gegen 7 · 10⁻⁴ nach zwei Stunden), wie auch der f·D-Wert ist größer (0.0963 gegen 0.0711). Auch wenn man die Ergebnisse solcher Einzelversuche nicht überbewertet (die Unterschiede liegen nur knapp außerhalb der Fehlergrenzen), ist doch der Schluß erlaubt, daß von längerem Stehen der Targetlösung in Glasgefäßen kein negativer Effekt auf die Desorption von Ge ausgeht.

2.3.4 Temperatureffekt

Wenn die Arbeitshypothese stimmt, daß die Ursache für die Tails in der Bildung von schwerflüchtigen Ge-Spezies mit Verunreinigungen [X] zu suchen ist, dann müßte ein Temperatureffekt vorliegen. Es ist nämlich zu erwarten, daß eine gewisse Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß, um das Gleichgewicht (Gleichung 18),



das weit auf der rechten Seite liegt, wieder nach links zu verschieben. In diesem Fall würde GeCl_4 verflüchtigt und der zurückbleibende Tail kleiner werden. Allerdings wäre auch der gegenteilige Effekt denkbar, der eine Bildung noch schwerer flüchtiger Ge-Spezies bewirkt.

Zum Zeitpunkt dieser Versuche (Herbst 1990), die wegen der Gefahr der Verschleppung von ^{68}Ge -Kontaminationen zum LNGS abgebrochen werden mußten, waren die Ausheizungen im B-Tank im Untergrundlabor noch nicht durchgeführt worden, die - glücklicherweise - zur Entfernung des ^{68}Ge -Tails geführt hatten (Frühjahr 1991).

Bei der von uns durchgeführten Versuchsreihe wurden 200 ml Lösung (8.1 mol/l Ga, Cl/Ga 3.21) in einem Teflon-Gefäß nach Zusatz von ^{68}Ge -Tracer mit einem Gasvolumenstrom von 10 - 15 Nl/h solange entgast, bis mit Sicherheit nur noch der Tail in der Lösung verblieben war. Anschließend wurde die Lösung in ein anderes, sauberes Gefäß überführt und dort die Desorption wiederholt. Diese Prozedur wurde einmal durch Erhitzen der Lösung variiert, die in einem Wasserbad, meist vor dem Entgasen, einmal auch währenddessen vorgenommen wurde, und weiterhin durch Trägerzugabe vor oder nach dem Erhitzen. Die Desorptionsschritte wurden bis zu viermal mit derselben Lösung wiederholt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Versuchs-Nr. 1 ist ein "Standardversuch", bei dem weder erhitzt, noch Träger zugegeben wurde. Beim Vergleich der übrigen Versuche mit dem Standardversuch lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Der endgültige Tail, bei dem die Ge-Konzentration in der Lösung mit sehr langsamer, aber gleichbleibender Rate abnimmt ($f \cdot D = 0.0017$), ist nach einem V_g/V_l -Verhältnis von ca. 600, also unter den angewendeten Versuchsbedingungen nach 5-6 Stunden erreicht; er liegt dann bei einem Bruchteil der eingesetzten Aktivität von rund 10^{-4} .
- Ein signifikanter Effekt des, allerdings recht kurzzeitigen Heizens der Lösung läßt sich nicht erkennen, weder wenn die Lösung vorher (Vers.-Nr. 3), noch wenn sie während der Desorption erhitzt wird (Vers.-Nr. 4).
- Ebenso ist auch der Zusatz von Träger ohne Einfluß, ganz gleich, ob dieser vor (Vers.-Nr. 3, 4, 5) oder nach dem Erhitzen (Vers.-Nr. 5) zugegeben wird. Es spielt auch keine Rolle, in welcher Konzentration der Träger vorliegt: ob in der

Konzentration, in der er im echten Experiment eingesetzt wird (1 mg auf 50 m³) (Vers.-Nr. 3, 4, 5) oder in der 100-fachen Konzentration (Vers.-Nr. 3).

Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den Erfahrungen mit der Target-Lösung im Tank B des GALLEX-Experiments. Dort hatte ein Aufheizen von 20°C auf nur 43°C im Verlauf einiger Monate zu einer starken Erhöhung der Desorptionsrate von ⁶⁸Ge geführt, so daß nach dem Abkühlen der Tail so gut wie verschwunden war. Es wird geschätzt, daß sich zu Beginn des Aufheizens ca. 10⁷ ⁶⁸Ge-Atome in 50 m³ Tanklösung befunden hatten.

Die ⁶⁸Ge-Konzentration war in unseren Versuchen um mehrere Größenordnungen höher als im Tank: Sie betrug zu Versuchsbeginn ca. 10¹³ ⁶⁸Ge-Atome in 200 ml Lösung (entsprechend einer Zerfallsrate von ca. 10⁷ cpm), nach Beendigung im Tail noch 3·10⁹ Atome. Die Empfindlichkeit der Messung hätte durchaus ausgereicht (Nullwert des Gamma-Detektors: 1.3 cpm), um noch um 1 - 2 Größenordnungen kleinere Konzentrationen zu erfassen. Es könnte sein, daß der Tail bei den Laborversuchen aus anderen Ge-Spezies als im Tank bestand, die sich thermisch anders als dort verhalten. Jedenfalls zeigen diese Ergebnisse, daß bei der Übertragung von Laborversuchen auf eine technische Anlage manchmal Vorsicht geboten ist.

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen steht ein einige Zeit vorher durchgeführter Desorptionsversuch, bei dem eine Lösung (7.98 mol/l Ga, 1.90 mol/l HCl) vor der Desorption vier Tage lang bei 50°C in einem DURAN-Glasgefäß gehalten wurde. Das Desorptionsdiagramm fällt praktisch zusammen mit dem der Vergleichslösung, die nicht temperiert worden war (Abb. 24).

3. Verhalten von Strukturmaterialien der GALLEX-Versuchsanlage

3.1 Auskleidung der Tank-Innenseite

3.1.1 Gewichtsveränderung von Kunststoffproben

Als erster, einfachster Test für die Verträglichkeit von Kunststoffen, die als Liner für die Tank-Innenseite in Frage kommen, die also dem ständigen, jahrelangen Kontakt mit der aggressiven GaCl₃-Lösung ausgesetzt sind, erschien uns die Gewichtsprobe:

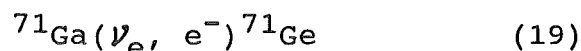
Dabei wurden sorgfältig gereinigte, getrocknete und gewogene Proben, die aus Platten (meist 3 mm Stärke) geschnitten waren (Oberfläche 32-45 cm², Gewicht 6-12 g) über längere Zeit (3-4.5 Monate) in einer GaCl₃-Lösung (8 mol/l GaCl₃, 4 mol/l HCl) bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anschließend wurden diese Proben mit verd. HCl und Wasser gespült, getrocknet und zurückgewogen. Die Gewichtsänderung gegenüber der Wägung vor dem Test gibt einen ersten, groben Hinweis auf Absorption von H₂O und HCl (Gewichtszunahme) oder Korrosion (Gewichtsabnahme). Untersucht wurden sieben handelsübliche Materialien der Firmen Symalit (Lenzburg, Schweiz) und Dynamit Nobel (Troisdorf): Neben zwei PVC-Typen (Trovidur NL und NN) und Polypropylen (PP) erschienen uns besonders die thermoplastischen, fluorierten Kunststoffe PVDF (Polyvinylidendifluorid), Teflon-FEP (Fluoroethylenpropylen) und Teflon-PFA (Perfluoralkoxy) von Interesse.

In Tab. 9 sind die gefundenen Gewichtsveränderungen (jeweils Mittelwert einer Doppelbestimmung) zusammengestellt. Sie sind im Fall der GaCl₃-Lösung so gering (Größenordnung Zehntel-Pro-mille), daß in keinem Fall von einer Unverträglichkeit mit der GaCl₃-Lösung gesprochen werden kann.

Daß das Verhalten von Kunststoffen gegenüber Salzsäure ganz anders sein kann, zeigt ein Versuch, den wir mit PP und HCl durchführten, da das preiswerte PP als Beschichtungsmaterial sowohl für die 1 m tiefe Wanne, in der die beiden Tanks aufgestellt sind, verwendet wurde, wie auch für die Auffangbehälter von insgesamt 100 m³ Volumen, die in den Boden neben dem GALLEX-Gebäude eingelassen sind. Diese sollen die GaCl₃-Lösung und zusätzliche Waschlösung im Störfall, d.h. bei einer Leckage aufnehmen können. Es zeigte sich (Tab. 9), daß die PP-Proben nach 80 Tagen in 9.13 mol/l HCl um 0.4% an Gewicht zugenommen hatten.

3.1.2 Adsorption von Ge an Kunststoffproben

Ein weiteres, wichtiges Kriterium für die Eignung eines Kunststoffs als Beschichtungsmaterial für den GALLEX-Tank ist sein Adsorptionsverhalten gegenüber dem Ge, das sich durch die Einwirkung der Sonnenneutrinos auf Ga bildet (Gl. 19) und das als



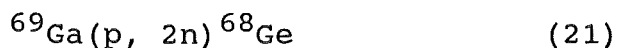
Träger zugesetzt wird. Da die Konzentration des gelösten Ge sehr gering ist (10⁻¹⁰ mol/l), würde eine merkliche Adsorption an der Wandung (Benetzte Innenfläche des Tanks: ca. 60 m²; Verhältnis

Fläche/Volumen ca. 0.01 cm^{-1}) das Meßergebnis verfälschen. Aus diesem Grund wurde eine Meßreihe durchgeführt, in der Kunststoffproben normierter Größe ($4 \times 4 \text{ cm}^2$, Gesamtfläche 32 cm^2 ; Dicke 2.3 bzw. 3.0 mm) über einen bestimmten Zeitraum einer GaCl_3 -Lösung (GaCl_3 8 mol/l, HCl 4 mol/l) ausgesetzt wurden. Die verwendete Apparatur ist in Abb. 25 gezeigt: In ein 550 ml Lösung enthaltendes Glasgefäß wurde über einen angeflanschten Deckel ein Glasstab eingeführt, an dessen Haken bis zu acht Probenplättchen mit Teflonfaden befestigt und in die Lösung eingetaucht werden konnten. Dieser Lösung war ^{69}Ge (Halbwertszeit 39.0 h) als Tracer zugesetzt worden. Durch Ausmessen der Plättchen am GeLi-Gamma-Detektor und Vergleich mit der Aktivität der Lösung konnte dann der während des siebentägigen Kontaktes adsorbierte Anteil des ^{69}Ge bestimmt werden.

Das ^{69}Ge wurde im Karlsruher Zyklotron durch Bestrahlen von Ga_2O_3 -Proben mit Protonen gewonnen (Gl. 20), durch Auflösen mit



NaOH als Germanat in Lösung gebracht und nach Ansäuern zur Reinigung ein- bis zweimal destilliert. Nach Zugabe eines Aliquots der so erhaltenen Stammlösung zur GaCl_3 -Lösung wurde deren spezifische Aktivität am GeLi-Detektor bestimmt. Sie betrug gewöhnlich einige Tausend Bq/ml. Die Bildung des langlebigen ^{68}Ge (Halbwertszeit 288 Tage) über Reaktion 21 ließ sich bei den



Bestrahlungen zwar nicht vollständig unterdrücken, konnte aber im allgemeinen durch genaue Einstellung der Bestrahlungsenergie (35 MeV, an der Ga_2O_2 -Probe selbst ca. 13 MeV) auf ca. 1% begrenzt werden.

Bei einigen Versuchen wurde wie beim GALLEX-Experiment noch inaktiver Ge-Träger zur Lösung gegeben, um die Ge-Konzentration zu erhöhen. Außerdem wurden die Verweildauer der Plättchen in der Lösung und in einigen Fällen die Temperatur der Lösung variiert. Auch der Einfluß der Nachbehandlung der Proben (Waschen mit H_2O oder HCl) auf ihr Adsorptionsverhalten wurde untersucht. Alle Meßergebnisse sind in den Tabellen 10 - 13 zusammengestellt. Die Meßwerte sind Mittelwerte aus 2 - 6 Einzelmessungen. Diese sind in den Tabellen aufgeführt; daraus werden die schwankenden und z.T. recht hohen Standardabweichungen (bis zu 107%) ersichtlich. Im Einzelnen läßt sich aus den Tab. 10 - 13 folgendes ablesen:

1. Die Adsorptionskapazität der einzelnen Materialien für Ge steigt an in der Reihenfolge (Tab. 10):

PVDF \approx Teflon FEP = PVC < Halar < Teflon-PFA < PP

Für die ersten drei Werkstoffe erscheint sie akzeptabel. Daher wurde für eingehendere Untersuchungen PVDF ausgewählt; lediglich PP wurde noch in einige weitergehende Meßreihen mit einbezogen, um dessen Verhalten zu kennen, da es bereits als Werkstoff für einige Behälter (Transportbehälter, Auffangwannen) Verwendung gefunden hatte. Allerdings war in diesen Behältern nur eine rel. kurze Verweilzeit der GaCl₃-Lösung vorgesehen.

2. Die Beladung der Oberfläche mit Ge geschieht offensichtlich schnell; jedenfalls ist nach sieben Tagen keine signifikante Erhöhung der adsorbierten Menge gegenüber der ersten Messung nach einem Tag festzustellen (Tab. 11).
3. Die Erniedrigung der Temperatur von Raumtemperatur auf 5°C bewirkt keine signifikante Veränderung der Adsorption bei PVDF; bei Polypropylen dagegen ist eine Erhöhung der Adsorptionskapazität um den Faktor 3 - 6 feststellbar (Tab. 12).
4. Das adsorbierte bzw. bereits ins Innere des Kunststoffes diffundierte Ge scheint mit erheblicher Adsorptionsenergie festgehalten zu werden; jedenfalls läßt sich weder mit Wasser noch mit Salzsäure ein merklicher Anteil abwaschen (Tab. 11 und 12).
5. Schließlich ist die Adsorptionskapazität auch nicht durch Erhöhung der Ge-Konzentration zu vergrößern (Tab. 13); das spricht dafür, daß es sich um eine Chemisorption handelt, wobei die aktiven Sorptionszentren auf der Kunststoffoberfläche schon mit der Tracerkonzentration von ⁶⁹Ge (ca. 10⁻¹¹ mol/l) abgesättigt werden, obwohl damit nur ein Bruchteil einer Monoschicht belegt wird.

3.1.3 Diffusion von HCl und H₂O durch Kunststoff

An den Liner muß die elementare Forderung gestellt werden, "dicht" zu sein, d.h. die Targetlösung zurückzuhalten. Die Diffusion durch die Kunststoffmatrix läßt sich zwar nicht verhindern, sie sollte aber gering sein. Um dies zu prüfen, wurde eine einfache Apparatur benützt (Abb. 26), in der ein Rohr (Durchmesser 25 mm), das mit 90 ml GaCl₃-Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) gefüllt war, von unten mit einer Kunststoffplatte (Fläche 4.9 cm²) verschlossen wurde. Ein trockener Gasstrom (10 Nl/h N₂) strömte von unten gegen diese Platte und anschließend über ein mit P₂O₅ gefülltes Trockenröhrchen und sodann in eine Vorlage mit NaOH (0.1 mol/l). Damit konnten die während verschiedener Zeiten durch die Kunststoffplatte diffundierten Mengen an H₂O und HCl durch Wägung bzw. Titration bestimmt werden ähnlich wie bei der Bestimmung der Flüchtigkeit von H₂O und HCl über GaCl₃-Lösungen (Abschn. 1.5). Die Platte wurde mit Teflon-Dichtungen zwischen den Flanschen der beiden Rohre mittels einer Schott-Verschraubung eingespannt, so daß Leckagen an den Rändern ausgeschlossen wurden. Durch das Eindringen von Luft-CO₂ würde nämlich eine zu hohe Diffusionsrate von HCl vorgetäuscht werden. In den Spalten 2 und 5 von Tab. 14 sind die in einer Reihe von Einzelversuchen durch vier verschiedene Kunststoffe nach variablen Zeiten diffundierten Mengen H₂O und HCl angegeben. Der zeitliche Verlauf der Diffusion ist weitgehend linear, wie an der Diffusion von H₂O in Abb. 27 zu sehen ist. Deshalb ist es gerechtfertigt, den Mittelwert der Diffusionsrate (mg/h) über die Gesamtzeit des Versuchs (zwischen 95 und 168 h) anzugeben (Spalten 3 und 6 in Tab. 14). Für HCl gilt dasselbe, auch wenn hier die Standardabweichung deutlich größer als bei H₂O ist. Das steht im Gegensatz zu den Flüchtigkeitsmessungen (Abschn. 1.5), wo bei den H₂O-Bestimmungen der größere Fehler festgestellt wurde. Die befriedigende Übereinstimmung der Standardabweichungen der Meßwerte an den vier Proben untereinander (vielleicht mit Ausnahme des HCl-Wertes bei Teflon-FEP) spricht jedoch für die korrekte Durchführung der Versuche. Allerdings überraschen die rel. hohen Werte der Diffusionsrate. Wenn man diese auf die große, von der Flüssigkeit benetzte Fläche des Liners im Target-Tank (ca. 60 m²) hochrechnet, würden sich Diffusionsraten von ca. 10 g/h HCl und eine Größenordnung mehr für H₂O errechnen. Das würde einen jährlichen HCl-Verlust ergeben, der von derselben Größenordnung wäre wie der, der bei den alle drei bis vier Wochen vorgenommenen Versuchsläufen eintritt, nämlich ca. 50 kg. Es ist allerdings anzunehmen, daß eine solche Hochrechnung un-

realistisch ist, weil die Diffusion unter wirklichen Bedingungen wesentlich langsamer abläuft, weil dort der Konzentrationsgradient wesentlich kleiner als im Laborversuch ist, wo er stets künstlich hochgehalten wird.

3.1.4 Spannungsrißverhalten

Aufgrund der bisher geschilderten Prüfergebnisse hatte sich unser Interesse auf PVDF als Tankbeschichtungsmaterial konzentriert. Um letzte Sicherheit über die mechanische Stabilität dieses Werkstoffs unter möglichst realistischen Bedingungen zu erhalten, sollte noch das Spannungsrißverhalten nach einer standardisierten Methode von einem anerkannten Prüflabor getestet werden. Diese Untersuchung wurde in unserem Auftrag von der BASF AG, Ludwigshafen (Abt. ZEW) im Jahr 1987 durchgeführt.

Dazu wurden aus einer PVDF-Platte (3 mm Dicke) Probestäbe mit den in Abb. 28 angegebenen Maßen geschnitten. Die Bohrung (3 mm) dient dabei der Aufnahme von Stahlstiften mit einem bestimmten Übermaß, wodurch das Material mechanisch beansprucht wird. Das Übermaß wurde in Stufen von 0.02 mm von 0.02 - 0.1 mm variiert. Die Probestäbe wurden sodann zwischen 2 und 83 Tage lang in GaCl_3 -Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) oder vollentsalztem (VE-) Wasser als Referenzmedium bei 30°C gelagert. Nach beendeter Lagerzeit wurden nach Entfernen der Stifte die mechanischen Kennwerte bestimmt: Die Zugfestigkeit σ_B und die Längenänderung beim Bruch ΔL_R nach DIN 53 449. Jeder Kennwert ist das Mittel aus fünf Proben der gleichen Parameterkombination im Normalklima 23/50-1, DIN 50 014. Die Deformationsgeschwindigkeit betrug einheitlich 5 mm/min.

Als Ausgangswerte für die beiden Kenngrößen werden Werte bezeichnet, die an Proben erhalten wurden, die weder durch Eindrücken durch einen Stift mechanisch beansprucht noch in einem flüssigen Medium gelagert worden waren (Zugversuch nach DIN 53 455).

In den Tabellen 15 - 18 finden sich die Ergebnisse aller Messreihen, in den Abb. 29 und 30 sind die Werte, die mit den beiden Lagermedien (GaCl_3 -Lösung bzw. VE-Wasser) erhalten wurden, grafisch dargestellt. Es zeigt sich, daß weder die Zugfestigkeit noch die Längenänderung beim Bruch durch die Versuchsparameter, also Lagermedium, Lagerdauer und mechanische Beanspruchung (erzeugt durch die Stift-Übermaße) in signifikanter Weise beeinflusst werden. Die geringfügigen Abweichungen von den Ausgangswerten liegen durchaus im Rahmen der üblichen Fehlergrenzen: so

liegen die Zugfestigkeitswerte im Bereich von 61.2 bis 63.5 N/mm² gegenüber 60.8 N/mm² als Ausgangswert und die ΔL_R -Werte im Bereich von 1.19 - 1.59 mm im Vergleich zu 1.42 mm als Ausgangswert.

Daraus ist zu folgern, daß das gewählte Auskleidungsmaterial PVDF (Symalit) gegenüber der GaCl₃-Lösung beständig ist und daß keine Spannungsrißgefährdung des Liners im GALLEX-Tank auch nach mehrjähriger Lagerung der GaCl₃-Lösung zu befürchten ist.

3.2 Füllkörperpackungen der Absorberkolonnen

3.2.1 Adsorption von Ge

In den drei Absorberkolonnen befinden sich Packungen aus je ca. 60 l Pyrex-Glasspiralen als Füllkörper. Dieses Material besitzt eine spezifische Oberfläche von ca. 1000 m²/m³. Bei einem Flüssigvolumen von ca. 30 l ist damit das Verhältnis Fläche/Volumen ungleich größer als im Tank (ca. 2000 m⁻¹ gegenüber ca. 1 m⁻¹). Die Gefahr von Ge-Verlusten durch Adsorption ist somit entsprechend größer und mußte geprüft werden. Dies geschah in derselben Weise wie im Abschn. 3.1.2 beschrieben durch Ausmessen von Glas- und Quarzproben nach einer mehrtägigen Standzeit in GaCl₃-Lösung bzw. in reiner Salzsäure, da in den Absorberkolonnen nur Wasser und Salzsäure mit den Packungen in Berührung kommen. Die Lösungen wurden wiederum mit ⁶⁹Ge markiert. Im Gegensatz zu den Versuchen mit den Kunststoffplättchen wurde hier auch der Einfluß einer Vorbehandlung der Plättchen auf die Ge-Adsorption untersucht (Ätzen der Oberfläche mit 10% NaOH und/oder Sättigen der Oberfläche mit Ge).

Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse: Die Ge-Adsorption ist generell sehr gering und von derselben Größenordnung wie bei PVDF. Angesichts der auch hier recht großen Standardabweichung der Einzelmesswerte lassen sich nur schwerlich wirklich signifikante Einflüsse der variierten Parameter feststellen: Weder unterscheidet sich Quarz von Glas, noch Salzsäure von der Target-Lösung. Vom Ätzen der Oberfläche mit NaOH würde man sich eigentlich eine Erhöhung der Adsorption infolge der Schaffung neuer aktiver Sorptionszentren erwarten, von der vorangehenden Sättigung der Oberfläche mit Ge dagegen eher eine Erniedrigung. Beide Effekte deuten sich zwar an, sind aber nicht wirklich signifikant. Dasselbe gilt vom Einfluß der Nachbehandlung, d.h. dem Waschen der Plättchen mit H₂O oder konzentrierter Salzsäure.

Wie schon angedeutet, ist das Verhältnis Fläche/Volumen in den Absorberkolonnen um rund drei Größenordnungen größer als im Laborversuch. Glücklicherweise ist eine lineare Hochrechnung der Adsorptionskapazität nicht realistisch, denn dann müßten mehrere Prozent des bei einem Versuchslauf in der GALLEX-Anlage eingesetzten Ge-Trägers an der Füllkörperpackung hängen bleiben. Dagegen spricht jede praktische Erfahrung des Versuchsbetriebs (11, 12). Auch bei den Versuchen in der Pilotanlage wurden immer Werte $< 1 \%$ gefunden (19).

Dies konnte auch in einem Laborversuch demonstriert werden, der der Praxis mehr angenähert ist als die Plättchenversuche: eine kleine Glassäule wurde mit einer Packung aus Duran-Glaswendeln (4x4 mm) versehen. Das Volumen der Packung betrug 60 ml, was einer geometrischen Oberfläche von ca. 750 cm^2 entspricht. Die Packung wurde mit 40 ml HCl (9 mol/l) überschichtet. Damit betrug das Verhältnis Fläche/Volumen in der Packung wie in den Kolonnen ca. 20 cm^{-1} , ist als wesentlich größer als bei den Plättchenversuchen (0.06 cm^{-1}). Die Lösung wurde nun in der gewohnten Weise mit ^{68}Ge -Tracer versehen und einige Zeit stehen gelassen. Danach wurde 5 h lang trockener Stickstoff mit einem Volumenstrom von 5 Nl/h durch die Packung geleitet. Anschließend wurde nach Waschen und Trocknen der Wendeln und der üblichen Wartezeit die auf den Wendeln zurückgehaltene ^{68}Ge -Aktivität und die in der Lösung verbliebene Restaktivität gemessen. Im Mittel von vier Versuchen (Abb. 31) waren $0.025 \pm 0.007\%$ in der Lösung und nur $0.030 \pm 0.017\%$ der ^{68}Ge -Aktivität auf den Wendeln zurückgeblieben.

In der Literatur (20-22) wird teilweise Widersprüchliches über die Abhängigkeit der Adsorption von Ge an Gläsern, Silikagel und anderen Festkörpern von der HCl-Molarität berichtet: Einerseits soll sie generell an Glas, Quarz, Teflon u.a. sehr gering sein (21), andererseits mit steigender HCl-Konzentration stark ansteigen (20). Um dies zu klären, führten wir eine Versuchsreihe durch, in der wir DURAN-Glasröhrchen (Oberfläche: 41.2 cm^2) zusammen mit ^{68}Ge -Tracer (jeweils vier Parallelversuche) in Lösungen verschiedener HCl-Konzentration 18 Stunden lang unter leichtem Schütteln aufbewahrten. Als Behälter wurden Kautex-Flaschen verwendet. Vor der Aktivitätsmessung wurden die Glasröhrchen mehrmals vorsichtig mit destilliertem Wasser gespült und dann getrocknet. Die adsorbierte ^{68}Ge -Menge ist sehr gering (Tab. 20), zeigt aber eine deutliche Abhängigkeit von der Säurestärke, und zwar durchläuft sie ein Maximum bei ca. 6-molarer HCl (Abb. 32).

In diesem Zusammenhang wurde auch bei konstanter HCl-Säurestärke (6.05 mol/l) der Einfluß von Ge-Trägerzusatz untersucht. Wie die Daten in Tab. 20 zeigen, wird die Adsorption bei Anwesenheit von Ge-Träger gegenüber dem trägerfreien Ansatz durchweg verstärkt, ohne daß eine klare Abhängigkeit von der Trägerkonzentration zu erkennen wäre. Möglicherweise wird auch hier ein Maximum durchlaufen (Abb. 33). Die Schwankungsbreite der Meßwerte ist recht groß (bis zu $\pm 60\%$).

3.2.2 Ge-Gehalt von Glas

Glas enthält möglicherweise Spuren von Ge. Falls dieses durch Glaskorrosion freigesetzt würde, könnte es zu einer Verfälschung des Isotopenverhältnisses des zugesetzten Ge-Trägers kommen oder - im Extremfall - bewirken, daß wegen Volumenüberschreitung nicht mehr alles Ge in das Zählrohr überführt werden kann. Eine Kenntnis des Ge-Gehalts des verwendeten DURAN-Glases ist daher wichtig. Wir bestimmten ihn durch Auflösen von vier Proben von je ca. 100 mg in 700 μ l 40%-iger HF. Nach Verdünnen wurde mit NaOH neutralisiert und der Ge-Gehalt mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt. Der Mittelwert der vier Messungen beträgt 114 ± 47 ppb.

Es müßte also 1 g Glas während eines Versuchslaufes in Lösung gehen, damit 10% der zugesetzten Trägermenge, d.h. 100 ng Ge zusätzlich eingeschleppt würden. Dieser Fall ist sicher unrealistisch.

3.3 Korrosion von Edelstahl

Auslegungsgemäß kommt die Target-Lösung nur mit Kunststoffen (PVDF, PP) in Berührung. Nur bei Störfällen ist ein Kontakt der Lösung mit Metallteilen denkbar, z.B. mit den Schrauben der Flansche im Tankdeckel. Eine Kenntnis des Auflöseverhaltens von Stahl in GaCl₃-Lösung ist daher wünschenswert.

Dazu bewahrten wir ein Rohrstück aus V4A-Stahl (Länge 75 mm, Außendurchmesser 16 mm, Dicke 3 mm, Gesamtoberfläche 71 cm²) acht Tage lang in 200 ml GaCl₃-Lösung (8.12 mol/l Ga, 2.13 mol/l HCl) bei Raumtemperatur auf. Danach wurde der Fe(II)-Gehalt der Lösung, die sich deutlich gelbgrün gefärbt hatte, bestimmt.

Dies geschah photometrisch mit o-Phenantrolin (0.25%, mit Acetat gepuffert). Als Eichlösung wurde GaCl₃-Lösung derselben Konzen-

tration eingesetzt, um Störungen durch den hohen Ga-Gehalt auszuschließen.

Es ergab sich ein Fe-Gehalt der Lösung von 2.7 mg oder 0.137 mg/ml. Die Auflöserate ist dann:

$$dM/dt = 2.7 \text{ mg}/71 \text{ cm}^2 \cdot 192 \text{ h} = 0.2 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}.$$

In Anbetracht der Aggressivität der Lösung ist das ein überraschend niedriger Wert, der vermutlich auf den fehlenden Luftzutritt erklärt werden kann. Bei Anwesenheit von Sauerstoff und wohl auch in verdünnteren Lösungen ist die Korrosion sicher wesentlich stärker.

Danksagung: Unserem Kollegen Dr. E. Henrich sagen wir herzlichen Dank für seine vielfältigen Anregungen und ergiebigen Diskussionen.

Referenzen

1) Mitglieder der GALLEX-Collaboration:

- P. Anselmann, W. Hampel, G. Heusser, J. Kiko, T. Kirsten, E. Pernicka, R. Plaga, U. Rönn, M. Sann, C. Schlosser, R. Wink, M. Wójcik (MPI für Kernphysik, Heidelberg);
 R. v. Ammon, K.H. Ebert, T. Fritsch, K. Hellriegel, E. Henrich, L. Stieglitz, F. Weirich (Kernforschungszentrum Karlsruhe);
 M. Balata, E. Bellotti, N. Ferrari, H. Lalla, T. Stolarczyk (Laboratori Nazionali del Gran Sasso);
 C. Cattadori, O. Cremonesi, E. Fiorini, S. Pezzoni, L. Zanotti (Università di Milano und INFN);
 F. v. Feilitzsch, R. Mössbauer, U. Schanda (TU München);
 G. Berthomieu, E. Schatzman (Observatoire Nice);
 I. Carmi, I. Dostrovsky (Weizman Institut Rehovot);
 C. Bacci, P. Belli, R. Bernabei, S. d'Angelo, L. Paoluzi (Università di Roma und INFN);
 S. Charbit, M. Cribier, G. Dupont, L. Gosset, J. Rich, M. Spiro, C. Tao, D. Vignaud (CEN Saclay);
 R.L. Hahn, F.X. Hartmann, J.K. Rowley, R.W. Stoenner, J. Weneser (Brookhaven National Laboratory).

- 2) T. Kirsten, in: Neutrino Physics (K. Winter, Hrsg.), Cambridge University Press (1991), S. 585.
- 3) T. Kirsten, in: Inside the Sun, Proc. IAU Coll., Versailles (G. Berthomieu und M. Cribier, Hrsg.), Kluwer Publ., Dordrecht (1990), S. 187.
- 4) W. Hampel, in: Proc. TAUP 1989, L'Aquila (A. Bottino und P. Monacelli, Hrsg.), Editions Frontieres (1990), S. 189.
- 5) W. Hampel, in: Neutrino 88 (J. Schneps, Hrsg.), World Scientific (1989), S. 311.
- 6) R. v.Ammon, K. Ebert, E. Henrich, G. Knittel, J. Unk, KfK-Nachr. 19, 67(1987).
- 7) E. Henrich, R. v.Ammon, K. Ebert, T. Fritsch, K. Hellriegel, M. Balata, KfK-Nachr. 22, 125(1990).
- 8) R. v.Ammon, GIT Fachz.Lab. 10, 985(1992).
- 9) SAGE-Kollaboration, A.I. Abazov et al., Phys.Rev.Lett. 67, 3332(1991).
- 10) A.A. Pomansky, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res.Sect. B 17, 406(1986).
- 11) Brookhaven National Laboratory, Proposal to DOE for a Gallium Solar Neutrino Experiment, BNL-37081(1985).
- 12) E. Henrich, R. v.Ammon, K. Ebert, T. Fritsch, W. Habicht, K. Hellriegel, M. Kluth, W. Rösch, L. Stieglitz, F. Weirich, R. Will, M. Balata, KfK-Nachr. 24, 113(1992).
- 13) E. Henrich und K.H. Ebert, Angew.Chem. 104, 1310(1992) und Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 31, 1283(1992).
- 14) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. I (E. Lax, C. Synowietz, Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1967).

- 15) S. Mirzadeh, M. Kahn, P.M. Grant, H.A. O'Brien, Jr.,
Radiochim. Acta 28, 47(1981).
- 16) J.K. Rowley und R. W. Stoenner, Brookhaven National
Laboratory, Report BNL 40818 (1984).
- 17) J.K. Rowley, persönliche Mitteilung.
- 18) H. Oppermann, D. Schmidt, P. Kleinert, Z.Anorg.Allg.Chem.
506, 7(1983).
- 19) E. Henrich, persönliche Mitteilung
- 20) R.L. Benoit, P. Clerc, J.Phys.Chem. 65, 676(1961).
- 21) R. Caletka, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 39, 3660(1974).
- 22) S. Mirzadeh, M. Kahn, Radiochim. Acta 39, 189(1986).

	GaCl ₃	HCl	H ₂ O	Gesamt
Masse [t]	76.5	3.9	20.5	100.9
Volumen [m ³]				53.5
Massenanteil [Gew.-%]	75.9	3.9	20.2	100
Molanteil [mol.-%]	25.9	6.4	67.7	100
Konzentration [mol/l]	8.1	2.0	21.2	
Molverhältnis Cl/Ga [mol/mol]				3.24

Radioaktive Verunreinigungen

	Spezifiziert	Gemessen
²²⁶ Ra [pCi/kg]	<0.5	<0.04
U [ppb]	<25	<0.04
Th [ppb]	<2	<0.04
Zn [ppb]		ca. 20

Tabelle 1: Zusammensetzung der GaCl₃ - Targetlösung

Konzentration [mol/l]		Temperatur [°C]	Dichte [g/cm ³]	Viskosität		Oberflächenspannung [dyn/cm]	Brechungsindex n
Ga	HCl			kinem. [cSt]	dynam. [cP]		
6.98	3.97	10	1.7801	3.728	6.637	59.52	1.482
		15	1.7749	3.154	5.597	59.01	1.480
		20	1.7661	2.733	4.826	58.21	1.478
		25	1.7574	2.412	4.239	57.54	1.476
		30	1.7490	2.135	3.733	55.66	1.473
7.01	2.98	10	1.7859	5.306	9.476	57.57	1.483
		15	1.7827	4.453	7.939	56.48	1.480
		20	1.7758	3.702	6.574	56.00	1.478
		25	1.7665	3.178	5.615	55.18	1.476
		30	1.7562	2.809	4.934	55.04	1.473
7.02	4.98	10	1.7974	2.990	5.374	58.29	1.485
		15	1.7909	2.598	4.652	58.36	1.484
		20	1.7832	2.287	4.078	57.61	1.482
		25	1.7749	2.040	3.621	56.85	1.480
		30	1.7654	1.839	3.247	56.65	1.478
7.98	4.06	10	1.8749	3.635	6.815	58.39	1.501
		15	1.8700	3.191	5.967	58.09	1.495
		20	1.8622	2.782	5.181	57.50	1.494
		25	1.8550	2.460	4.563	56.86	1.491
		30	1.8487	2.191	4.050	55.69	1.489
8.01	2.98	10	1.8929	5.298	10.029	59.01	1.499
		15	1.8857	4.382	8.263	58.70	1.496
		20	1.8776	3.693	6.933	58.15	1.494
		25	1.8682	3.126	5.839	57.91	1.491
		30	1.8597	2.718	5.055	57.33	1.489

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von GaCl₃ - HCl - Lösungen

Konzentration [mol/l]		Temperatur [°C]	Dichte [g/cm ³]	Viskosität		Oberflächenspannung [dyn/cm]	Brechungsindex n
Ga	HCl			kinem. [cSt]	dynam. [cP]		
8.24	4.07	10	1.9060	3.950	7.527	57.40	1.501
		15	1.8985	3.338	6.337	57.57	1.499
		20	1.8920	2.942	5.585	57.06	1.498
		25	1.8837	2.682	4.950	56.38	1.496
		30	1.8733	2.333	4.370	56.14	1.493
8.88	2.62	10	1.9840	4.951	9.823	55.25	1.509
		15	1.9804	4.264	8.444	55.35	1.509
		20	1.9762	3.711	7.334	55.01	1.507
		25	1.9693	3.256	6.412	54.84	1.506
		30	1.9621	2.873	5.637	53.99	1.504

Fortsetzung Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von GaCl₃ - HCl
- Lösungen

Ausgangsdaten				\bar{v}_{GaCl_3}	$\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}$	\bar{v}_{HCl}	$\bar{v}_{\text{GaCl}_3} + \alpha \cdot \bar{v}_{\text{HCl}}$
Ga [mol/l]	HCl [mol/l]	α	Dichte [g/cm ³]				
6.98	3.97	0.5688	1.7661				0.1130
7.01	2.98	0.4251	1.7758	0.0935	0.0101	0.0342	0.1080
7.02	4.98	0.7094	1.7832				0.1178
7.98	4.06	0.5088	1.8622				0.0844
8.01	2.98	0.3720	1.8776	0.0590	0.0190	0.0500	0.0776
8.24	4.07	0.4939	1.8920				0.0837
7.01	2.98	0.4251	1.7758				0.0871
8.01	2.98	0.3720	1.8776	0.0668	0.0162	0.0477	0.0845
8.88	2.62	0.2950	1.9762				0.0809
6.98	3.97	0.5688	1.7661				0.0866
7.02	4.98	0.7094	1.7832	0.0773	0.0185	0.0163	0.0889
7.98	4.06	0.5088	1.8622				0.0856

Tabelle 3: Die partiellen Molvolumina (\bar{v}) von GaCl_3 , H_2O und HCl bei 20°C , berechnet aus den Dichten und Konzentrationen verschiedener Lösungen; $\alpha = \text{Cl}/\text{Ga} - 3$.

Flüssigphase		Gasphase	
GaCl ₃ [mol/l]	HCl [mol/l]	H ₂ O [mg/Nl]	HCl [mg/Nl]
6.97	1.66	1.04	0.57
6.98	2.61	1.28	0.76
6.98	2.83	1.13	1.00
6.98	3.97	0.60	2.28
7.01	2.98	0.89	1.19
7.02	4.98	0.41	6.25
7.04	1.18	1.45	0.39
7.16	2.28	1.09	0.88
7.21	2.22	1.57	0.82
7.39	2.10	1.06	0.88
7.82	2.11	0.35	1.35
7.83	2.20	0.18	1.63
7.84	2.28	0.50	1.50
7.88	2.29	0.32	1.91
7.91	2.35	0.28	1.78
7.91	2.49	0.33	1.85
7.91	2.61	0.27	1.85
7.92	2.40	0.44	1.79
7.96	1.88	0.33	1.95
7.96	2.62	0.17	2.21
7.98	4.06	0.27	7.29
8.01	2.98	0.40	2.90
8.02	2.17	0.40	1.51
8.02	2.86	0.29	2.37
8.03	1.81	0.35	1.52
8.04	2.34	0.28	1.90
8.05	2.25	0.27	1.59
8.06	2.03	0.30	1.47
8.07	2.21	0.25	1.62
8.07	2.37	0.25	1.60

Tabelle 4: Zusammensetzung der Gasphase über GaCl₃ - HCl -
Lösungen bei 20°C

Flüssigphase		Gasphase	
GaCl ₃ [mol/l]	HCl [mol/l]	H ₂ O [mg/Nl]	HCl [mg/Nl]
8.08	2.08	0.35	2.04
8.08	2.27	0.29	2.22
8.08	2.84	0.18	2.27
8.09	2.41	0.36	2.14
8.10	1.83	0.72	1.25
8.11	1.97	0.27	1.22
8.12	1.96	0.40	1.18
8.12	2.43	0.27	1.82
8.13	1.77	0.44	1.41
8.14	1.98	0.38	1.33
8.14	2.07	0.40	1.16
8.14	2.11	0.28	1.52
8.15	0.57	0.35	0.75
8.15	1.99	0.25	1.44
8.15	2.07	0.27	1.52
8.16	1.33	0.18	1.36
8.16	1.71	0.24	1.45
8.16	2.21	0.27	1.54
8.16	2.33	0.26	1.87
8.18	2.41	0.24	1.74
8.21	2.01	0.24	1.52
8.21	2.15	0.26	1.53
8.22	2.17	0.24	1.83
8.24	0.82	0.27	0.71
8.24	5.07	0.29	10.4
8.25	1.77	0.23	1.52
8.25	1.89	0.16	1.26
8.26	1.81	0.20	1.59
8.27	1.60	0.30	2.13
8.27	2.22	0.24	1.65

Fortsetzung Tabelle 4: Zusammensetzung der Gasphase über
GaCl₃ - HCl - Lösungen bei 20°C

Flüssigphase		Gasphase	
GaCl ₃ [mol/l]	HCl [mol/l]	H ₂ O [mg/Nl]	HCl [mg/Nl]
8.28	2.01	0.25	1.50
8.31	2.09	0.26	1.68
8.32	1.94	0.27	1.10
8.33	1.83	0.25	1.37
8.35	1.66	0.22	1.30
8.35	1.72	0.23	1.14
8.35	1.88	0.39	1.57
8.37	2.02	0.23	1.59
8.47	1.77	0.23	2.21
8.51	1.90	0.19	2.08
8.79	1.70	0.08	2.18
8.82	1.99	0.07	2.69
8.85	1.25	0.14	1.62
8.88	2.62	0.40	11.2
9.12	0.35	0.10	1.08

Fortsetzung Tabelle 4: Zusammensetzung der Gasphase über
GaCl₃ - HCl - Lösungen bei 20°C

HCl-Konz. [mol/l]	Zeit [h]	Zählrate [Impulse/min]				f·D $\frac{[c_{\text{gas}}]}{[c_{\text{fl}}]}$	
		Lösung		Vorlage		⁶⁸ Ge	⁶⁵ Zn
		⁶⁸ Ge	⁶⁵ Zn	⁶⁸ Ge	⁶⁵ Zn		
1.02	0	$1.70 \cdot 10^6$	$1.73 \cdot 10^7$	-	-		
	24	"	"	n.n.	n.n.		
	96	"	"	6	42	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$2.2 \cdot 10^{-9}$
	120	"	"	12	52		
4.23	0	$1.51 \cdot 10^6$	$1.66 \cdot 10^7$	-	-		
	24	"	"	10	n.n.		
	48	"	"	30	6	$2.2 \cdot 10^{-8}$	$4.2 \cdot 10^{-10}$
	120	"	"	80	11		
	144	"	"	100	19		
6.45	0	$1.48 \cdot 10^6$	$1.60 \cdot 10^7$	-	-		
	24	$1.00 \cdot 10^6$	$8.95 \cdot 10^6$	$1.90 \cdot 10^4$	n.n.		
	48	-	-	$4.60 \cdot 10^4$	640	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-9}$
	120	$8.70 \cdot 10^5$	$8.53 \cdot 10^6$	$1.16 \cdot 10^5$	<40		
	144	$8.40 \cdot 10^5$	$8.90 \cdot 10^6$	$1.19 \cdot 10^5$	n.n.		
7.37	0	$4.81 \cdot 10^5$	-	-	-	$2.1 \cdot 10^{-3}$	
	3	$2.28 \cdot 10^5$	-	-	-		

Tabelle 5: Bestimmung des "Entrainments" bei der Desorption durch Vergleich der Ausgasung von flüchtigem ⁶⁸Ge mit nicht-flüchtigem ⁶⁵Zn bei variabler HCl-Konzentration;
n.n. = nicht nachweisbar.

Probe Nr. Herkunft	Ga [mol/l]	HCl [mol/l]	Cl [mol/l]	Cl/Ga [mol/mol]	Dichte [g/cm ³]	f D
Spezifikation	8.10 ±0.14			3.24 ±0.05		
6 8 10 19 36 44 Wochen- proben	7.55 8.02 7.54 8.31 7.97 7.99	2.26 1.89 2.24 1.91 1.95 2.03	24.91 25.95 24.86 26.84 25.86 26.00	3.30 3.24 3.30 3.23 3.24 3.25	- - - - - -	0.062 0.060 0.062 0.055 0.071 0.091
47 49 45 50 46 48 1. Trans- port	8.11 8.06 8.06 8.20 8.09 8.14	1.97 2.12 1.78 2.17 2.29 2.01	26.30 26.31 26.36 26.38 26.56 26.43	3.24 3.26 3.27 3.22 3.28 3.25	1.8886 1.8829 1.8850 1.8951 1.8840 1.8853	0.076 0.082 0.068 0.068
55 56 57 58 59 60 2. Trans- port	8.30 8.19 8.27 8.19 8.24 8.19	1.86 2.05 1.89 2.03 1.44 1.79	26.76 26.62 26.70 26.60 26.16 26.36	3.22 3.25 3.23 3.25 3.18 3.22	1.8994 1.8991 1.8971 1.8927 1.8999 1.8895	 0.062 0.076 0.062
69 70 71 73 74 75 3. Trans- port	8.15 8.16 8.16 8.16 8.13 8.26	2.04 1.75 1.87 2.34 2.17 1.99	26.50 26.21 26.35 26.81 26.55 26.46	3.25 3.21 3.23 3.29 3.26 3.20	1.8864 1.8902 1.8877 1.8988 1.8932 1.9059	 0.080 0.082 0.087
91 92 93 94 95 4. Trans- port	8.14 7.92 7.99 8.07 8.20	1.76 1.51 1.98 1.80 1.60	26.16 25.27 25.95 26.02 26.20	3.22 3.25 3.25 3.22 3.20	1.8869 1.8511 1.8736 1.8831 1.8935	 0.052 0.079 0.079

Tabelle 6: Analysendaten und effektive dynamische Verteilungskoeffizienten $f \cdot D$ ($[c_g]/[c_{f1}]$) für ^{68}Ge von Kontroll- und Abnahmeproben der GaCl_3 -Targetlösung

101		8.20	1.58	26.20	3.19	1.8944	
102		8.02	1.78	25.85	3.22	1.8839	0.082
104	5.	8.10	1.64	25.94	3.20	1.8901	
105	Trans-	8.08	1.64	25.88	3.20	1.8918	0.073
106	port	8.12	1.63	25.98	3.20	1.8893	
108		8.10	1.81	26.09	3.22	1.8854	0.073
109		7.91	1.95	25.68	3.25	1.8676	
112		8.04	2.01	26.14	3.25	1.8885	0.085
114	6.	7.98	1.70	25.64	3.21	1.8765	
115	Trans-	8.01	1.57	25.59	3.20	1.8794	0.092
116	port	8.04	2.04	26.16	3.25	1.8796	
118		8.12	1.62	25.99	3.20	1.8837	0.079
121		8.16	1.89	26.38	3.23	1.8944	
122		8.04	1.95	26.08	3.24	1.8853	0.055
123	7.	8.22	1.80	26.45	3.22	1.8972	
125	Trans-	8.16	1.58	26.05	3.19	1.8937	0.073
127	port	8.14	1.63	26.04	3.20	1.8877	
128		8.16	1.88	26.35	3.23	1.8896	0.063
131		8.19	1.74	26.32	3.21	1.8882	
132	8.	8.09	1.79	26.05	3.22	1.8846	0.088
133	Trans-	8.10	1.60	25.90	3.20	1.8816	
134	port	8.00	2.46	26.31	3.31	1.8711	0.094
135	1.3 m ³	7.98	2.75	26.69	3.34	1.8742	0.090
183		8.06	1.79	25.98	3.22	-	0.066
1008		8.17	1.89	26.40	3.23	-	0.058
1009	BNL-	8.13	2.01	26.39	3.25	-	0.074
3056	Proben	8.06	2.12	26.31	3.26	-	0.077
3058		7.96	2.40	26.30	3.30	-	0.070
Austral. Produktion		7.90	1.99	25.70	3.25	-	0.069
Mittelwerte		8.12	1.88	26.21	3.23	1.8872	0.076
		±0.09	±0.29	±0.32	±0.03	±0.0096	±0.011
		(±1.1%)	(±15.5%)	(±1.2%)	(±1.02%)	(±0.51%)	(±14.8%)

Fortsetzung Tabelle 6: Analysendaten und effektive dynamische Verteilungskoeffizienten $f \cdot D$ ($[c_g/c_{f1}]$) für ^{68}Ge von Kontroll- und Abnahmeprobe der GaCl_3 -Targetlösung

Probe [Nr.]	Färbung	C-Gehalt [ppm]	f·D	Tail-Höhe [c/c ₀]
75 (Abnahmepr.)	farblos	<1	0.0866	$3 \cdot 10^{-4}$
67 (Wochenpr.)	farblos	32	--	--
43 (Wochenpr.)	schwach gelblich	48	--	--
44 (Wochenpr.)	bräunlich	258	0.0909	$2 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7: Zusammenhang zwischen Kohlenstoff-Gehalt, Färbung und Ge-Desorption einiger GaCl₃-Lösungen;
(f·D = effektiver, dynamischer Verteilungskoeffizient,
[c_g]/[c_{f1}])

Vers. Nr.	Temp.-Behandl.		Entgasung		Trägerzugabe		c/c ₀
	[°C]	[h]	V _g /V _{fl}	[°C]	[ng]	Zeitpkt.	
1 x)	-	-	225	RT	-	-	1.7 10 ⁻⁴
	-	-	2400	"	-	-	0.37 "
	-	-	6220	"	-	-	0.24 "
	-	-	8600	"	-	-	0.19 "
2a	75	3.5	225	RT	-	-	3.3 10 ⁻⁴
	75	3.5	2400	"	-	-	0.71 "
2b	75	6	200	RT	-	-	6.3 10 ⁻⁴
	75	6	400	"	-	-	2.4 "
3	75	6	600	RT	3.75	v.E.	1.0 10 ⁻⁴
	75	6	800	"	3.75	v.E.	0.89 "
	75	6	1000	"	3.75	v.E.	0.90 "
	75	6	1200	"	375	v.E.	1.0 "
4	-	-	200	RT	-	-	4.6 10 ⁻⁴
	-	-	400	"	-	-	1.7 "
	40	6	600	40	3.75	v.E.	0.95 "
5 xx)	-	-	200	RT	-	-	6.4 10 ⁻³
	-	-	400	"	-	-	6.4 10 ⁻⁴
	75	6	600	"	2.3	v.E.	1.7 "
	75	6	600	"	2.3	n.E.	2.9 "
6	75	6	200	RT	2.8	v.E.	1.4 10 ⁻⁴
	-	-	400	"	-	-	0.6 "

Tabelle 8: Einfluß von Temperaturerhöhung auf den Tail bei der Desorption von ⁶⁸Ge aus einer GaCl₃-Lösung (8.1 mol/l Ga, Cl/Ga = 3.21);
 RT: Raumtemperatur (21 - 23° C),
 v.E.: Vor dem Erhitzen,
 n.E.: Nach dem Erhitzen;
 x) Standardversuchsreihe, mit der die Versuche 2 - 6 zu vergleichen sind;
 xx) Nach dem zweiten Entgasungsschritt wurde die Lösung für die nächsten beiden Schritte geteilt.

Material	Lösung	Gewichtsveränderung	
		[mg]	[ppm]
PVC, NL E 43 105 (Dynamit Nobel)	8 mol/l GaCl ₃ 4 mol/l HCl	- 6.3	- 784
PVC, Trovidur NN (Dynamit Nobel)	8 mol/l GaCl ₃ 4 mol/l HCl	+ 6.1	+ 621
PP, Trovidur (Dynamit Nobel)	8 mol/l GaCl ₃ 4 mol/l HCl	- 0.3	- 25
PP	9.13 mol/l HCl	+ 48.6	+ 4050
Teflon-FEP (Symalit)	8 mol/l GaCl ₃ 4 mol/l HCl	- 0.9	- 155
Teflon-PFA (Symalit)	8 mol/l GaCl ₃ 4 mol/l HCl	+ 0.3	+ 56
PVDF, Trovidur (Dynamit Nobel)	8 mol/l GaCl ₃ 4 mol/l HCl	+ 1.9	+ 220
PVDF (Symalit)	8 mol/l GaCl ₃ 4 mol/l HCl	+ 2.1	+ 328

Tabelle 9: Gewichtsveränderung von Kunststoffproben nach Lagerung in GaCl₃-Lösung bzw. in konzentrierter HCl bei Raumtemperatur

Probe		Adsorbierter Bruchteil [%]	
		Einzelmessungen	Mittel s[%]
PVDF	Symalit	0.022; 0.036; 0.032; 0.015	0.026 36.9
	Dynamit Nobel	0.054; 0.023; 0.015; 0.024	0.029 59.0
Teflon-FEP		0.035; 0.030	0.032
PVC Trovidur NN		0.060; 0.009	0.034
Halar		0.101; 0.113	0.107
Teflon-PFA		0.035; 0.230	0.132
PP Trovidur		0.160; 0.090; 0.320; 0.730; 0.076; 0.070	0.241 107

Tabelle 10: Adsorbierter Bruchteil (%) von ^{69}Ge (trägerfrei) aus GaCl_3 -Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) an verschiedenen Kunststoffproben nach 7 Tagen bei Raumtemperatur (s = Standardabweichung)

Probe		Zeit (d)	Adsorbierter Bruchteil [%]			
			1	2	3	7
PVDF	Dynamit Nobel		0.059	0.022	0.025	0.054
	Sy- ma- lit	mit H ₂ O gewaschen	0.019	-	0.051	0.022
		mit HCl gewaschen	0.017	-	0.031	0.036
PP Trovidur			0.084	0.078	0.066	0.160

Tabelle 11: Adsorbierter Bruchteil (%) von ^{69}Ge (trägerfrei) aus GaCl_3 -Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) an ausgewählten Kunststoffproben bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Zeit und - in einem Fall - von der Nachbehandlung der Probe

Probe		Tem- peratur Nach- behandlung [°C]	Adsorbierter Bruchteil [%]	
			5	23
PVDF	Syma- lit	mit H ₂ O gewaschen	0.014	0.022
		mit HCl gewaschen	0.015	0.036
	Dynamit Nobel	mit H ₂ O gewaschen	0.026	0.024
		mit HCl gewaschen	0.027	0.023
PP Trovidur		mit H ₂ O gewaschen	0.22	0.076
		mit HCl gewaschen	0.43	0.070

Tabelle 12: Adsorbierter Bruchteil (%) von ⁶⁹Ge (trägerfrei) aus GaCl₃-Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) an ausgewählten Kunststoffproben nach 7 Tagen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Nachbehandlung der Probe

Probe \ Ge-Konzentration		Adsorbierter Bruchteil [%]		
		Trägerfrei	s[%]	Mit Ge-Träger [$3 \cdot 10^{-8}$ mol/l]
PVDF	Symalit	0.032		
		0.015	0.025	36.0
		0.029		
	Dynamit Nobel	0.015		
		0.054	0.031	67.7
		0.023		

Tabelle 13: Adsorbierter Bruchteil (%) von ^{69}Ge aus GaCl_3 -Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) an zwei PVDF-Proben nach 7 Tagen bei 25°C in Abhängigkeit von der Ge-Konzentration (s = Standardabweichung)

Probe	Zeit [h]	Diffundierte Menge					
		H ₂ O [mg]	H ₂ O [mg/h] Mittel	s[%]	HCl [mg]	HCl [mg/h] Mittel	s[%]
Teflon-FEP (2.3 mm)	6	36.7			1.28		
	18	87.4	4.15	29.4	1.45	0.07	123
	72	276.0			4.76		
	72	297.5			3.97		
PVDF Symalit (2.3 mm)	6	35.5			0.36		
	17	82.1			2.68		
	6	22.2	4.07	23.6	0.91	0.12	32.6
	18	68.5			1.42		
	24	79.4			2.96		
	24	98.8			2.84		
PVDF Dynamit Nobel (3.0 mm)	6	16.4			0.19		
	18.25	48.6			1.26		
	5.75	13.2			0.44		
	18	51.3			0.94		
	6	19.6	3.15	18.3	0.58	0.08	41.6
	18	46.2			2.75		
	5	12.4			0.47		
	19	49.1			2.09		
71.5	270.5			5.44			
PP Trovidur (3.0 mm)	5.5	28.4			0.59		
	17.5	66.8			3.50		
	6	22.0			0.60		
	18	68.4			3.38		
	6	21.5	3.24	25.5	1.64	0.14	49.0
	18	49.8			3.27		
	6	16.9			0.87		
	18	53.3			1.38		
	72	213.8			7.28		

Tabelle 14: Zeitlicher Verlauf der Diffusion von H₂O und HCl aus GaCl₃-Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) durch verschiedene Kunststoffe bei Raumtemperatur

Stift- übermaß U [mm]	Lager- dauer [d]	Zugfestigkeit σ_B [N/mm ²]			
		2	4	42	83
0.000		62.7	62.8	62.2	63.3
0.003		62.4			
0.022		62.5			
0.042		61.6			
0.064		62.1			
0.086		61.9			
0.005			62.8		
0.026			62.5		
0.049			62.6		
0.070			62.7		
0.090			62.6		
0.006				62.0	
0.027				61.6	
0.046				62.2	
0.071				61.8	
0.091				62.4	
0.006					63.4
0.024					63.5
0.043					63.1
0.064					63.4
0.090					63.3

Tabelle 15: Zugfestigkeit (σ_B) von PVDF nach Lagerung in GaCl₃-Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) bei 30°C in Abhängigkeit von Stiftübermaß U und Lagerdauer;
Ausgangswert: $\sigma_B = 60.8 \text{ N/mm}^2$

Stift- übermaß U [mm]	Lager- dauer [d]	Zugfestigkeit σ_B [N/mm ²]			
		2	4	42	83
0.000		61.6	62.2	61.9	63.2
0.007		61.2			
0.028		61.5			
0.048		61.3			
0.066		61.5			
0.086		61.8			
0.004			62.0		
0.028			62.0		
0.047			61.9		
0.064			61.8		
0.088			61.7		
0.009				62.5	
0.031				61.8	
0.051				62.1	
0.070				61.9	
0.086				62.2	
0.008					63.3
0.028					63.4
0.048					63.0
0.067					63.5
0.086					63.3

Tabelle 16: Zugfestigkeit (σ_B) von PVDF nach Lagerung in VE-Wasser bei 30°C in Abhängigkeit von Stiftübermaß U und Lagerdauer

Stift- übermaß U [mm]	Lager- dauer [d]	Längenänderung ΔL_R [mm]			
		2	4	42	83
0.000		1.36	1.36	1.59	1.25
0.003		1.39			
0.022		1.39			
0.042		1.44			
0.064		1.44			
0.086		1.42			
0.005			1.37		
0.026			1.39		
0.049			1.40		
0.070			1.40		
0.090			1.41		
0.006				1.54	
0.027				1.54	
0.046				1.59	
0.071				1.55	
0.091				1.48	
0.006					1.28
0.024					1.25
0.043					1.24
0.064					1.22
0.090					1.24

Tabelle 17: Längenänderung beim Probenbruch (ΔL_R) von PVDF nach Lagerung in GaCl_3 -Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) bei 30°C in Abhängigkeit von Stiftübermaß U und Lagerdauer; Ausgangswert: $\Delta L_R = 1.42$ mm

Stift- übermaß U [mm]	Lager- dauer [d]	Längenänderung ΔL_R [mm]			
		2	4	42	83
0.000 0.007 0.028 0.048 0.066 0 086		1.40 1.42 1.41 1.39 1.42 1.35	1.42	1.56	1.19
0.004 0.028 0.047 0.064 0.088			1.41 1.42 1.41 1.36 1.34		
0.009 0.031 0.051 0.070 0.086				1.56 1.55 1.55 1.50 1.53	
0.008 0.028 0.048 0.067 0.086					1.25 1.26 1.25 1.20 1.21

Tabelle 18: Längenänderung beim Probenbruch (ΔL_R) von PVDF nach Lagerung in VE-Wasser bei 30°C in Abhängigkeit von Stiftübermaß U und Lagerdauer

Lösung	Ge-Konzentration	Vorbehandlung	Nachbehandlung	Adsorbierter Bruchteil [%]	
				Glas	Quarz
HCl 9 mol/l	trägerfrei	-	H ₂ O	0.007	0.013
GaCl ₃ 8 mol/l HCl 4 mol/l	trägerfrei	-	H ₂ O	0.015	0.033
		-	HCl	0.030 0.015 0.036 0.008	0.022 s=59% 0.006 0.014
	3 · 10 ⁻⁸ mol/l	-	H ₂ O	0.041 0.023	0.032 0.033
	trägerfrei	30 min. in NaOH (10%)	H ₂ O	0.055	0.020
		HCl	0.043	0.010	
	trägerfrei	7d in GeCl ₄ - Lsg. 3 · 10 ⁻⁸ mol/l	H ₂ O	0.030	0.019
		HCl	0.027	0.009	
trägerfrei	30 min in NaOH + 7d in GeCl ₄ - Lsg.	H ₂ O	0.013	0.026	
		HCl	0.005	0.009	

Tabelle 19: Adsorbierter Bruchteil (%) von ⁶⁹Ge an Glas und Quarz aus HCl bzw. GaCl₃-Lösung bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von Vor- und Nachbehandlung der Probe; s = Standardabweichung

Lösung	Träger [mg/l]	Adsorbiertes ^{68}Ge	
		[% der eingesetzten Aktivität]	Mittelwert [%/cm ²]
H ₂ O	-	9.86 · 10 ⁻³ ; 6.5 · 10 ⁻³ 7.40 · 10 ⁻³ ; 9.5 · 10 ⁻³	2.02 · 10 ⁻⁴ ± 0.39 · 10 ⁻⁴
HCl 2 mol/l	-	6.91 · 10 ⁻³ ; 7.00 · 10 ⁻³ 5.92 · 10 ⁻³ ; 7.00 · 10 ⁻³	1.63 · 10 ⁻⁴ ± 0.13 · 10 ⁻⁴
HCl 4 mol/l	-	1.48 · 10 ⁻² ; 2.10 · 10 ⁻³ 1.48 · 10 ⁻² ; 2.20 · 10 ⁻³	4.39 · 10 ⁻⁴ ± 0.95 · 10 ⁻⁴
HCl 6 mol/l	-	1.88 · 10 ⁻² ; 2.80 · 10 ⁻² 1.78 · 10 ⁻² ; 2.50 · 10 ⁻²	5.44 · 10 ⁻⁴ ± 1.19 · 10 ⁻⁴
HCl 8 mol/l	-	2.91 · 10 ⁻³ ; 4.30 · 10 ⁻³ 3.11 · 10 ⁻³ ; 3.50 · 10 ⁻³	8.40 · 10 ⁻⁵ ± 1.50 · 10 ⁻⁵
HCl 6.05 mol/l	0.058	5.30 · 10 ⁻² ; 1.26 · 10 ⁻²	7.96 · 10 ⁻⁴
"	0.135	3.11 · 10 ⁻² ; 2.01 · 10 ⁻²	6.21 · 10 ⁻⁴
"	0.385	8.41 · 10 ⁻² ; 4.37 · 10 ⁻²	1.55 · 10 ⁻³
"	1.346	4.26 · 10 ⁻² ; 3.68 · 10 ⁻²	9.64 · 10 ⁻⁴

Tabelle 20: Abhängigkeit der Adsorption von ^{68}Ge aus Salzsäure an DURAN-Glas von der HCl- und der Ge-Träger-Konzentration (Temperatur 23.5°C)

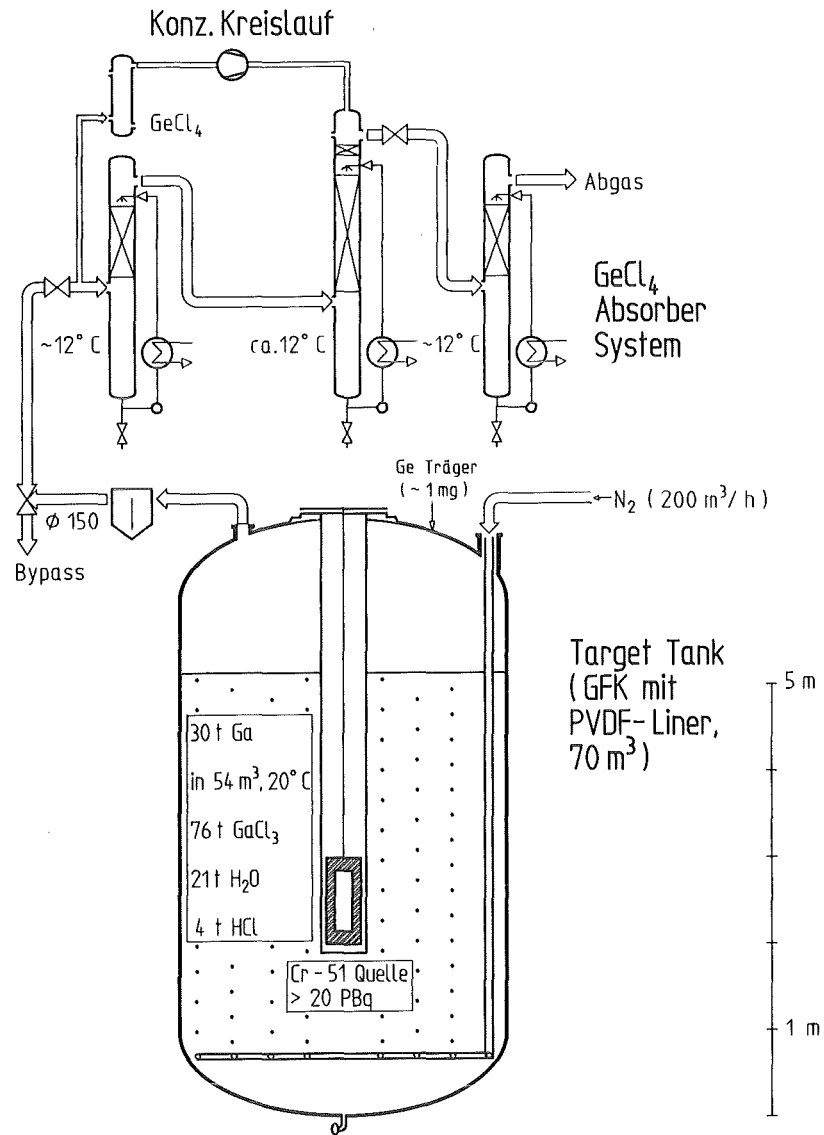


Abb. 1: Vereinfachtes Fließbild von Target-Tank, Spüleinrichtung sowie Absorbersystem und Konzentrierungskreislauf für GeCl_4 .

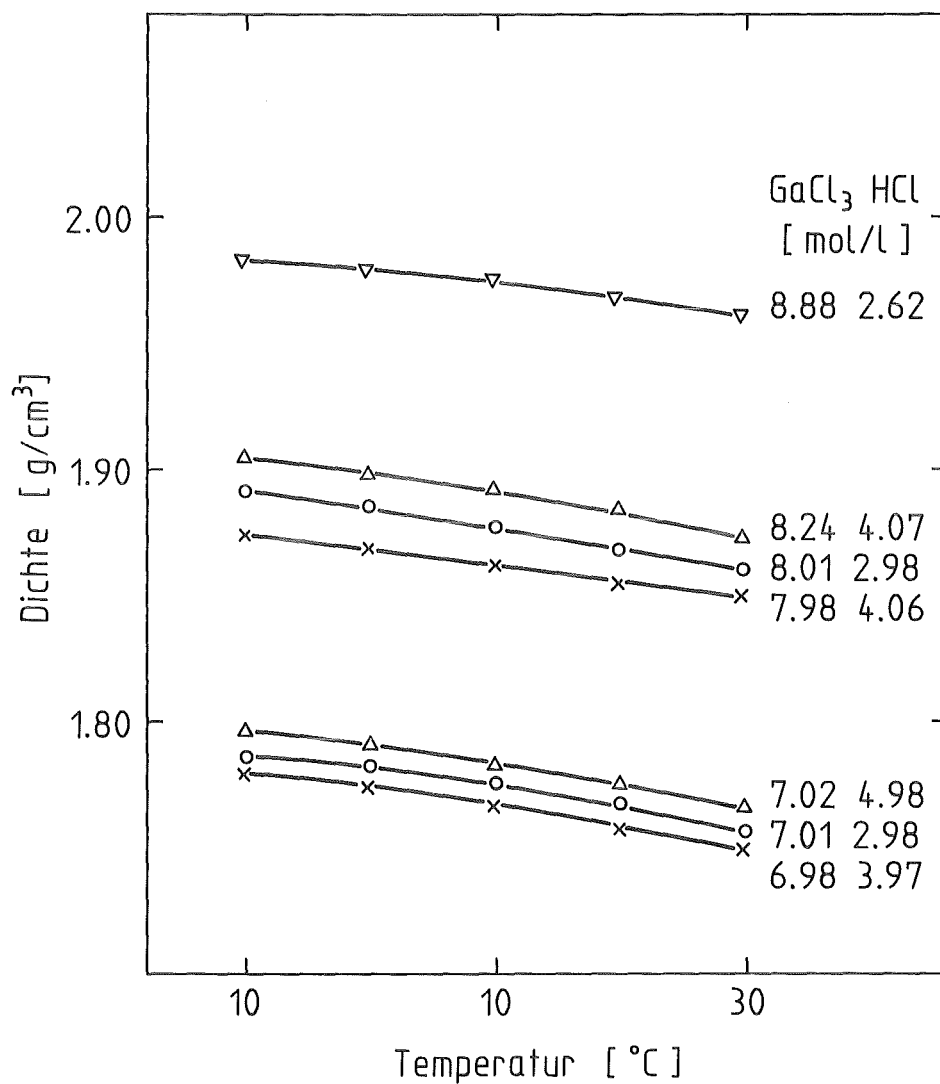


Abb. 2: Die Dichte von GaCl₃ - HCl - Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und der Temperatur (T = absolute Temperatur).

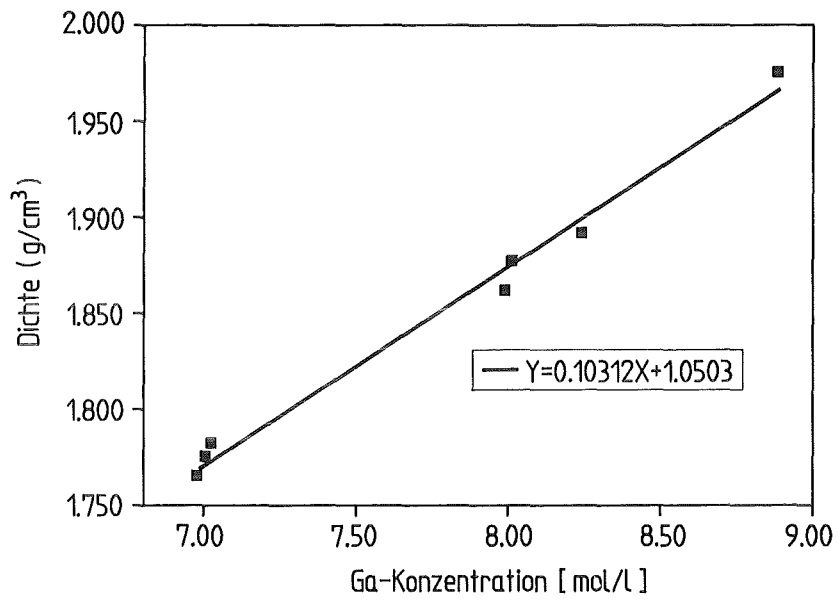


Abb. 3: Die Abhängigkeit der Dichte von GaCl_3 - HCl - Lösungen von der Gallium-Konzentration bei konstanter Temperatur (20°C).

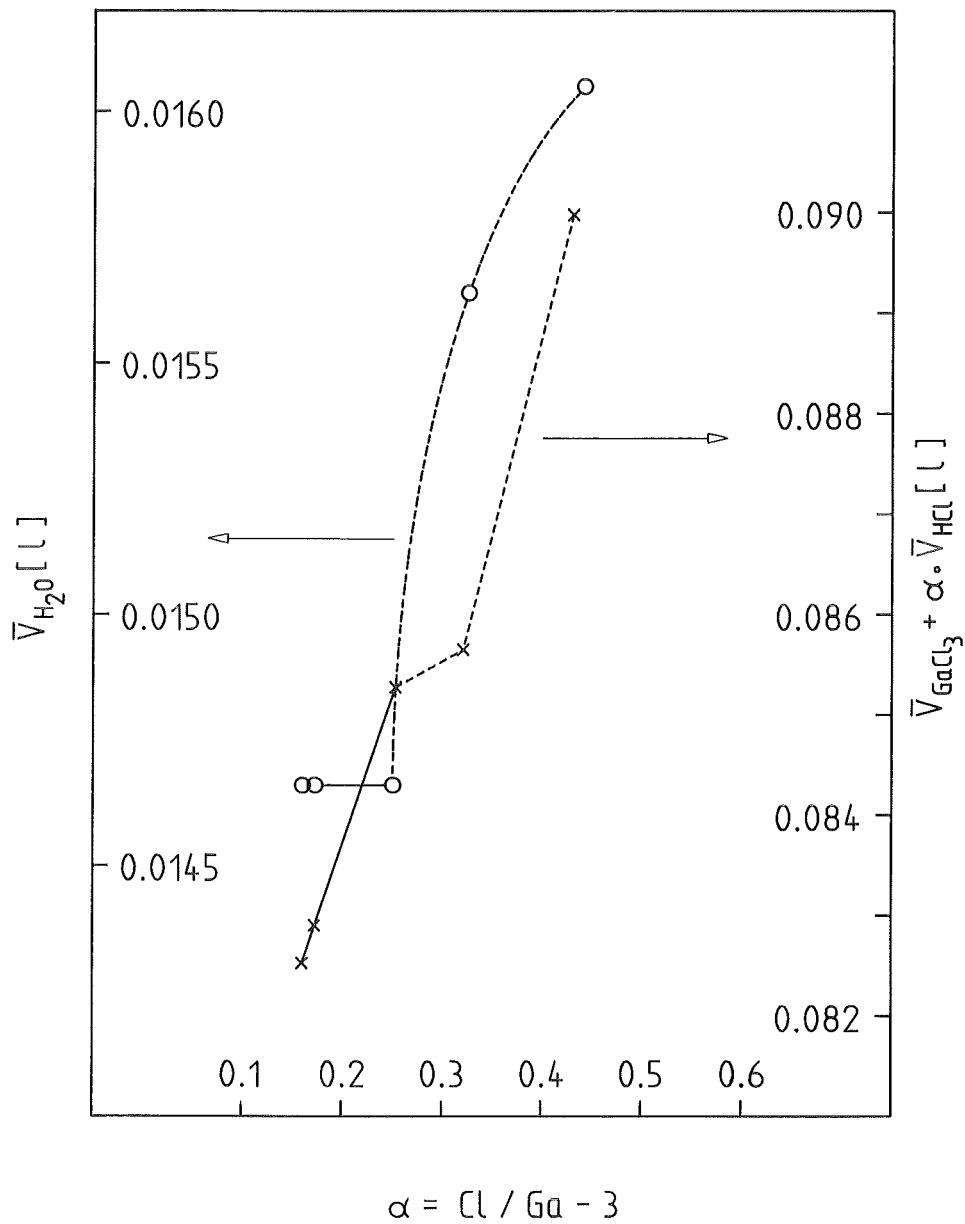


Abb. 4: Die partiellen Molvolumina der drei Lösungskomponenten GaCl_3 , HCl und H_2O (\bar{v}_{GaCl_3} , \bar{v}_{HCl} , $\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}$) in Abhängigkeit vom Cl/Ga - Verhältnis (nach Rowley & Stoenner (15); $t = 20^\circ \text{C}$, $\alpha = \text{Cl}/\text{Ga} - 3$).

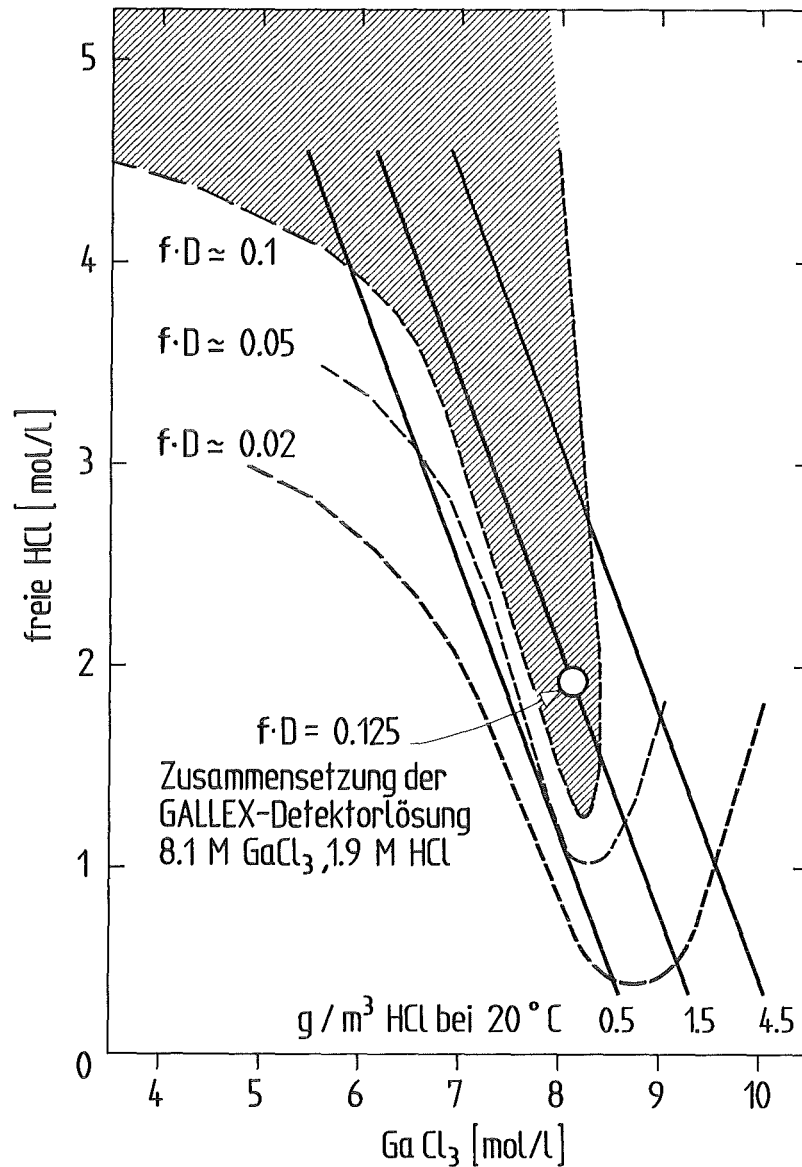


Abb. 5: Die Flüchtigkeit von GeCl_4 und HCl in GaCl_3 - HCl - Lösungen in Abhängigkeit von den Ga- und HCl-Konzentrationen (nach Rowley & Stoenner (15) und aus eigenen Daten); gestrichelte Linien: Linien des gleichen effektiven, dynamischen Verteilungskoeffizienten von GeCl_4 , $f \cdot D$ mit $D = [c_{\text{gas}}]/[c_{\text{fl}}]$ und f = Effektivitätskoeffizient; durchgezogene Linien: Linien gleichen HCl-Gehalts in der Gasphase in mg/l.

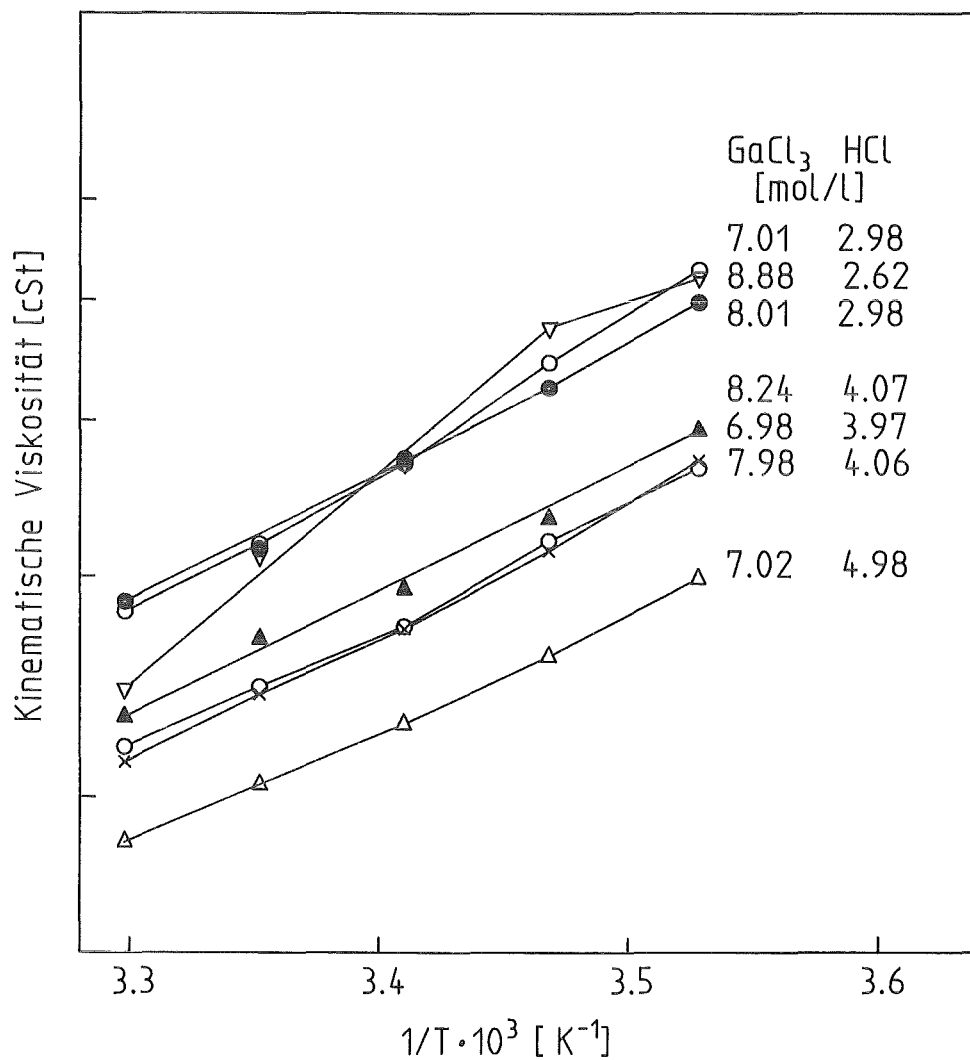


Abb. 6: Die kinematische Viskosität [cSt] von GaCl₃ - HCl - Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und der reziproken absoluten Temperatur.

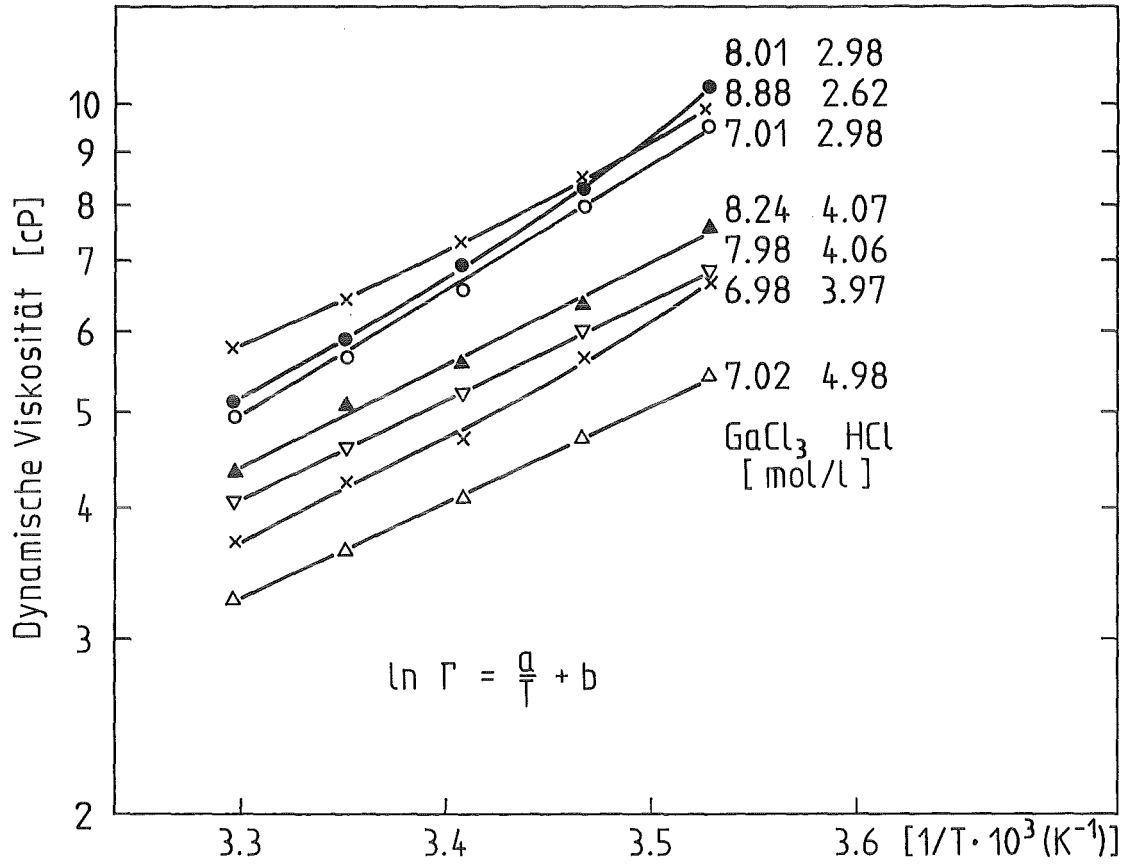


Abb. 7: Die dynamische Viskosität [cP] von GaCl₃ - HCl - Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und der reziproken absoluten Temperatur.

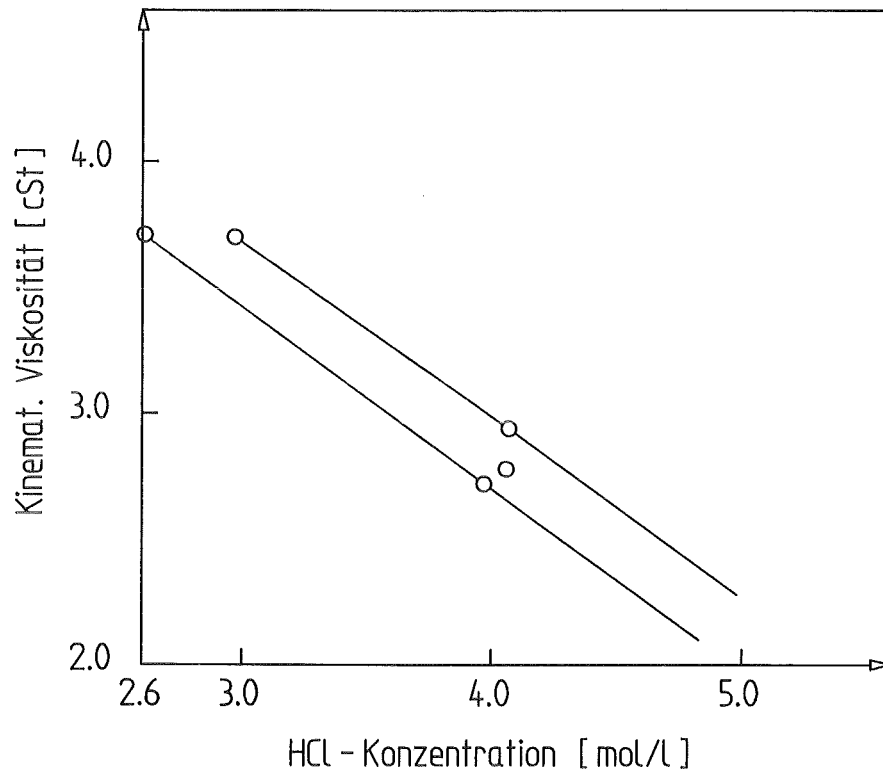


Abb. 8: Die Abhängigkeit der kinematischen Viskosität von GaCl_3 - HCl - Lösungen von der HCl -Konzentration bei konstanter Temperatur (20°C).

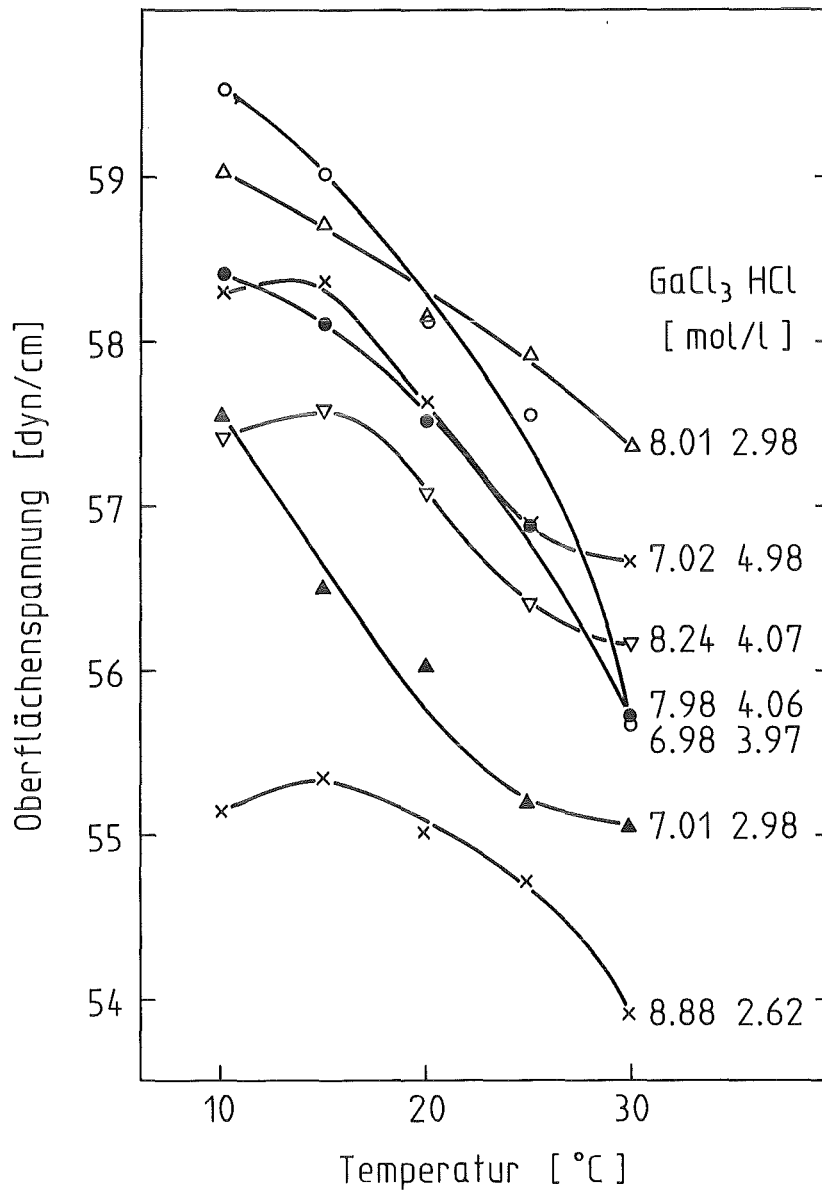


Abb. 9: Die Oberflächenspannung [dyn/cm] von GaCl_3 - HCl -
 Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und der
 Temperatur.

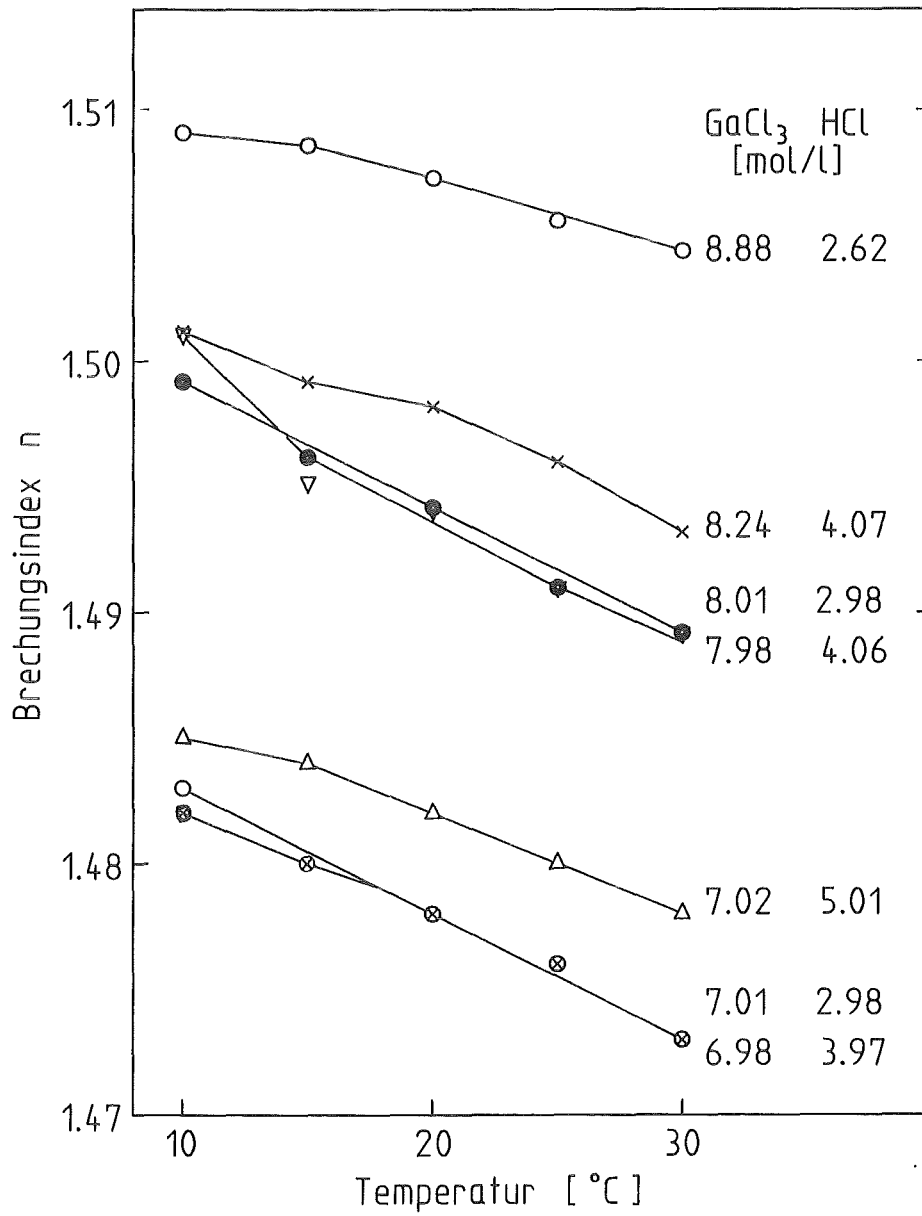


Abb. 10: Der Brechungsindex n von GaCl₃ - HCl - Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und der Temperatur.

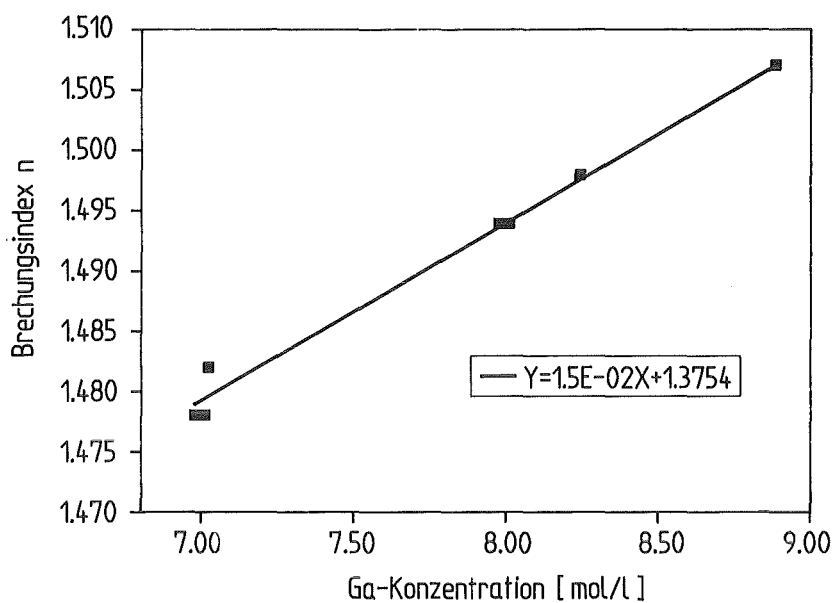


Abb. 11: Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Gallium-Konzentration einiger GaCl_3 - HCl - Lösungen bei konstanter Temperatur (20°C).

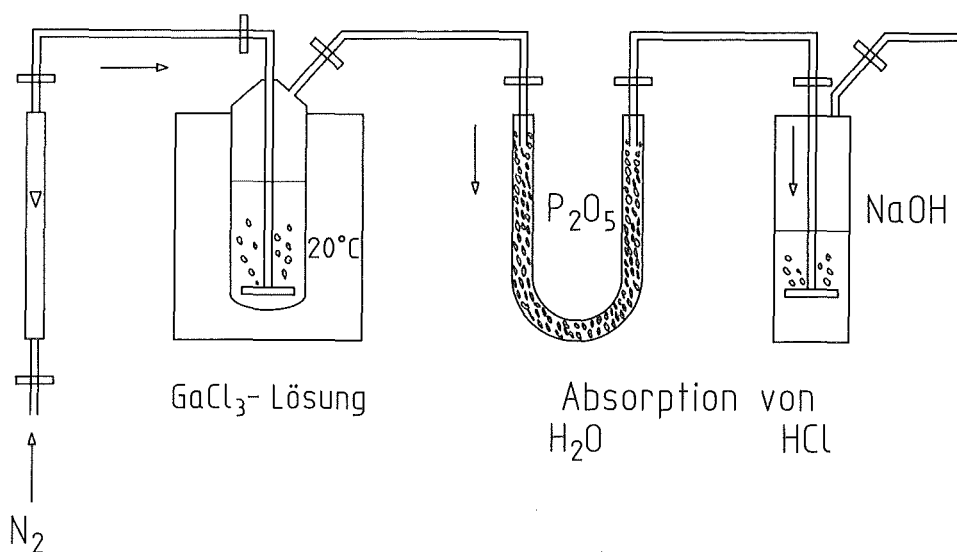


Abb. 12: Apparatur zur Bestimmung der Flüchtigkeit von HCl und H_2O über GaCl_3 - HCl - Lösungen unter dynamischen Bedingungen.

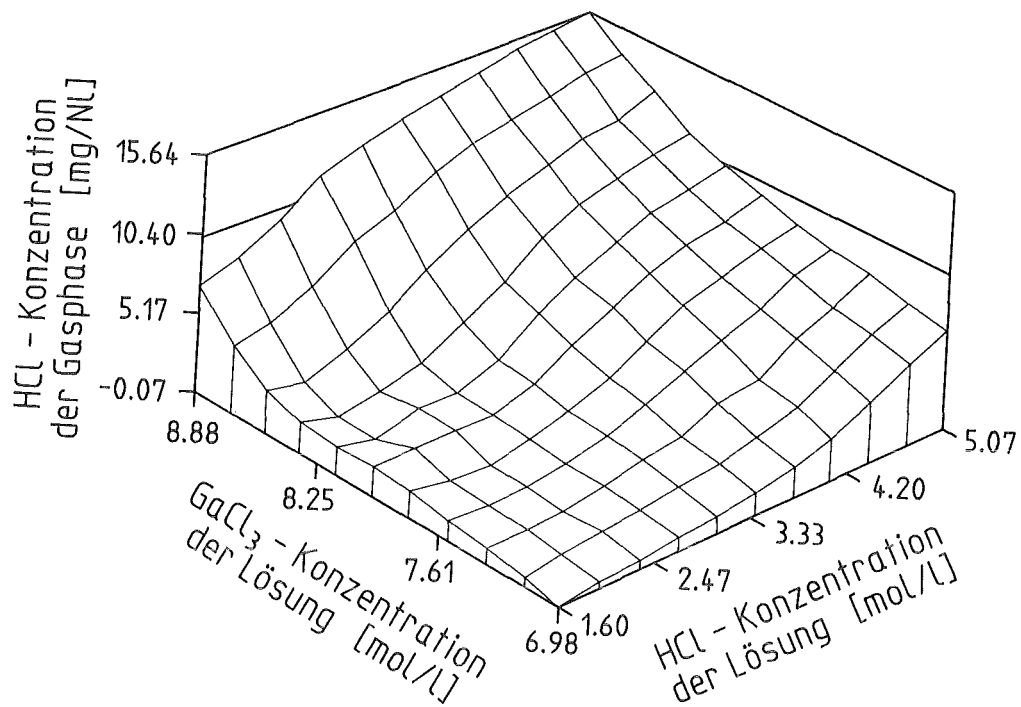


Abb. 13: Die HCl -Konzentration [mg/Nl] in der Gasphase über GaCl_3 - HCl -Lösungen verschiedener Zusammensetzung (Konzentrationen in mol/l) bei 20°C .

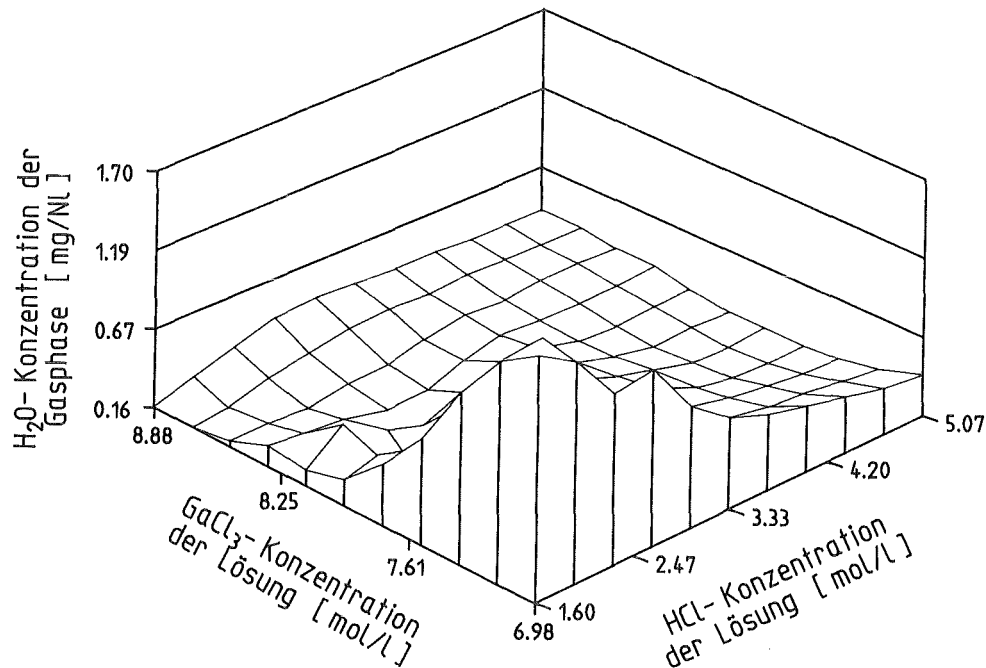


Abb. 14: Die H_2O -Konzentration [mg/Nl] in der Gasphase über GaCl_3 - HCl -Lösungen verschiedener Zusammensetzung (Konzentrationen in mol/l) bei 20°C .

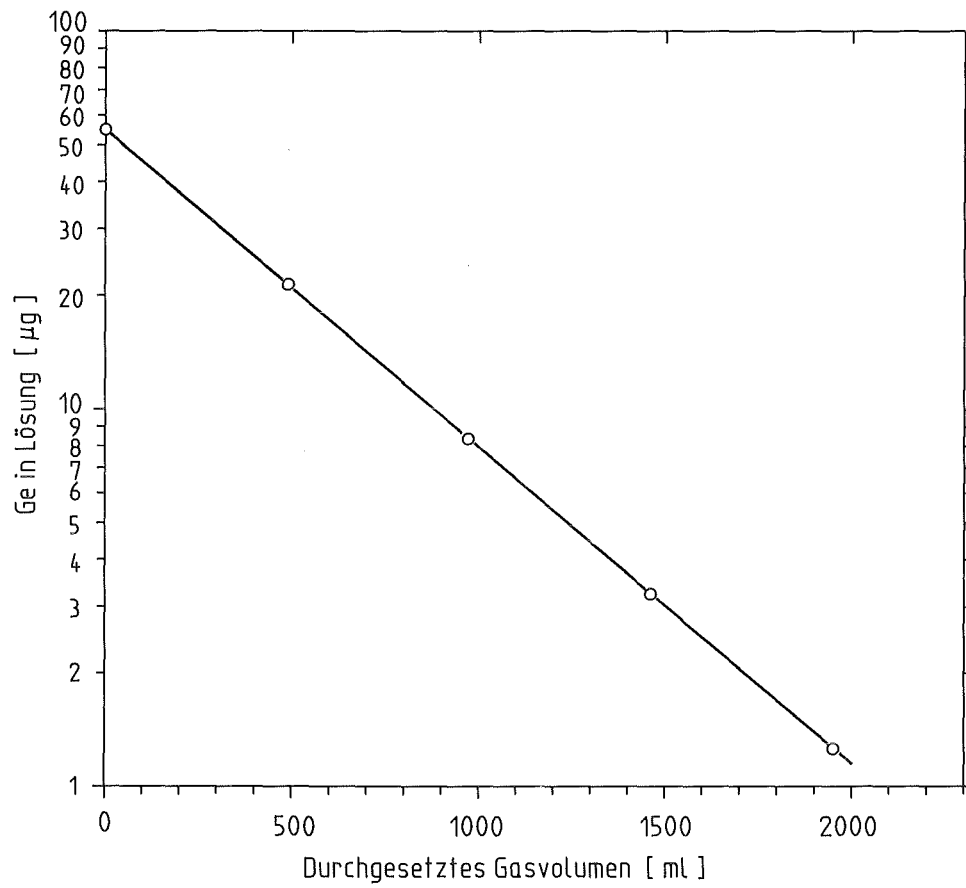


Abb. 15: Die Desorption von GeCl_4 aus einer GaCl_3 -Lösung (8.151 mol/l Ga, 2.08 mol/l HCl) mit Stickstoff bei 20°C (nach 15).

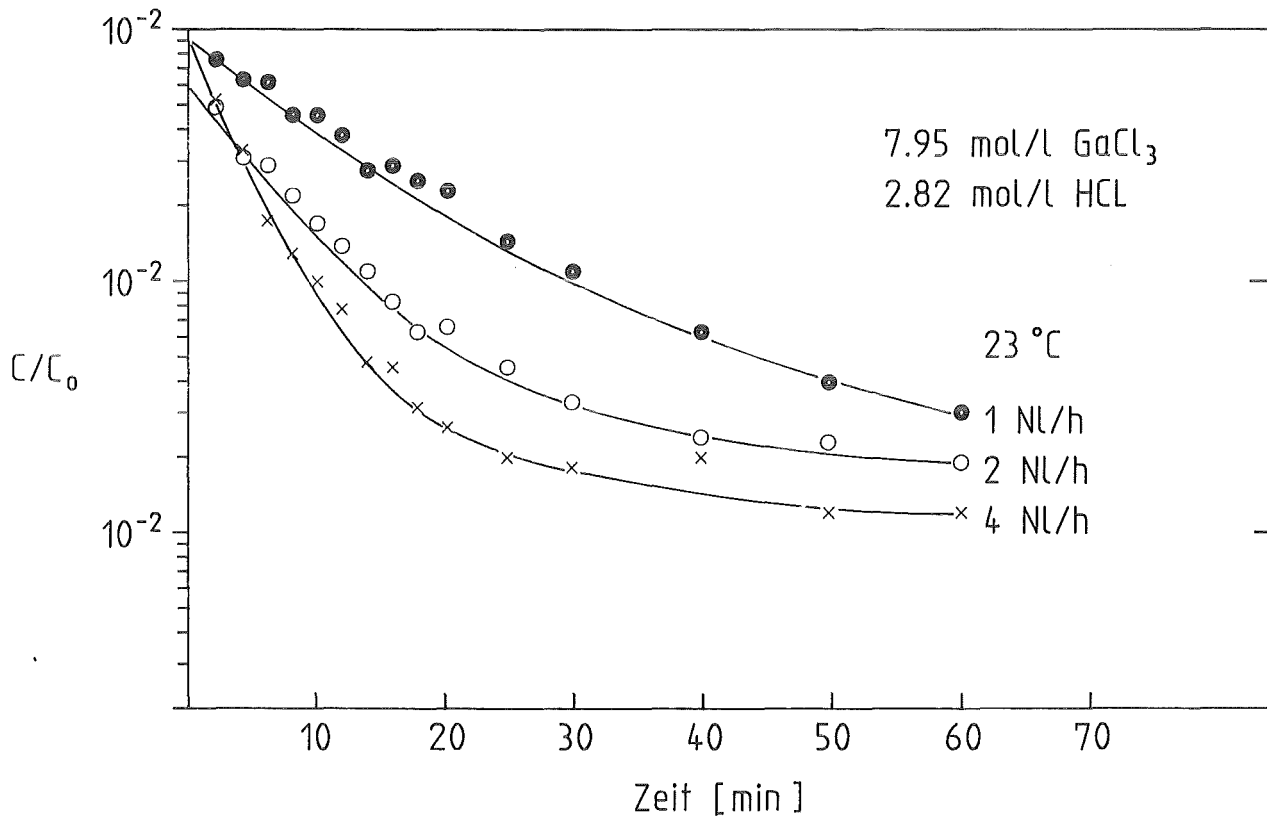


Abb. 16: Die Desorption von ^{68}Ge aus einer GaCl_3 -Lösung (7.95 mol/l Ga, 2.82 mol/l HCl) bei 23° C in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom (c/c_0 = Bruchteil der in der Lösung verbliebenen ^{68}Ge -Aktivität, wobei c_0 = Anfangsaktivität; Volumen der Flüssigphase: 25 ml).

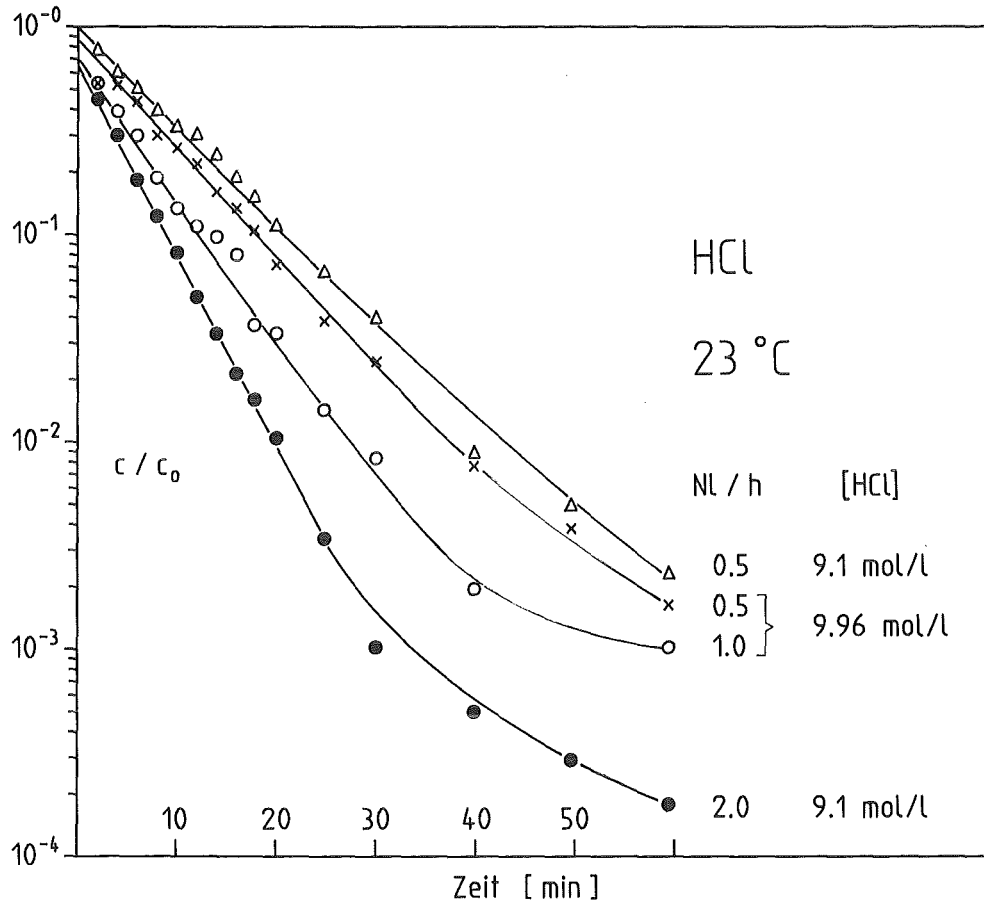


Abb. 17: Die Desorption von ^{68}Ge aus konzentrierter Salzsäure bei 23°C in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom (Volumen der Flüssigphase: 25 ml).

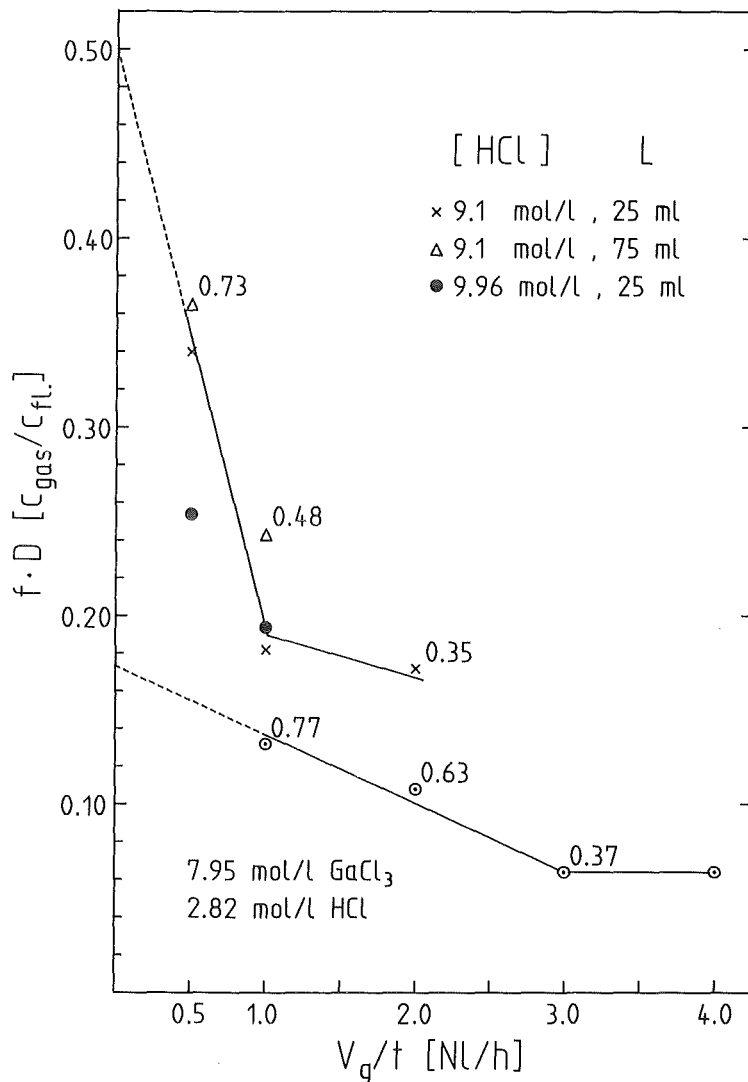


Abb. 18: Der Zusammenhang zwischen dem effektiven, dynamischen Verteilungskoeffizienten $f \cdot D$ und dem Gasvolumenstrom bei der Desorption von ^{68}Ge aus einer GaCl_3 -Lösung (7.95 mol/l Ga, 2.82 mol/l HCl) und aus konzentrierter HCl (9.1 und 9.96 mol/l); die Zahlen an den Meßpunkten bedeuten den Effektivitätskoeffizienten f , der mithilfe des nach V_g extrapolierten (statischen) Verteilungskoeffizienten D ($f = 1$) erhalten wurde.

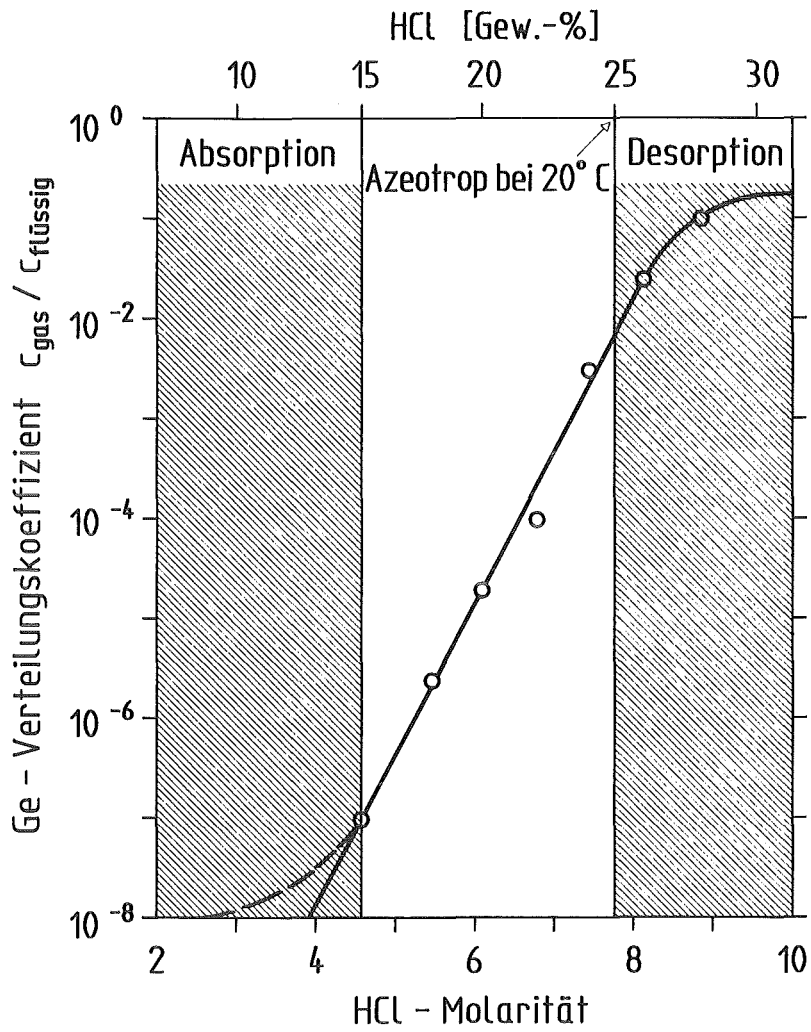


Abb. 19: Der effektive, dynamische Verteilungskoeffizient $f \cdot D$ in salzsauren Lösungen in Abhängigkeit von deren Molarität (11, 12).

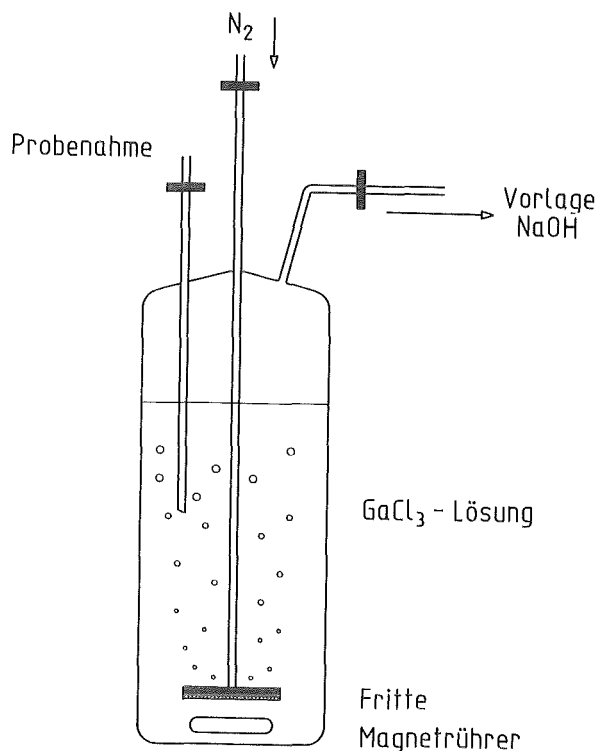


Abb. 20: Das Prinzip der bei den Desorptionsversuchen verwendeten Apparatur.

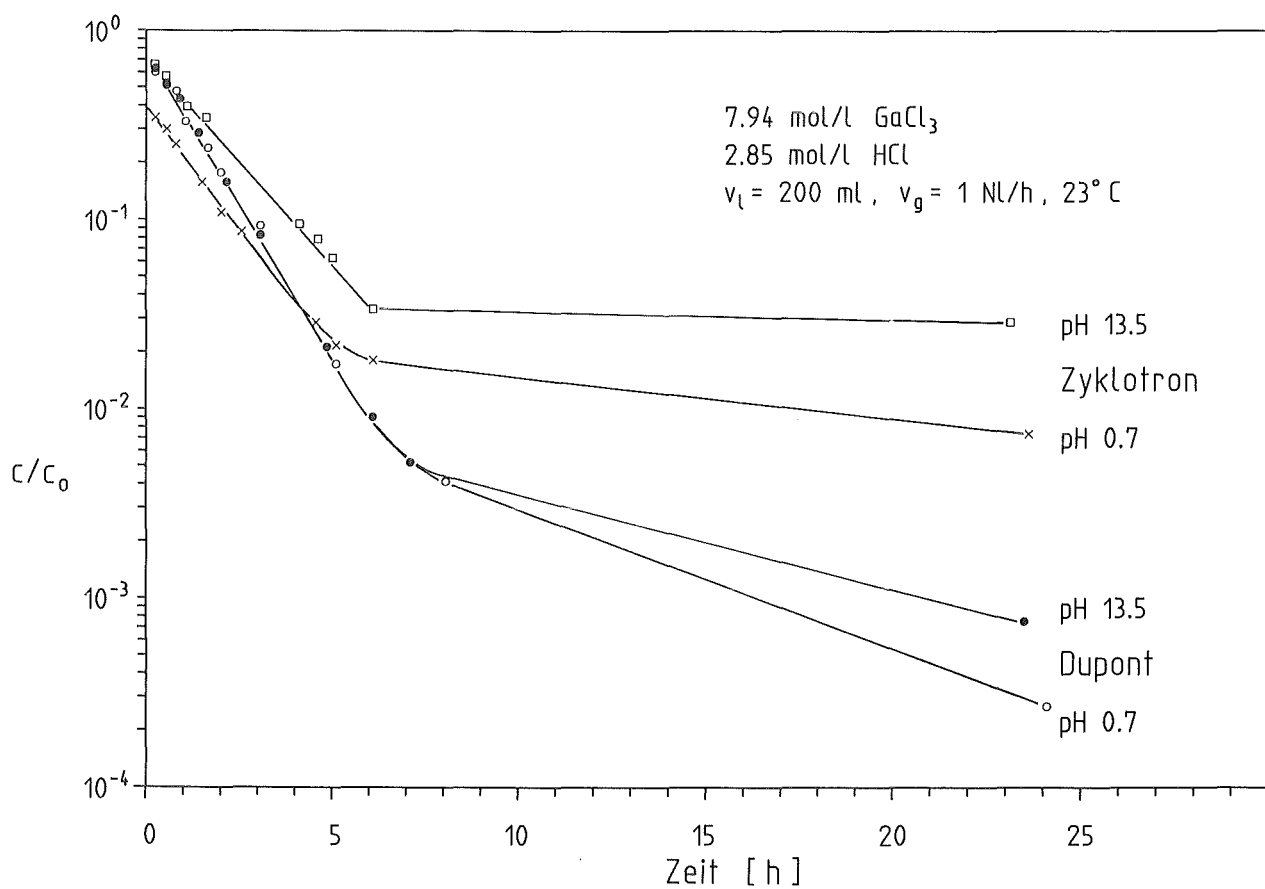


Abb. 21: Der Einfluß der Herkunft des ⁶⁸Ge-Tracers und seiner chemischen Form bei der Zugabe zur Lösung auf den "Tail" beim Desorptionsexperiment.

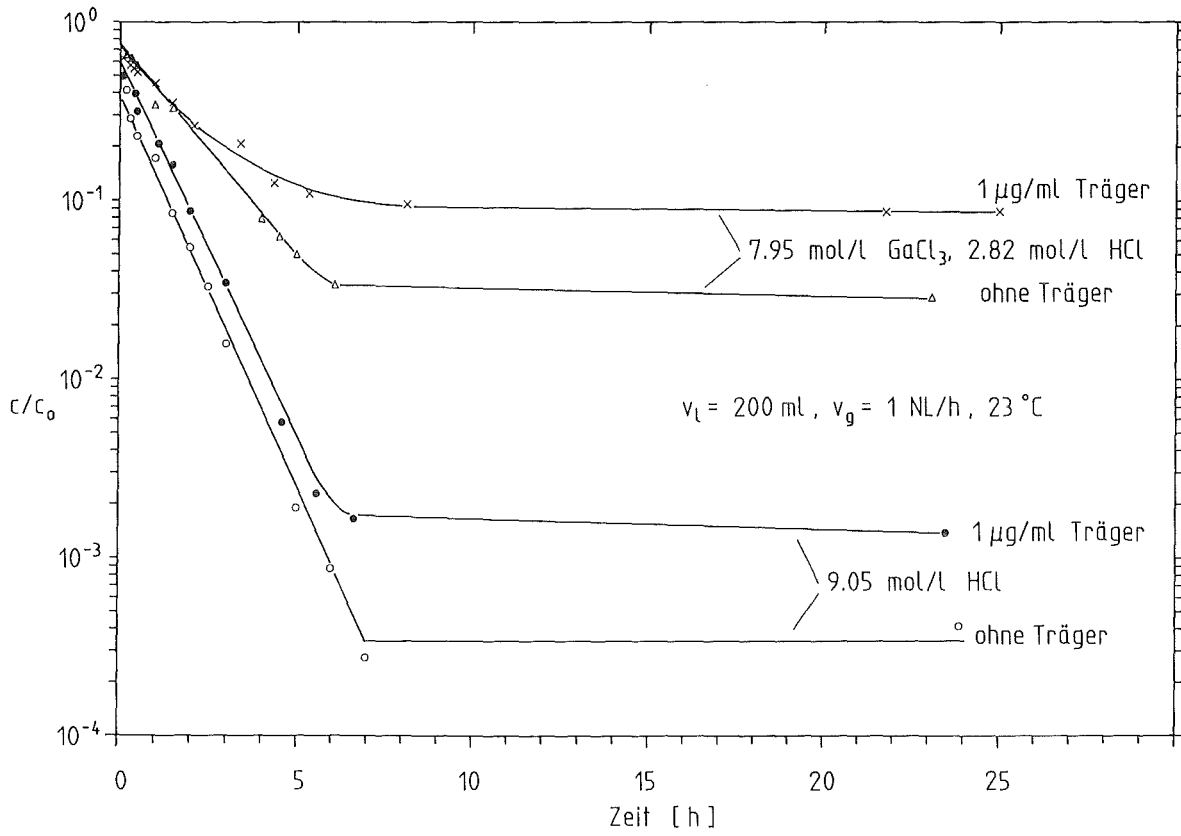


Abb. 22: Der Einfluß von Ge-Träger auf den "Tail" bei der Desorption von ^{68}Ge aus GaCl_3 -Lösungen.

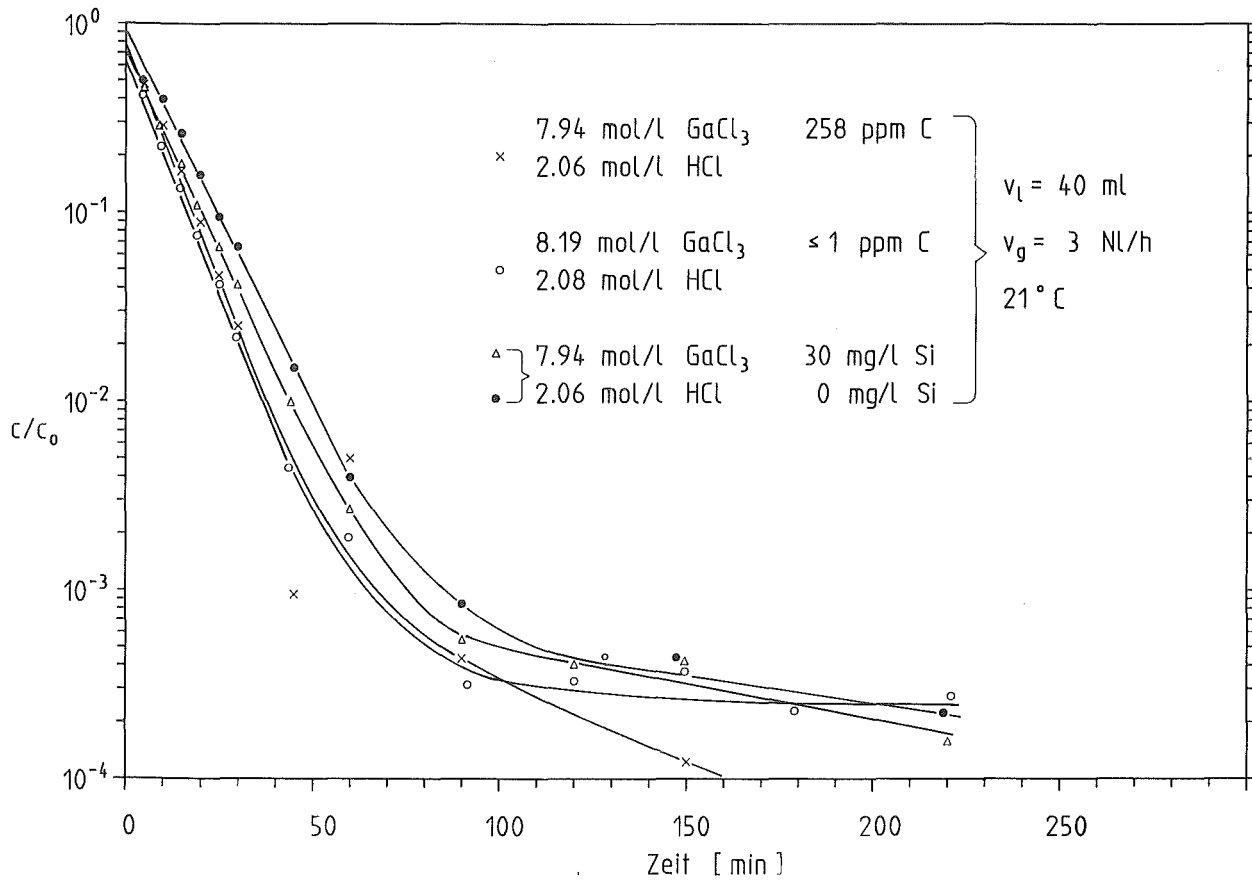


Abb. 23: Der Einfluß von Kohlenstoff und Silizium als Verunreinigung auf die Desorption von ^{68}Ge aus GaCl_3 -Lösungen.

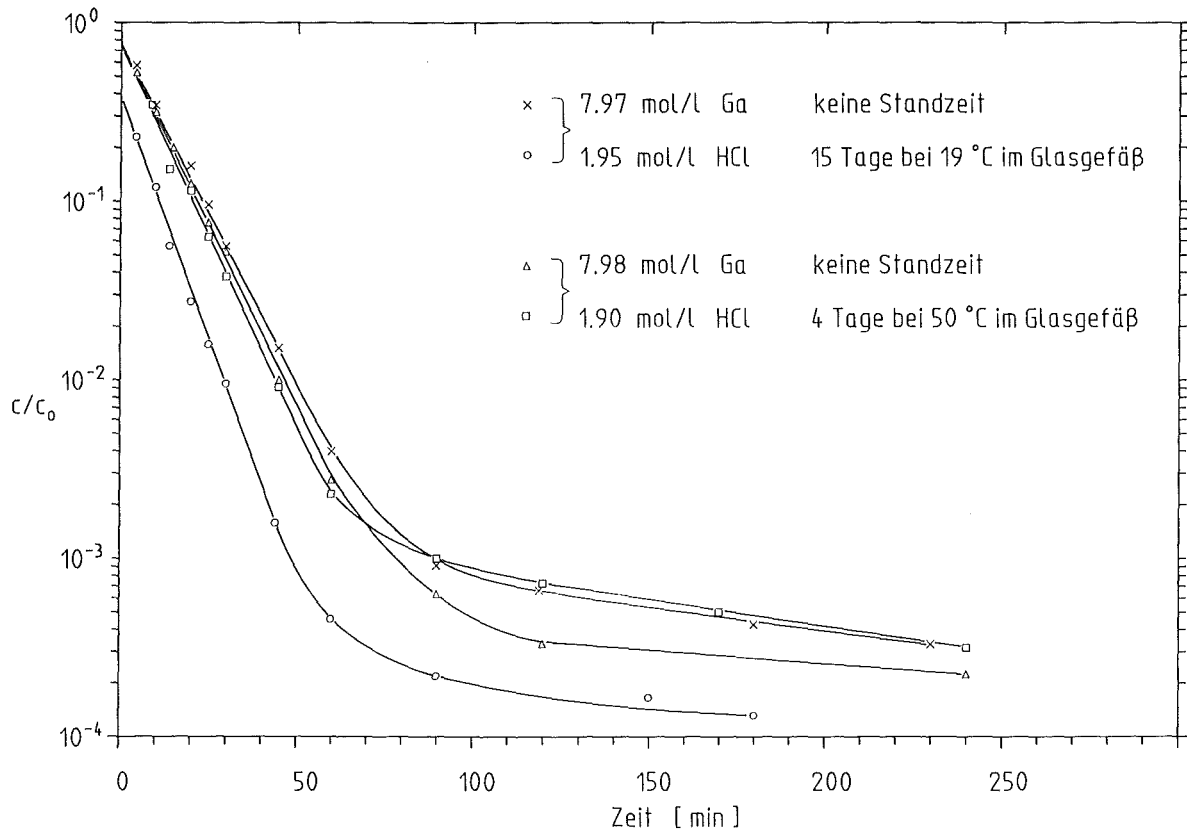


Abb. 24: Der Einfluß der Alterung der GaCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur bzw. 50°C im Glasgefäß auf die Desorption von ^{68}Ge bei 20°C .

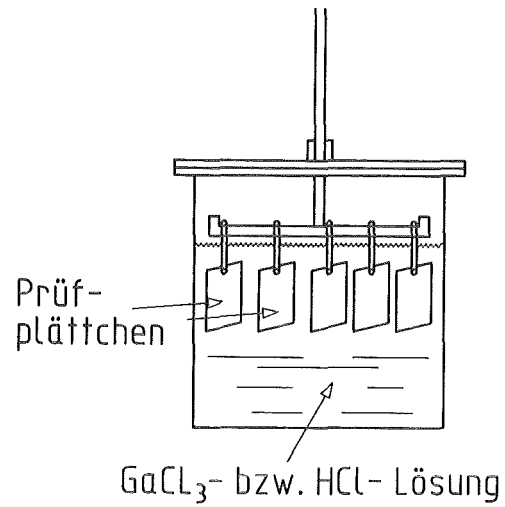


Abb. 25: Gefäß zur Bestimmung der Adsorption von ^{69}Ge an Kunststoffproben.

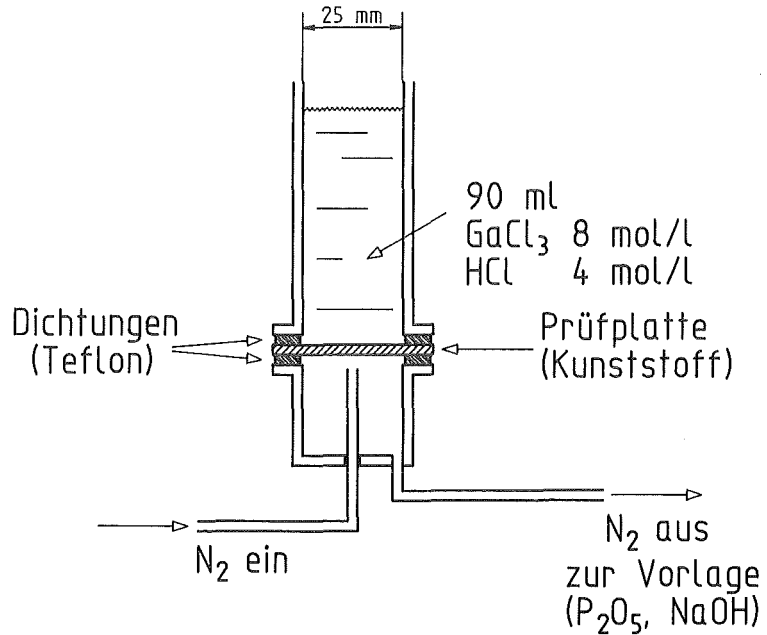


Abb. 26: Vorrichtung zur Bestimmung der Diffusion von HCl und H_2O aus der Targetlösung durch Kunststoffproben.

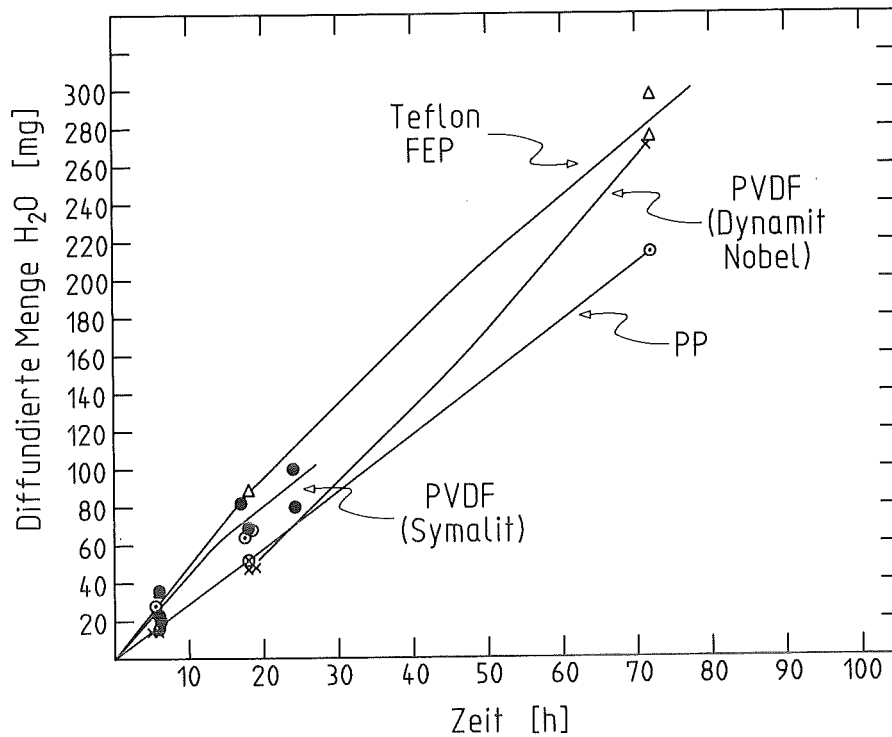
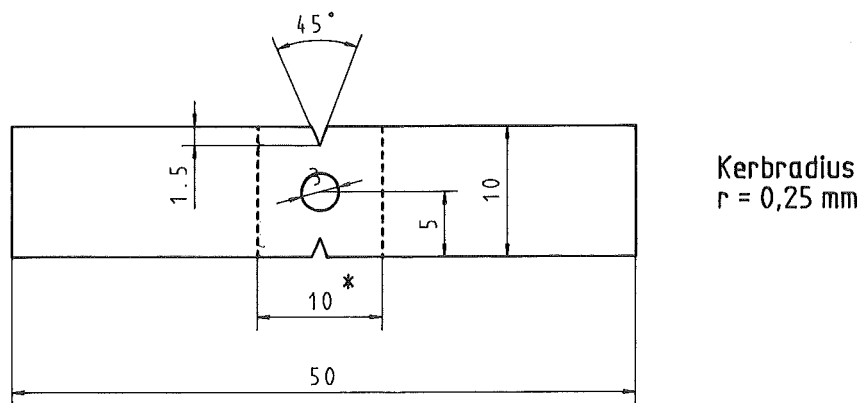


Abb. 27: Der zeitliche Verlauf der Diffusion von H_2O durch verschiedene Kunststoffe bei Raumtemperatur.



* Meßlänge

Abb. 28: Die Abmessungen der für die Bestimmung der Zugfestigkeit und Spannungsrißbeständigkeit verwendeten Probestäbe aus PVDF (aus dem Prüfbericht 287.4108.6 der BASF vom 13.10.87).

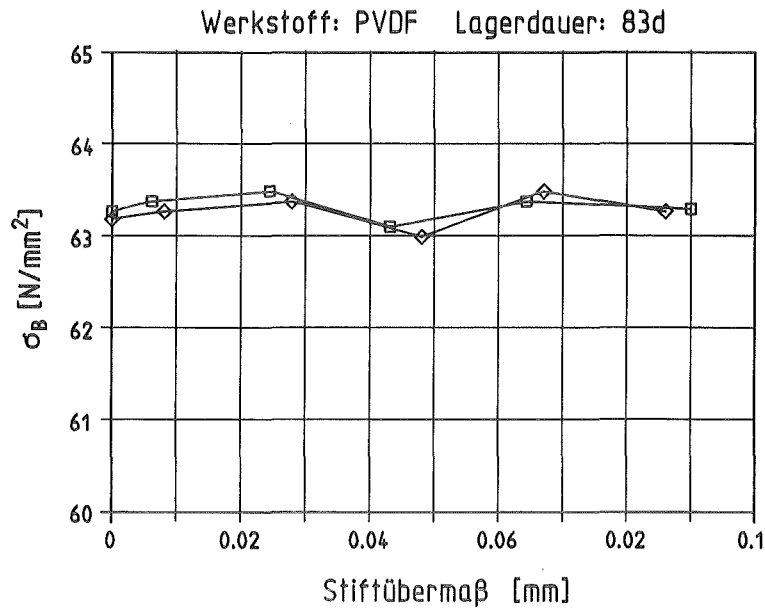


Abb. 29: Die Abhängigkeit der Zugfestigkeit σ_B [N/mm²] vom Stiftübermaß U [mm] beim Stifteindrückversuch nach DIN 53449 an PVDF nach 83 Tagen Lagerdauer in GaCl₃-Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) bzw. VE-Wasser als Vergleichslösung (aus dem Prüfbericht 287.4108.6 der BASF).

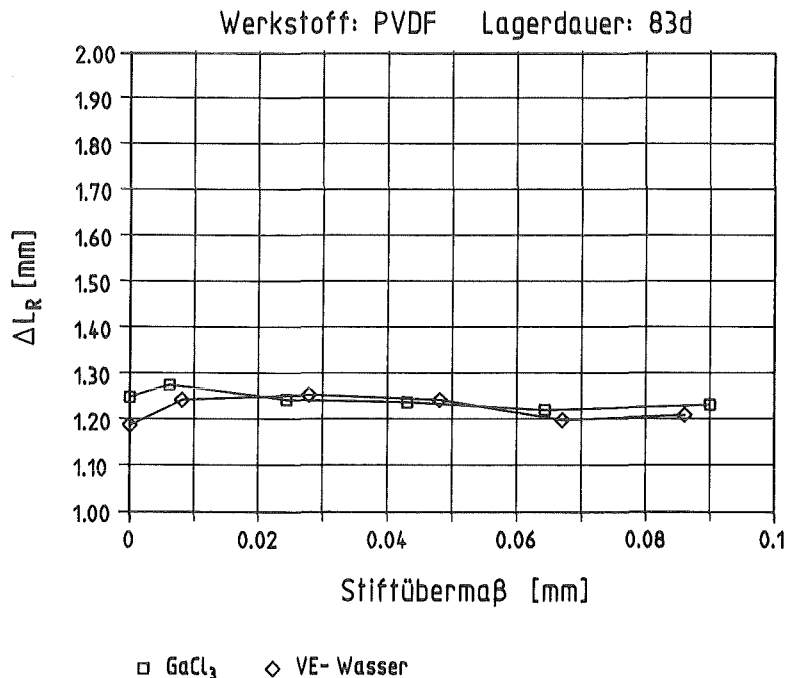


Abb. 30: Die Abhängigkeit der Längenänderung beim Bruch ΔL_R [mm] vom Stiftübermaß U [mm] beim Stifteindrückversuch nach DIN 53449 an PVDF nach 83 Tagen Lagerdauer in GaCl₃-Lösung (8 mol/l Ga, 4 mol/l HCl) bzw. VE-Wasser als Vergleichslösung (aus dem Prüfbericht 287.4108.6 der BASF).

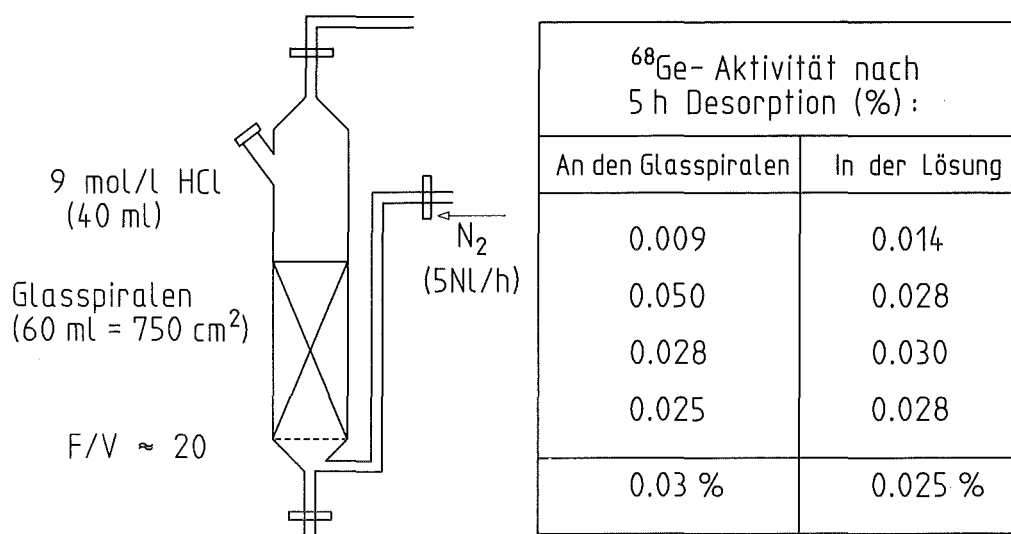


Abb. 31: Adsorption von ^{68}Ge (trägerfrei) an DURAN-Glaswendeln aus HCl (9 mol/l) bei Raumtemperatur.

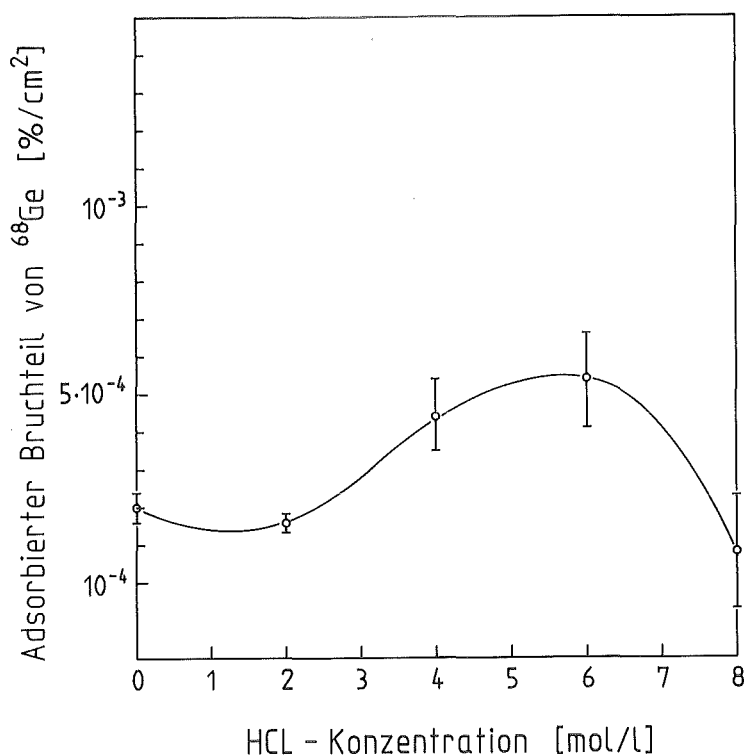


Abb. 32: Adsorption von ^{68}Ge (trägerfrei) an DURAN-Glaswendeln aus HCl bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration.

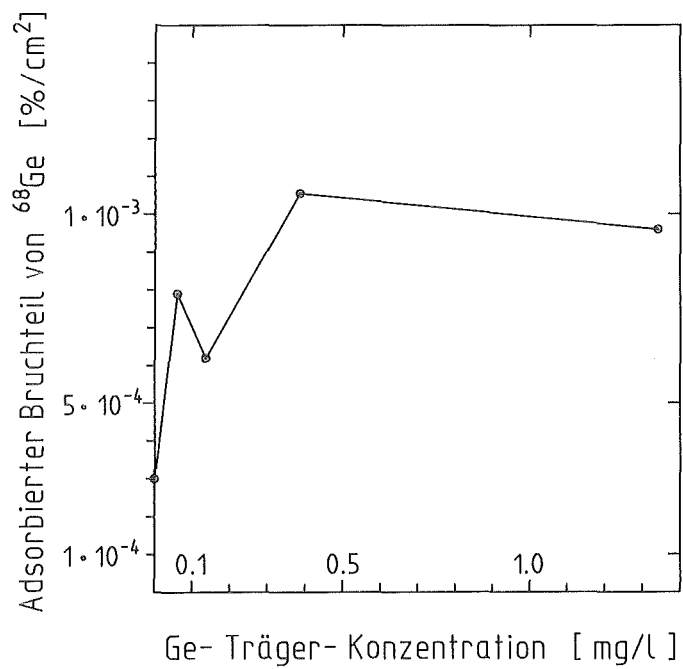


Abb. 33: Adsorption von ^{68}Ge (trägerfrei) an DURAN-Glaswendeln aus HCl (6.05 mol/l) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Ge-Trägerkonzentration.