

das Arbeitsgebiet „Phototropie“ große Auftriebe erhalten und vermag wesentlich zur Klärung der Reaktionsmechanismen photochemischer Prozesse beizutragen. Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten werden heute einigermaßen verstanden. Was noch fehlt, ist ein größeres Erfahrungsmaterial, um zu erklären, wie die Mechanismen von der jeweiligen chemischen Konstitution abhängen. Wie etwa die Karte der stabilen Atomkerne durch die instabilen Kerne bereichert wurde, so wird die Photochemie die Zahl der thermodynamisch stabilen chemischen Verbindungen noch um viele instabile Sub-

stanzen bereichern. Man möchte so 1964 die Worte Marckwalds abwandeln: „Ich teile diese Ergebnisse daher mit, um die weitere Untersuchung den Chemikern anheimzustellen“.

*Unseren Mitarbeitern, insbesondere Herrn W. Ditter, danken wir für die Hilfe bei den Messungen und deren Auswertung. Herrn Dr. Beck, Ludwigshafen, danken wir für die polarographischen Messungen und Herrn Dr. Schlag, Ludwigshafen, für die Elektronenspinresonanz-Untersuchungen.*

Eingegangen am 21. Februar 1964 [A 377]

## Grundlagen der Diffusionsprozesse

VON PROF. DR. W. JOST

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

*Zum Verständnis der Diffusionsprozesse werden die Fickschen Diffusionsgesetze anschaulich hergeleitet. Die zeitabhängige örtliche Verteilung beschränkt frei beweglicher Teilchen wird statistisch bestimmt und die Übereinstimmung mit der aus  $\partial c/\partial t = D \cdot \partial^2 c/\partial t^2$  gewonnenen Verteilungskurve geprüft. Für die verschiedensten Medien (z. B. Gase, Lösungen und Hochpolymere) werden Diffusionskoeffizienten und Beispiele für Diffusionsvorgänge angegeben. Besonders besprochen wird die Diffusion „bergauf“, entgegen dem Konzentrationsgefälle.*

### I. Einleitung

Die Diffusion ist ein Vorgang, der normalerweise [\*] zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden in Mischungen führt. Dieser Vorgang ist qualitativ leicht zu verstehen, wenn wir ihn als Erscheinung der ungeordneten Bewegung der Moleküle betrachten. Ein Molekül hat im Mittel eine bestimmte kinetische Energie, nämlich  $3/2 kT$ , also  $kT/2$  je Freiheitsgrad, wobei  $T$  die absolute Temperatur und  $k$  die Boltzmannsche Konstante ist. Die entsprechende mittlere Geschwindigkeit  $v$  ist gewöhnlich von der Größenordnung einige hundert Meter je Sekunde, für einfache Moleküle; extreme Geschwindigkeiten sind  $1800 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$  für Wasserstoff-Moleküle (bei Zimmertemperatur) und etwa  $150 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$  für das verhältnismäßig schwere Molekül  $\text{UF}_6$ . Ein Protein-Molekül der Molmasse 1000000 würde immer noch eine Geschwindigkeit von etwa  $3 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$  besitzen. Außer im extraterrestrischen Raum wird ein Molekül in einer Sekunde nicht den Abstand zurücklegen, der durch

[\*] Die Einschränkung bezieht sich auf folgendes: Wir können ein nicht-isothermes, ursprünglich homogenes System haben, in dem Diffusion zu einer partiellen Trennung der Komponenten führt. Anstatt eines Konzentrationsausgleiches kann sogar eine sehr wirksame Trennung zustandekommen, z. B. von Isotopen im Clusiuschen Trennrohr, einer vielstufigen Thermodiffusionskolonne.

Es gibt auch zahlreiche Beispiele für Diffusion in festen Phasen, wobei die Anwesenheit einer ungleichmäßig verteilten dritten Komponente eine teilweise Trennung der zwei Hauptkomponenten verursachen kann, ohne daß eine Trennung in mehr als eine Phase erfolgte. Selbst in nahezu idealen Gasmischungen kön-

nen seine Geschwindigkeit multipliziert mit einer Sekunde gegeben ist, sondern nur einen viel kleineren, weil sein freier Flug begrenzt ist. Ein Sauerstoff-Molekül der Luft hat eine freie Weglänge von ungefähr  $10^{-5} \text{ cm}$ , welche bei  $10^{-5} \text{ atm}$  (etwas weniger als  $1/100$  Torr), d. h. in rund 100 km Höhe der irdischen Atmosphäre, auf etwa 1 cm ansteigen würde (vgl. auch Abb. 1, die für einen Druck von 10 atm gilt).

nen ähnliche Erscheinungen auftreten [1–3]. Analoge Erscheinungen werden auch in Flüssigkeiten beobachtet. In Systemen, die aus mehr als einer Phase bestehen, kann man eine Diffusion „bergauf“, d. h. von niedrigerer zu höherer Konzentration, fast immer erreichen, wenn zu Beginn der gelöste Stoff in dem Lösungsmittel mit der kleineren Löslichkeit vorliegt (z. B. Jod in Wasser mit Tetrachlorkohlenstoff als zweitem Lösungsmittel).

Diese Beispiele führen – sofern sie richtig formuliert werden – zu keinerlei Widersprüchen. Die einfachen Diffusionsgesetze gelten in binären Mischungen, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, und für nahezu ideales Verhalten, d. h. besonders in verdünnten Lösungen. Es sei daran erinnert, daß nach Gibbs eine Phase definiert ist als homogener Bereich der Materie. Hier (wie in der Metallkunde) benutzen wir die thermodynamisch recht anfechtbare Bezeichnung „Phase“ für einen Bereich, in welchem die Konzentration kontinuierlich variieren kann.

[1] E. J. Hellund, Physic. Rev. 57, 319, 328, 737 (1940); vgl. auch J. B. Duncan u. H. L. Toor, A.I.Ch.E. Journal 8, 38 (1962).

[2] W. Jost: Diffusion in Solids, Liquids, Gases. 3. Ergänzte Aufl., Academic Press, New York 1960; W. Jost: Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung. Steinkopff, Darmstadt 1957; W. Jost: Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1937.

[3] S. Chapman in J. F. Masi u. D. H. Tsai: Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Academic Press, New York-London 1962, S. 257ff.

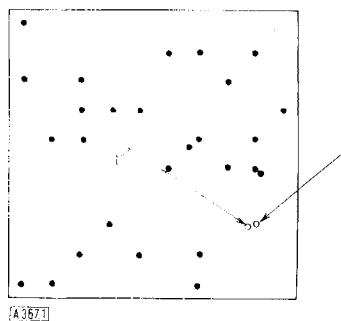


Abb. 1. Freie Weglänge ( $l \approx 90 \text{ \AA}$ ) von Sauerstoff-Molekülen bei 10 atm und Zimmertemperatur. (Idealisierter Moleküldurchmesser ca. 3,0 Å; mittlerer Molekülabstand ca. 20 Å).

Gitterpunkt unbesetzt ist. Wenn dann, zusätzlich zu dieser günstigen geometrischen Anordnung, das Teilchen energiereich genug ist, entgegenstehende Energieschranken zu überwinden, dann kann es sich gerade um einen Gitterabstand weiter bewegen, worauf es eine neue Gleichgewichtslage einnimmt (vgl. Abb. 2). Anstatt der Annahme eines leeren Nachbarplatzes ist auch an folgenden Prozeß zu denken, der gleichzeitig zur Erzeugung unbesetzter Gitterplätze führt (es ist dies aber nicht der einzige mögliche Prozeß): Ein Teilchen im Gitter gewinnt durch eine zufällige Schwankung so viel Energie, daß es seinen Platz im Gitter verlässt und sich in einen Zwischenraum zwischen normalen Gitterplätzen bewegen kann (vgl. Abb. 3) [\*]. So entsteht ein

## II. Diffusion und Aggregatzustand

Es ist ein Grundproblem der Diffusionstheorie, den mittleren Abstand zu finden, um den sich ein Teilchen in der Zeiteinheit vom Ausgangspunkt entfernt hat, während es durch zahlreiche Zusammenstöße (z. B.  $3 \cdot 10^9$  je Sekunde bei Atmosphärendruck) behindert und zu Umwegen gezwungen wird.

Die Erscheinungen sind weitgehend unabhängig vom Aggregatzustand, nur die freien Weglängen unterscheiden sich beträchtlich. In einer Flüssigkeit ist die freie Weglänge gewöhnlich kleiner als die Moleküldimensionen, während für Sauerstoff in der Atmosphäre die freie Weglänge fast tausendmal größer ist als die Moleküldimensionen, und etwa 30-mal so groß wie der mittlere Abstand zwischen den Molekülen.

In Flüssigkeiten und kristallinen Festkörpern (denen die festen Hochpolymere nahe verwandt sind) besteht ein grundsätzlicher Unterschied gegenüber Gasen. Ein Gasmolekül bewegt sich fast immer frei, außer in den kurzen Zeitintervallen während Zusammenstöße. Für Teilchen in Flüssigkeiten und Festkörpern gilt gerade das Gegenteil. Sie bewegen sich fast nie frei, mit Ausnahme von kurzen Zeitintervallen günstiger geometrischer und energetischer Konstellation.

In einem Festkörper ist ein Teilchen auf eine bestimmte Gitterlage beschränkt, um die es schwingen kann. Sein Schwerpunkt wird normalerweise im Mittel nicht verschoben. Es kann jedoch geschehen, daß als Folge eines später zu diskutierenden Vorgangs ein benachbarter

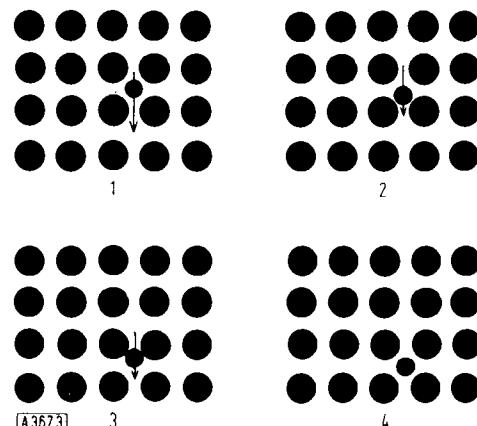


Abb. 3. Teilchen im Zwischengitterraum. Wanderung unter Überwindung einer Energieschwelle (1 → 2 → 3 → 4); Energiemaximum zwischen Stadium 2 und 3 (Maximum in Bewegungsrichtung; Sattelpunkt bei Berücksichtigung des Anstiegs nach den Seiten!).

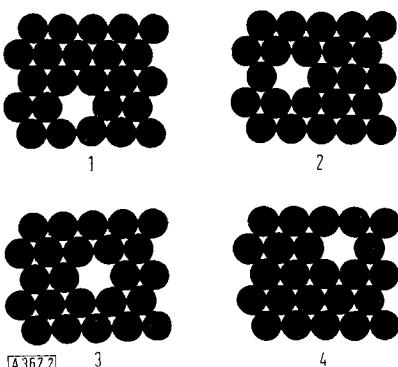


Abb. 2. Dicht gepacktes ebenes Kristallgitter, mit einer Leerstelle, die durch Aufrücken von Nachbar teilchen wandert (1 → 2 → 3 → 4).

unbesetzter Platz und ein bewegliches Teilchen im Zwischengitterraum. Formal kann man dies als „Dissociation“ eines Gitterteilchens in einen leeren Platz und ein Teilchen im Zwischengitterraum beschreiben (J. Frenkel, 1926). Im Gleichgewichtszustand wird es einen gewissen Bruchteil solcher fehlgeordneter Teilchen geben, welche für die Diffusion (und im Falle geladener Teilchen auch für die Ionenleitung) verantwortlich sind. Unbesetzte Plätze können im Gitter auch dadurch entstehen, daß von geeigneten Stellen, z. B. Kristalloberflächen oder Versetzungen aus, unbesetzte Gitterplätze in den Kristall hineindiffundieren (Äquivalente Aussage: Gitterteilchen diffundieren aus dem Kristall heraus an Oberflächen oder Versetzungen). Die thermodynamische Theorie dieser Gitterfehler wurde 1929 von Schottky und C. Wagner entwickelt, erste quantitative energetische Berechnungen sei 1933 von Jost (vgl. [2]). Der Bruchteil der Partikeln, die eine Energieschwelle der Höhe  $E$  überwinden können, ist angenähert gegeben durch einen Boltzmannfaktor  $e^{-E/RT}$ . Wir können dies, etwas willkürlich, auf eine der folgenden Weisen ausdrücken: In einem Festkörper kann sich ein Teilchen über eine freie Weglänge  $d$  (= Gitterabstand) mit einer

[\*] Dieser Zwischenraum darf nach üblichen Vorstellungen durchaus „zu klein“ für das Teilchen sein; dies bedeutet dann nur, daß zu dem Übergang ein Energieaufwand erforderlich ist, wie er tatsächlich beobachtet wird.

mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v} \cdot e^{-E/RT}$  bewegen, d. h. mit einer sehr kleinen Geschwindigkeit. Während der meisten Schwingungen (bis  $10^{13}$  je Sekunde) nämlich, bewegt sich das Teilchen nicht von seinem Platz, um sich während eines Bruchteils seiner Schwingungen (nämlich ungefähr  $e^{-E/RT}$ ), mit der Geschwindigkeit  $\bar{v}$  zu bewegen. Stattdessen könnte man auch sagen: das Teilchen bewegt sich über einen Abstand  $d$  im Mittel in der Zeit  $\tau$ , die näherungsweise gegeben ist durch  $d/(\bar{v} \cdot e^{-E/RT})$ . Das Bild für eine Flüssigkeit ist ähnlich, doch weniger

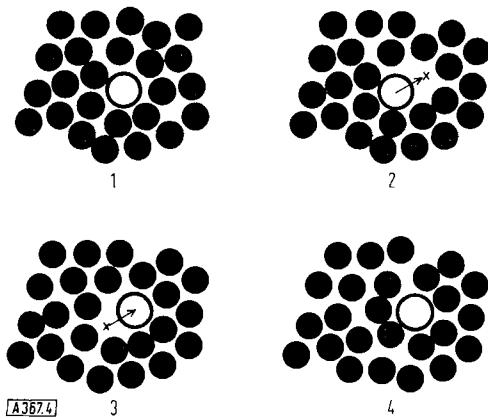


Abb. 4. Wanderung ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ ) eines gelösten Teilchens in einer Flüssigkeit, unter Verschiebung von Nachbaratomen.

präzis. In einer Flüssigkeit ist ein Teilchen nicht an eine bestimmte Gitterlage gebunden, weil die Flüssigkeit eine viel weniger starre Struktur hat als ein Kristall. Wenn wir dagegen die Umgebung eines herausgegriffenen Teilchens betrachten (Abb. 4.1), so gibt es immer noch eine Nahordnung, die der Ordnung im Kristall sehr ähnlich sein kann; nur sind die nächsten Nachbarn etwas weiter vom Zentralatom entfernt, und nicht ganz so gut geordnet. Man hat dies als Käfig-Modell der Flüssigkeit bezeichnet. Das Zentralatom bewegt sich in einem Käfig

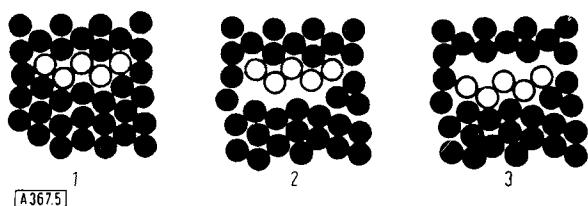


Abb. 5. Wanderung ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ) eines starren Moleküls in einer Flüssigkeit. Dies ist ein unwahrscheinlicher, ungünstiger Mechanismus.

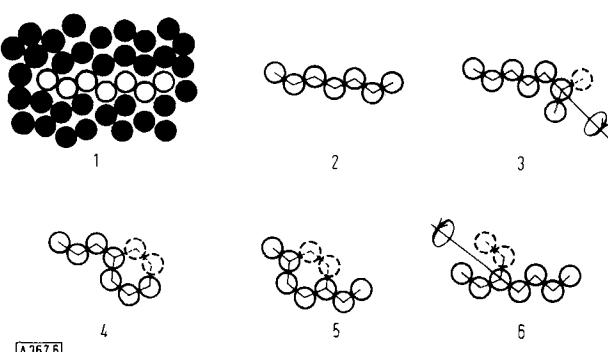


Abb. 6. Diffusion (Wanderung) eines größeren, nicht starren Moleküls (im Gegensatz zur Abb. 5) unter geringem Bedarf an freiem Volumen.

von Nachbaratomen, ohne für eine gewisse Zeit im Mittel seine Lage zu ändern (Abb. 4.2). Dann kann, sehr ähnlich wie beim wahren Kristall, eine Konstellation des Käfigs entstehen (Abb. 4.3), die dem Zentralatom eine neue Gleichgewichtslage gestattet. Diese neue Lage kann, anders als im Kristall, eventuell um weniger als einen Gitterabstand von der ursprünglichen Lage entfernt sein. Die Energieschwelle, die dieser Bewegung im Wege steht, kann ebenfalls beträchtlich niedriger sein als im Kristall (z. B. in Abb. 6, nicht aber in Abb. 5).

Der resultierende Ausdruck für  $\tau$  oder  $\bar{v}$  wird aber denjenigen für einen Kristall formal sehr ähnlich sein, wenn sich auch eine wesentlich höhere mittlere Beweglichkeit ergeben kann als für den Festkörper [\*].

### III. Modelle zur Diffusion frei beweglicher Teilchen

Im folgenden wollen wir nun, in einem vereinfachenden Bild, den Pfad eines einzelnen Teilchens als Funktion der Zeit verfolgen, unabhängig von dem zugrundegeriebenen Modell. Wir werden, im Vergleich zu den Prozessen in der Natur, einige Vereinfachungen einführen, welche aber die abzuleitenden Resultate nicht ernstlich beeinflussen können.

#### 1. Mit einer diskontinuierlichen Quelle

In den Abbildungen 7 und 8 ist die Bewegung eines Einzelteilchens dargestellt. Beginnend zur Zeit  $t = 0$  bei der Abszisse  $x = 0$  sind die möglichen Verschiebungen des Teilchens um  $+1l$ ,  $+2l$  usw. nach rechts, und um  $-1l$ ,  $-2l$  usw. nach links aufgetragen. Es wird angenommen, daß sich das Teilchen in der Zeit  $\tau$  um  $|l|$  verschieben

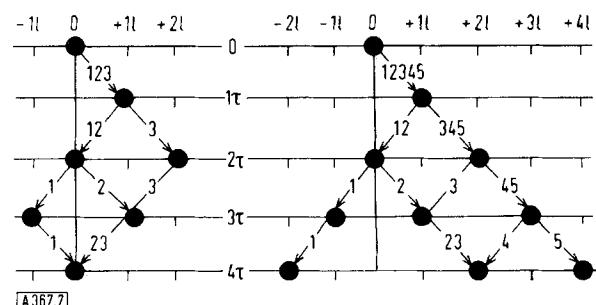


Abb. 7. Modell der ungeordneten Bewegung; Beispiele für die Bewegung von drei Teilchen (1, 2, 3) in der Zeit  $t = 0$  bis  $t = 4\tau$  (linke Seite) sowie von fünf Teilchen (1, 2, 3, 4, 5) (rechte Seite).

kann; die für  $\tau$ ,  $2\tau$  usw. möglichen Verschiebungen können in Abbildung 7 abgelesen werden. Jede Verschiebung um  $\pm l$  während der Zeit  $\tau$  soll gleich wahrscheinlich sein, das Teilchen kann sich also für  $t = \tau$  bei  $\pm l$ , für  $2\tau$  bei  $0, \pm 2l$  befinden, usw. Für  $t = \tau$  können die Lagen  $\pm l$  je auf eine Weise erreicht werden, für  $t = 2\tau$  gibt es

[\*] Es gibt ungewöhnliche Fälle, in denen die Beweglichkeit in einem Kristall ebenso groß ist wie in einer Lösung, z. B. die Beweglichkeit von Protonen in Palladium oder die der Kationen in  $\alpha$ -CuJ,  $\alpha$ -CuBr,  $\alpha$ -AgJ. Die Ionenleitfähigkeit von  $\alpha$ -AgJ und  $\alpha$ -CuBr ist unmittelbar unterhalb des Schmelzpunkts sogar höher als in der Schmelze.

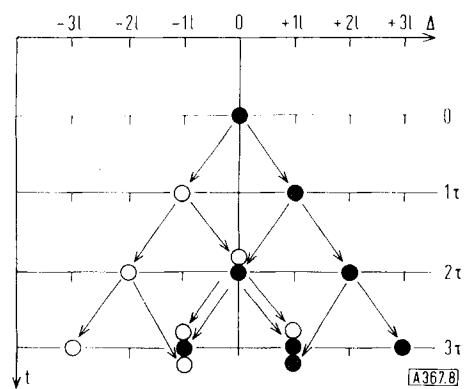


Abb. 8. Häufigkeitsverteilung bei ungeordneter Bewegung von Teilchen (vgl. Abb. 7).

je eine Möglichkeit für die beiden Lagen  $\pm 2\tau$ , zwei Möglichkeiten für  $x = 0$ , usw. Es ist sinnvoll, die Wahrscheinlichkeit für das Antreffen des Teilchens in einem bestimmten Zeitpunkt an einer bestimmten Stelle proportional zu setzen der Zahl der Möglichkeiten, nach denen das Teilchen dorthin gelangen kann.

Tabelle 1. Mittleres Verschiebungskвadrat  $\overline{\Delta^2}$  bei ungeordneter Bewegung als Funktion der Diffusionszeit.

t	n	$\Delta$	$\Sigma \Delta^2$	$\frac{1}{n} \Sigma \Delta^2 = t \cdot l^2 / \tau = \Delta^2$
0τ	1	0	0	0
1τ	$2 \times 1$	$\pm 1\tau$	$2 \cdot 1^2$	$1^2$
2τ	$2 \times 2$	$0, \pm 2\tau$	$8 \cdot 1^2$	$2 \cdot 1^2$
3τ	$2 \times 4$	$\pm 1, \pm 3\tau$	$24 \cdot 1^2$	$3 \cdot 1^2$

In Tabelle 1 ist in der zweiten Spalte die Zahl der Verschiebungsmöglichkeiten n für  $t = 0 \cdot \tau$ ,  $t = 1 \cdot \tau$ , usw. gemäß Abbildung 8 angegeben, und die folgende Spalte gibt die möglichen Verschiebungsbeträge Δ an, Spalte 4 die Summe der Verschiebungskвadrat,  $\Sigma \Delta^2$ , wobei jede einzelne Verschiebung so oft gezählt wird wie sie vorkommt (also z. B. für  $t = 3 \tau$  je einmal die Verschiebungen  $\pm 3\tau$ , je dreimal die Verschiebungen  $\pm 1\tau$ , also insgesamt  $2 \cdot 4 = 8$  Verschiebungen. Spalte 5 schließenließlich enthält die Summe über alle Verschiebungskвadrat, geteilt durch die Zahl n der Verschiebungen.

Aus diesem einfachen Modell erhalten wir also empirisch die Beziehung für das „mittlere Verschiebungskвadrat“

$$\Delta^2 = \frac{1}{n} \Sigma \Delta^2 = t \cdot \frac{l^2}{\tau},$$

als proportional der Zeit. Wenn wir übereinkommen, zu setzen

$$l^2/2\tau = D,$$

und diese Größe von der Dimension [Länge]<sup>2</sup> · [Zeit]<sup>-1</sup> einen Diffusionskoeffizienten nennen, so haben wir die Beziehung

$$\Delta^2 = 2Dt$$

gefunden, die von einem anderen Ausgangspunkt aus von Einstein 1905 abgeleitet wurde.

In Diffusionsversuchen beobachten wir nicht die mittlere Verschiebung eines einzelnen Teilchens (wie wir dies bei der Brownschen Bewegung tatsächlich können), sondern die Konzentrationsverteilung zu einer bestimmten Zeit t, wenn wir für  $t = 0$  von einer bestimmten Anfangsverteilung ausgehen. Das mittlere Verhalten in dem obigen Beispiel sollte sich für hinreichend großes t und x der Konzentrationsverteilung annähern, die man aus einer Differentialgleichung erhält. Diese Differentialgleichung lautet für den eindimensionalen Fall, d. h. für Diffusion in der  $\pm x$ -Richtung allein, in einem Gefäß von konstantem Querschnitt senkrecht zur x-Achse, der der Einfachheit halber zu  $1 \text{ cm}^2$  angenommen werde,

$$(1) \quad \frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Gl. (1) ist eine lineare partielle Differentialgleichung, welche für Anfangsbedingungen entsprechend dem obigen Beispiel (d. h. der Betrag s der Substanz befindet sich zur Zeit  $t = 0$  bei  $x = 0$ ) und unendlich langes System (dies bedeutet nur, daß für x keine Randbedingungen zu berücksichtigen sind) gelöst wird durch den Ausdruck

$$(2) \quad c = \frac{s}{2 \sqrt{\pi D t}} \cdot e^{-x^2/4Dt}.$$

In den Abbildungen 9 bis 11 wird die nach Gl. (2) gegebene Konzentrationsverteilung mit den aus dem früheren Modell folgenden Verteilungen für 256 Teilchen, welche sich für  $t = 0$  bei  $x = 0$  befanden, verglichen.

In der ersten Abbildung dieser Reihe, Abb. 9, zeigen wir eine Diffusionskurve, die nach den Gleichungen (1) und (2) berechnet ist. Dabei wurde angenommen, daß in

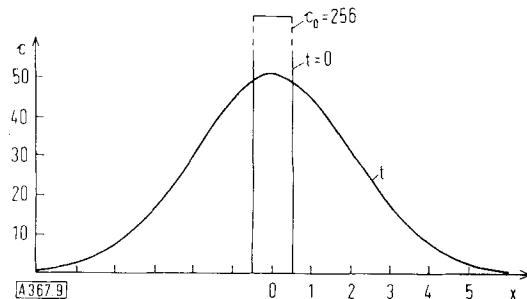


Abb. 9. Konzentrationsverteilung für 256 Teilchen gemäß Gl. (2) für die Fälle:

- a)  $D = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}; t = 10^{-5} \text{ sec}$ ;
- b)  $D = 0,7 \text{ cm}^2/\text{sec}; t = 3 \text{ sec} (\text{H}_2-\text{O}_2)$ ;
- c)  $D = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}; t = 3 \cdot 10^5 \text{ sec}$ ;
- d)  $D = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}; t = 4 \cdot 10^7 \text{ sec}$ .

einem beiderseits unbegrenzten Zylinder von  $1 \text{ cm}^2$  Querschnitt die gesamte Substanzmenge (hier wurde  $2 \text{ s} = 256$  angenommen) zur Zeit  $t = 0$  in der Ebene  $x = 0$  vereinigt war. Die mit t bezeichnete, berechnete Konzentrationskurve würde sich für die Diffusion thermischer Neutronen in Graphit etwa in  $10^{-6}$  Sekunden einstellen, für Wasserstoff, der in Sauerstoff diffundiert, in etwa 3 Sekunden, für einen in Wasser gelösten niedermolekularen Stoff, oder auch für  $\text{Cu}^{+}$ -Ionen in festem  $\alpha$ -Silberjodid oberhalb  $147^\circ\text{C}$  (d. i. rund  $400^\circ\text{C}$  unterhalb des Schmelzpunkts) in etwa  $3\frac{1}{2}$  Tagen, und für in Wasser diffundierende Eiweißmoleküle in größtenteils proportionaler Weise mit der Zeit.

Im Modell der ungeordneten Bewegung (Abb. 10) ist das gleiche angedeutet. Hier ist gezeigt, wie die Verteilung nach den Zeiten  $\tau$ ,  $2\tau$ , usw. aussieht und auf wieviele Weisen ein bestimmter Punkt erreicht werden kann.

Für  $t = \tau$  haben wir gleiche Wahrscheinlichkeiten für Verschiebungen um  $\pm 1$ , d. h. es besteht die größte Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich je 128 Teilchen bei  $\pm 1$  befinden, wenn sich 256 Teilchen für  $t = 0$  bei  $x = 0$  befanden. Für  $t = 2\tau$  hätte man 128 Teilchen bei  $x = 0$ , je 64 Teilchen bei  $x = \pm 2$ , usw. Schließlich finden wir

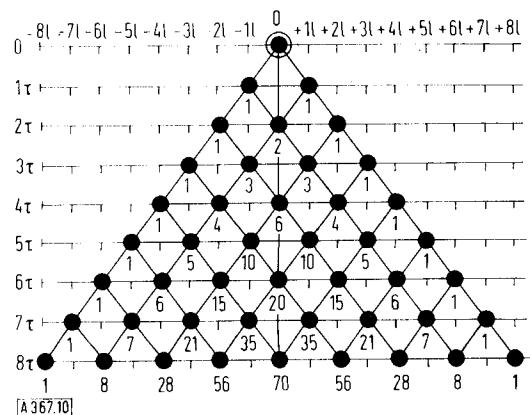


Abb. 10. Wahrscheinlichste Verteilung für 256 Teilchen. Wenn man für  $t = 0$  alle 256 Teilchen bei  $x = 0$  annimmt, so sind diese für  $t = 8\tau$  entsprechend der letzten Zeile verteilt.

für  $t = 8\tau$  die in der Figur eingetragene Verteilung, nämlich 70 Teilchen bei  $x = 0$ , je 56 Teilchen bei  $x = \pm 2$ , je 28 Teilchen bei  $x = \pm 4$ , je 8 Teilchen bei  $x = \pm 6$ , und je 1 Teilchen bei  $x = \pm 8$ .

Natürlich ist die Zahl der betrachteten diskreten Schritte hier noch recht klein für einen Vergleich mit der kontinuierlichen Verteilung nach Abbildung 9. Erinnert man sich aber an diese notwendige Einschränkung, so zeigt der Vergleich der kontinuierlichen Kurve und des Resultats ungeordneter Bewegung mit diskreten Zeit- und Ortsabständen (Abb. 11) doch schon eine recht eindrucksvolle Übereinstimmung. Es sind jeweils rechts die Teilchenzahlen für bestimmte Lagen ( $0, \pm 1$ , usw.) eingetragen; da in Abbildung 9 eine Konzentrationskurve angegeben ist, wurde zum Vergleich in Abbildung 11 jeweils über eine adäquate Strecke integriert (entsprechend einer Summierung der Teilchen-Zahlen) eingetragen. Die vorhandenen Abweichungen sind nicht größer, als sie die Verschiedenheit der Modelle für die noch recht kleine Zahl von Schritten (maximal acht) erwarten läßt. Bei einer großen Zahl von Schritten müssen beide Modelle natürlich übereinstimmen, wie die letzten vier Verteilungen ( $\tau = 5$  bis  $8$ ) recht gut erkennen lassen.

Die in Abbildung 10 und 11 eingetragene diskrete Verteilung bedeutet, zumindest bei kleiner Zahl von Schritten, immer noch eine Idealisierung; denn wir nehmen an, daß sich die 256 Teilchen gemäß der maximalen Wahrscheinlichkeit bewegen. Tatsächlich wird man, neben der wahrscheinlichsten Verteilung, auch andere (insbesondere asymmetrische) Verteilungen beobachten,

aber im Mittel vieler Versuche wird man mit zunehmender Genauigkeit die Verteilung gemäß Abbildung 10 erhalten.

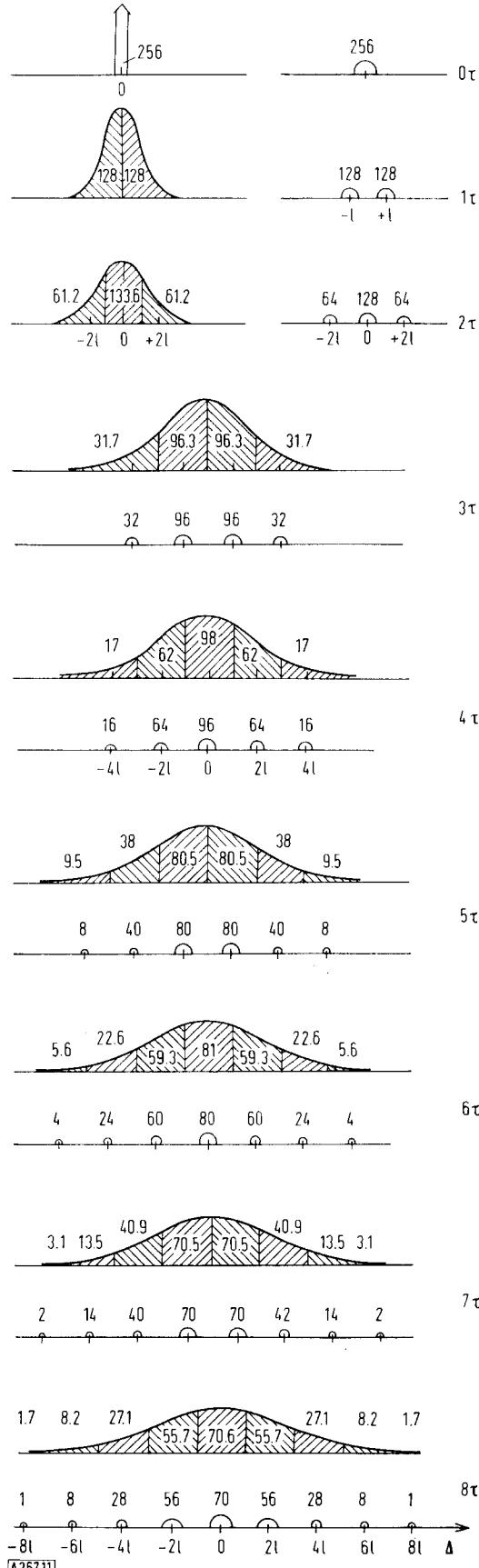


Abb. 11. Verteilung von 256 Teilchen, die sich für  $t = 0$  sämtlich bei  $x = 0$  befanden, nach den Zeiten  $\tau$ ,  $2\tau$ , ..., bis  $8\tau$ . Jeweils links oder oben nach Gl. (2); rechts oder unten im molekularen Modell (vgl. Abb. 10).

## 2. Mit mehreren diskontinuierlichen Quellen

Nach dem Vorangehenden haben wir eine gewisse Vorstellung von der Eindringtiefe  $\Delta$  diffundierender Teilchen, mit dem mittleren Quadrat  $\overline{\Delta^2} = 2 D t$ . Wir fragen jetzt aber weiter: Normalerweise haben wir nicht eine diskontinuierliche Quelle bei  $x = 0$ , sondern eine bestimmte Konzentrationsverteilung über eine endliche Strecke  $x$ . Was das Ergebnis sein wird, sehen wir wieder leicht ein. In Abbildung 12 zeigen wir eine Anfangsverteilung, entsprechend vier „momentanen Quellen“, je von der Stärke  $2 s$  bei  $x = \pm h/4$  und  $x = \pm 3h/4$ . Wir sehen dies als eine gewisse Annäherung für eine kontinuierliche, homogene Konzentrationsverteilung  $c_0$  zwischen  $x = -h$  und  $x = +h$  an, die man natürlich noch besser approximieren könnte, wenn wir die doppelte Zahl der Quellen von jeweils der halben Ergiebigkeit und nur im halben Abstand voneinander annähmen, usw.

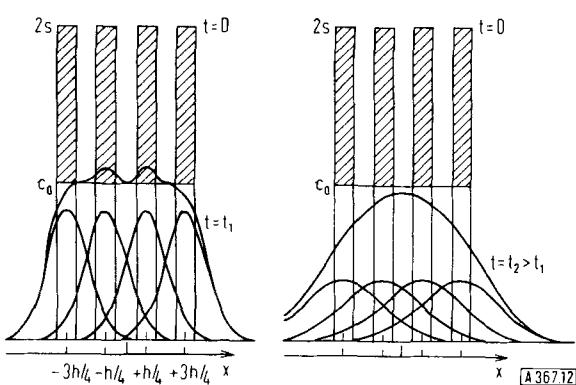


Abb. 12. Approximation einer kontinuierlichen Verteilung durch Überlagerung diskontinuierlicher Verteilungen. Verteilung von vier Quellen bei  $-3h/4, -h/4, +h/4, +3h/4$  zur Zeit  $t = 0$  (oben) sowie für zwei Zeiten  $t_2 > t_1 > 0$  (unten).

Wir behaupten: die Konzentrations(Partikel)-Verteilung erhält man einfach als Überlagerung der Verteilungen, die sich jeweils für die einzelnen Quellen ergeben. Mathematisch ist dies eine einfache Folgerung aus der Linearität der Differentialgleichung (1). Im Partikelbild folgt dies ohne weiteres, da wir ja die Teilchen als unabhängig voneinander betrachten. Im oberen Teil der Abbildung 12 ist die Konzentrations(Teilchen)-Verteilung für  $t = 0$  angedeutet, darunter sind für zwei Zeiten  $t = t_1 > 0$  und  $t_2 > t_1$  jeweils die Verteilungskurven für die Diffusion von den einzelnen Quellen aus sowie die durch Überlagerung gewonnene Resultierende eingezeichnet.

Für die in der Grenze folgende kontinuierliche Konzentrationsverteilung  $c = c_0$  für  $-h < x < +h$  und  $c = 0$  für  $|x| \geq h$  und  $t = 0$  ergibt sich der Ausdruck

$$(3) \quad c = c_0 \left[ \operatorname{erf} \frac{(h+x)}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{(h-x)}{2\sqrt{Dt}} \right],$$

wobei das Symbol  $\operatorname{erf}(\xi)$  das Gauss'sche Fehlerintegral (= Fehlerfunktion = error function) bezeichnet [\*]:

[\*] Diese Funktion (4) ist vielfach tabelliert und deshalb auch für den mathematisch Ungeübten sehr leicht zu benutzen.

$$(4) \quad \operatorname{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\eta^2} d\eta.$$

Beispiele für Lösungen nach Gl. (3) sind in Abbildung 13 enthalten.

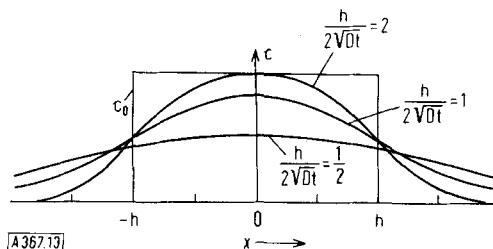


Abb. 13. Konzentrationsverteilungen nach Gl. (3); Rechteckverteilung für  $t = 0$  (steigendes Argument  $h/2\sqrt{Dt}$  entspricht zunehmender Zeit).

## IV. Spezielle Fälle der Diffusion

### 1. Diffusion mit resultierendem gerichtetem Fluß

Bisher haben wir nur solche Beispiele betrachtet, die bezüglich  $x = 0$  vollständig symmetrisch waren, d. h. alle gefundenen Verteilungen sind gerade Funktionen von  $x$ , und es gibt keine resultierende mittlere Verschiebung eines Teilchens. Die mittlere Verschiebung ist, im Gegensatz zum mittleren Quadrat der Verschiebung, gleich Null, weil ja positive und negative Verschiebungen gleich wahrscheinlich sind. Normalerweise haben wir es aber mit einer Diffusion in einer bevorzugten Richtung zu tun.

Wir fragen: Wie kann dieser gerichtete Fluß resultieren, wenn Vorwärts- und Rückwärtsbewegung eines Teilchens gleich wahrscheinlich sind?

Wir bemerken zunächst, daß alle unsere Verteilungen, die wir entweder aus dem molekularen Bild oder aus der Diffusionsgleichung erhalten haben, symmetrisch sind bezüglich  $x = 0$ . Wenn wir unser System bei  $t = 0$  zer schnitten, so daß die Hälfte der Teilchen zur Linken, die andere Hälfte zur Rechten von  $x = 0$  liegt, dann bleibt alles wie früher. Folglich muß auch die Verteilung für  $x > 0$  erhalten bleiben, wenn für  $t = 0$  die Hälfte der ursprünglichen Konzentration gegeben wird, und zugleich bei  $x = 0$  eine undurchdringliche Wand eingeführt wird.

Wir versuchen, uns die Wirkung einer Wand am Modell der ungeordneten Bewegung klar zu machen. In Abbildung 14 ist eine spezielle, vollständig rechts von  $x = 0$  verlaufende Bahn für ein Teilchen (volle Kreise) eingezeichnet, das für  $t = 0$  bei  $x = 0$  lag. Statt der letzten beiden Schritte rechts von  $x = 0$  hätten wir ebenso gut die symmetrisch gelegenen Schritte links von  $x = 0$  haben können (offene Kreise). Infolge der Anwesenheit der Wand bei  $x = 0$  müssen wir annehmen, daß diese Bahn bei  $x = 0$  „reflektiert“ wird, und in die der offenen Kreise rechts von  $x = 0$  übergeht. Wir haben aber geschlossen, daß die Einführung der Wand überhaupt nichts ändert. Wie ist das zu verstehen? Offenbar fol

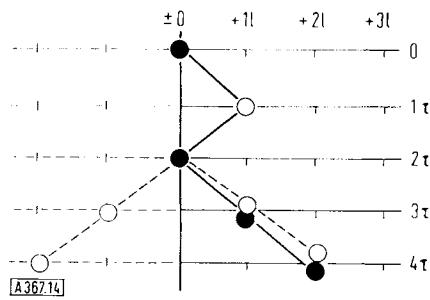


Abb. 14. Ungeordnete Bewegung eines Teilchens nahe  $x = 0$  ohne sowie mit Trennwand.

gendermaßen: Im ursprünglichen Bild, ohne Wand, gab es eine andere Bahn, spiegelbildlich zu der der vollen Kreise. Diese Bahn ist bis  $t = 2\tau$  links von  $x = 0$  gelegen, und entspricht dann in ihrem letzten Teil der gestrichelten Linie bei  $x > 0$ . Durchschneiden wir nun die Verteilung bei  $x = 0$ , so ändert sich tatsächlich nichts, weil die neue reflektierte Bahn identisch ist mit einer anderen Bahn, die anfangs vorhanden war, deren erste Hälfte aber weggeschnitten worden ist, und umgekehrt.

Mit der Differentialgleichung (1) hätten wir das Gleiche sehen können. Die Gleichung (1) ist eine Folge der Gleichung (5) für den Diffusionsfluß in der  $+x$ -Richtung, auf die wir später noch zurückkommen.

$$(5) \quad J = -D \frac{dc}{dx},$$

Gl. (5) ist folgendermaßen zu verstehen: Der Diffusionsfluß  $J$ , nämlich die je Querschnittseinheit (senkrecht zur  $x$ -Richtung) in der Zeiteinheit in  $+x$ -Richtung durchtretende Substanzmenge, ist proportional dem negativen Konzentrationsgradienten,  $-\frac{dc}{dx}$ ; den Proportionalitätsfaktor nennt man Diffusionskoeffizienten. Es läßt sich zeigen, daß der so definierte Diffusionskoeffizient mit dem früher definierten (S. 476) identisch ist. Die Konzentration ist gegeben als Substanzmenge je Volumeneinheit. Die für die Substanzmenge gewählte Einheit ist irrelevant, muß natürlich aber in  $J$  und in  $c$  gleich gewählt werden. Daß Diffusion normalerweise zu einem Konzentrationsausgleich führt, ist durch die Tatsache ausgedrückt, daß  $J$  proportional zu  $-\frac{dc}{dx}$  gesetzt ist, der Diffusionsfluß also Materie von Stellen höherer Konzentration nach solchen niedrigerer Konzentration führt.

Nachdem wir qualitativ den Sinn von Gl. (5) verstanden haben, können wir nun einsehen, wie die „Randbedingung“ bei  $x = 0$  für eine undurchdringliche Wand formuliert werden muß. Undurchlässige Wand bedeutet ein Verschwinden des Diffusionsflusses, und, da der Diffusionskoeffizient  $D$  nicht verschwindet, so kann dies nur für  $\frac{dc}{dx} = 0$  der Fall sein, an der Stelle  $x = 0$ . Das ergibt sich aber automatisch, wenn wir die ursprüngliche Verteilung bei  $x = 0$  durchschneiden. Bei  $x = 0$  verläuft infolge der Symmetrie die Tangente an die Konzentrationskurve horizontal.

Im Bild der ungeordneten Bewegung verstehen wir den einseitigen Fluß folgendermaßen: Wir beginnen mit einer Verteilung wie in Abbildung 13, nämlich  $c = c_0 = \text{const.}$  für  $-h < x < +h$ , und stellen uns diese

Verteilung bei  $x = 0$  durchschnitten vor. Für  $t = 0$  und  $x < h$  werden sich die vorhandenen Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit in der  $+x$ - oder  $-x$ -Richtung bewegen; dabei werden manche die Grenze bei  $x = h$  überschreiten und zu einer Strömung in der positiven  $x$ -Richtung Anlaß geben. Da für  $t = 0$  bei  $x > h$  keine Teilchen vorhanden sind, kann zunächst kein Fluß in umgekehrter Richtung auftreten. Für  $t > 0$  gibt es Teilchen bei  $x > h$ , ihre Konzentration ist aber kleiner als bei  $x < h$ , und es wird ein Fluß in der  $+x$ -Richtung resultieren. Mit wachsender Zeit werden die Konzentrationsunterschiede,  $\frac{dc}{dx}$  und der Fluß zurückgehen. Natürlich ist nicht zu vergessen, daß an der Grenzfläche bei  $x = 0$  alle eventuell nach links fliegenden Teilchen reflektiert werden, und infolgedessen in der Nähe von  $x = 0$  höchstens ein Fluß in  $+x$ -Richtung auftreten kann. Also führt das Bild der ungeordneten Bewegung zu einem vollständigen, qualitativen Verständnis der Diffusionsvorgänge.

Nun müssen wir uns noch mit der Frage nach dem stationären Fluß befassen.

Zur Diskussion des Teilchenflusses betrachten wir Abbildung 15. Die Teilchen bei  $x = 0$  können sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in der Zeit  $\tau$  um  $+1$  oder  $-1$

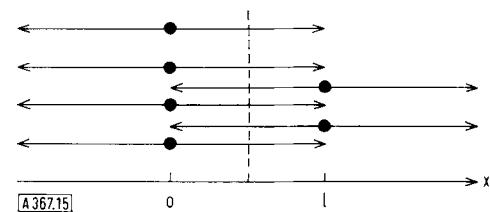


Abb. 15. Diffusionsfluß im molekularen Bild mit einem Überschuß der durch die Ebene bei  $x = l/2$  nach rechts tretenden Teilchen.

bewegen. Wenn ihre Zahl („Konzentration“)  $n_0$  ist, dann erwarten wir einen Fluß  $J_+$  in der  $+x$ -Richtung (Zahl der sich bewegenden Teilchen und Geschwindigkeit):

$$(6) \quad J_+ = n_0 l/2\tau,$$

wobei  $l/\tau$  die mittlere Geschwindigkeit in der  $+x$ -Richtung ist. Entsprechend werden  $n_1$  Teilchen, die sich bei  $x = l$  befinden, einen Strom nach links verursachen

$$(7) \quad J_- = -n_1 l/2\tau,$$

und beide zusammen geben den resultierenden Fluß in  $+x$ -Richtung durch die Flächeneinheit bei  $x = +l/2$ :

$$(8) \quad J = J_+ + J_- = -(n_1 - n_0)l/2\tau = -\frac{(n_1 - n_0)}{1} \frac{l^2}{2\tau}.$$

Wenn wir mit  $n_1 - n_0 = \Delta c$  die Konzentrationsdifferenz der Partikeln über den Abstand  $\Delta x = l$  bezeichnen, so folgt

$$(9) \quad J = -(\Delta c / \Delta x) D,$$

mit der Definition für  $D$  von S. 476. In der Grenze wird dies

$$(10) \quad J = -\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta x} D = -D \frac{dc}{dx},$$

die früher schon benutzte Gleichung für den Diffusionsfluß (1. Ficksches Gesetz).

Für den Diffusionsfluß rechnen wir folgendes hypothetische Beispiel:

Gegeben sei eine  $1/100$  mm dicke Membran, etwa mit den Eigenschaften des Wassers. Wir wollen wissen, wie schnell Sauerstoff durch diese Wand diffundiert, wenn er auf der einen Seite (I) mit einem Partialdruck  $p_I = 1/5$  atm, auf der anderen Seite (II) mit  $p_{II} = 1/10$  atm vorhanden ist. Im stationären Zustand dürfen wir  $\frac{dc}{dx} = \Delta c / \Delta x$  setzen, wobei  $\Delta x$  die Dicke der Membran ist;  $\Delta c$  sei die im Gleichgewicht vorhandene Konzentrationsdifferenz  $c_{II} - c_I$ . Mit dem Löslichkeitskoeffizienten  $\alpha$  wird

$$c_I = \alpha \cdot p_I; \quad c_{II} = \alpha \cdot p_{II},$$

also schließlich

$$J = -D \frac{dc}{dx} = -D \alpha \frac{(p_{II} - p_I)}{\Delta x}.$$

Mit

$$\alpha \approx 0,03 \text{ cm}^3 (\text{NTP}) \cdot \text{cm}^{-3} \text{ atm}^{-1}; \quad D \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

folgt

$$J = -2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,03 \left( \frac{1}{10} - \frac{1}{5} \right) \cdot 10^3 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1},$$

d. h. der Sauerstoff würde, auf den Partialdruck in Luft bezogen, mit einer Geschwindigkeit von

$$v = 5 \cdot 0,06 \cdot 10^{-3} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

durch die Membran strömen. Beziehen wir das auf eine Fläche, vergleichbar der Lunge eines Erwachsenen (ca.  $100 \text{ m}^2$ ), so entspräche das einem je Sekunde aufgenommenen Luftvolumen von ca.  $10^6 \cdot 0,3 \cdot 10^{-3} = 280 \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ . Das bedeutet also, daß man einen Sauerstoffdurchtritt der beobachteten Größenordnung wohl verstehen kann.

Oben war für  $\alpha$  der Löslichkeitskoeffizient in  $\text{cm}^3$  Gas unter Normalbedingungen, gelöst je  $\text{cm}^3$  Lösungsmittel bei Normaldruck, gewählt worden. Das war für das Beispiel besonders bequem. Stattdessen kann man den Löslichkeitskoeffizienten auch in beliebigen anderen Maßeinheiten ausdrücken. Bei Problemen des Gasdurchgangs durch Membranen (Permeation) tritt allgemein, sofern das Gas beim Lösen nicht dissoziert oder assoziiert, das Produkt  $D \cdot \alpha$  auf, das man in einen Permeationskoeffizienten  $P$  zusammenziehen kann.

## 2. Experimentelle Beispiele

Um einige quantitative Informationen über Diffusionsfluß und Konzentrationsausgleich zu geben, stellen wir in den Tabellen 2a bis 2d Zahlenwerte für Diffusionskoeffizienten unter stark variierten Bedingungen zusammen. Gase bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck haben Diffusionskoeffizienten zwischen etwa 0,1

Tabelle 2d. Diffusionskoeffizienten [ $10^7 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ] einiger Hochpolymerer bei  $20^\circ\text{C}$ .

Edestin/ Wasser	Tabakmosaik- Virus/Wasser	säurebehandelte Stärke/Wasser	Cellulose- acetat/Aceton
3,2	0,5	11,5	5,4

und  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ , Lösungen und Flüssigkeiten mäßig hoher Molmasse zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ . Festkörper haben unter günstigen Bedingungen Diffusionskoeffizienten der gleichen Größenordnung wie flüssige Lösungen (z. B. die Kationen in den  $\alpha$ -Phasen von  $\text{AgJ}$ ,  $\text{CuJ}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  usw.). Der Diffusionskoeffizient in festem Silberbromid liegt bei Zimmertemperatur nicht unter  $\approx 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ . Dieser verhältnismäßig kleine Wert besagt, daß in einem Silberbromid-Korn bei Zimmertemperatur ein Silber-Ion trotzdem nicht länger als etwa 1 sec auf seinem Platz bleibt (ein fehlgeordnetes Ion im Zwischengitterraum noch viel kürzer).

Die für eine Orientierung interessanten Größen sind:

a) Die Zeit für eine gewisse mittlere Verschiebung (näherungsweise gleich der Wurzel aus dem mittleren Verschiebungskoeffizienten), die vergleichbar ist mit der für einen Konzentrationsausgleich über die gleiche Entfernung erforderlichen Zeit.

b) Die Größe des Diffusionsflusses im quasistationären oder stationären Zustand, z. B. die Transportgeschwindigkeit durch eine künstliche Membran oder eine Zellwand.

Wir wollen nun das bereits erwähnte Beispiel des festen Silberbromids betrachten, an dem ein Konzentrationsausgleich über die Länge eines Gitterabstands in wenigen Sekunden erfolgt. Das ist für die meisten ein reichlich unerwartetes Resultat und besagt, daß in festem  $\text{AgBr}$  bei Zimmertemperatur ein Konzentrationsausgleich über einen Gitterabstand etwa die gleiche Zeit erfordert, wie bei einem Gas für einen Abstand von 1 cm. Dafür erfolgt eine Durchdringung zweier Gase auf 0,1 mm bereits in weniger als einer Millisekunde.

Der Diffusionskoeffizient von Rohrzucker in Wasser bei Zimmertemperatur beträgt etwa  $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ . In Tabelle 3 sind für die Diffusion des Rohrzuckers in Wasser einige orientierende Werte angegeben. Ein Konzentrationsausgleich über 1 cm erfordert also einen Tag, über  $1 \mu$  eine Millisekunde.

Tabelle 2a. Diffusionskoeffizienten [ $10^5 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ] in Wasser bei  $18^\circ\text{C}$ .

NaCl	KCl	Methanol	Glycerin	Phenol	Harnstoff	Glucose	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$
1,35	1,7	1,1	0,8	0,8	1,1	0,6	3,6	2,0	1,6	1,5

Tabelle 2b. Diffusionskoeffizienten [ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ] von Gasen unter Normalbedingungen.

$\text{p-H}_2/\text{o-H}_2$	$\text{H}_2/\text{O}_2$	$\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{O}_2/\text{CO}_2$
1,29	0,70	0,18	0,14

Tabelle 2c. Diffusionskoeffizienten [ $10^5 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ] von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln bei  $20^\circ\text{C}$ .

n-Heptan	$\text{CS}_2$	$\text{CCl}_4$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$
2,4	2,7	1,2	1,6	0,5

Tabelle 3. Diffusionszeiten  $t$  von Rohrzucker in Wasser verschiedener Schichtdicken  $x$  bei Zimmertemperatur.

$x [\text{cm}]$	1	0,1	0,01	0,001	0,0001
$t [\text{sec}]$	$10^5$	$10^3$	10	$10^{-1}$	$10^{-3}$

Die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid in Wasser unterscheiden sich wenig und liegen etwa viermal so hoch wie der des Rohrzuckers. Die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner Mole-

küle in Muskel- und anderem Gewebe ist zwar kleiner als in Wasser aber noch von der gleichen Größenordnung.

### 3. Dreidimensionale Diffusion

Wir erwähnen hier nur, daß im dreidimensionalen Fall Gl. (10) zu ersetzen ist durch Gl. (11),

$$(11) \quad J = -D \operatorname{grad} c,$$

was, für kartesische Koordinaten spezialisiert, für die drei Komponenten des Flußvektors ergäbe:

$$J_x^1 = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$(12) \quad J_y^1 = -D \frac{\partial c}{\partial y}$$

$$J_z^1 = -D \frac{\partial c}{\partial z}$$

Für nicht isotrope Systeme würde der Diffusionskoeffizient richtungsabhängig werden

$$(13) \quad J = -D \operatorname{grad} c,$$

wobei  $D$  der Diffusionstensor ist. Explizit gilt für den Spezialfall, daß die Hauptachsen des Tensors mit den Koordinatenachsen zusammenfallen:

$$J_x^1 = -D_x \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$(14) \quad J_y^1 = -D_y \frac{\partial c}{\partial y}$$

$$J_z^1 = -D_z \frac{\partial c}{\partial z},$$

mit drei Hauptdiffusionskoeffizienten, von denen auch zwei gleich werden können (z. B. in Kristallen hexagonaler Symmetrie; bei kubischer Symmetrie werden natürlich alle Koeffizienten gleich). Beispiele mit stark richtungsabhängigen Diffusionskoeffizienten sind die hexagonalen Kristalle von Zink oder Wismut. Daß in jedem Glied der Gleichungen (14) nur ein Diffusionskoeffizient auftritt, ist nicht selbstverständlich, sondern eine Folge der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen (vgl. [2, 4, 5]); diese können hier aber nicht diskutiert werden. Im allgemeinen werden die Diffusionskoeffizienten, außer von der Temperatur, auch von der Konzentration abhängen. Diese Abhängigkeit soll hier aber nicht diskutiert werden.

### 4. Diffusion in Mehrkomponenten-Gemischen

Weniger einfach als die Diffusion in anisotropen Kristallen ist die eindimensionale Diffusion in einem Vielkomponenten-Gemisch. Für drei Komponenten (1, 2, 3) können wir die phänomenologischen Gleichungen schreiben:

$$J_1 = -D_{11} \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial c_2}{\partial x} - D_{13} \frac{\partial c_3}{\partial x}$$

$$(15) \quad J_2 = -D_{21} \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial c_2}{\partial x} - D_{23} \frac{\partial c_3}{\partial x}$$

$$J_3 = -D_{31} \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_{32} \frac{\partial c_2}{\partial x} - D_{33} \frac{\partial c_3}{\partial x}.$$

[4] I. Prigogine: Etude de Thermodynamique des Phénomènes irréversibles. Dunod, Paris und Desoer, Liège 1947; Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. Springfield, Ill. 1955.

[5] S. R. de Groot: Thermodynamics of Irreversible Processes. North Holland Publishing Comp., Amsterdam 1951; dtsh. Übersetzung H. Staude, Bibliographisches Institut, Mannheim 1960.

In den Gleichungen (15) erscheinen, im Gegensatz zu Gl. (14), Kopplungskoeffizienten  $D_{ik}$  ( $i \neq k$ ) außerhalb der Hauptdiagonale, obwohl sich zeigen läßt, daß die Zahl der unabhängigen Koeffizienten kleiner als 9 ist. Wenn wir beachten, daß die Konzentrationen in einem ternären System nicht unabhängig sind [\*], und infolgedessen auch nicht die Flüsse, und die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen [\*\*] benutzen, so kann man zeigen, daß von den neun Koeffizienten in den Gleichungen (15) nur drei ( $= 3 \cdot 2 / 2$ ) unabhängig sind – allgemein in einem  $n$ -Komponenten-System  $n(n-1)/2$ . Die Gleichungen (15) haben noch nicht die allgemeinste Form.

Wir betrachten nur ein spezielles Beispiel, die Diffusion in einem ternären Gasgemisch, wie es von Hellund [1] diskutiert wurde. Ein in der Mitte durch einen Schieber unterteiltes vertikales Rohr wurde wie folgt gefüllt: Im unteren Teil befanden sich bei 0 °C Methan und Kohlendioxyd von je 570 Torr, also bei einem Gesamtdruck von 1140 Torr. In der oberen Hälfte war das Methan durch Wasserstoff ersetzt; der CO<sub>2</sub>-Druck war der gleiche wie in der unteren Hälfte, so daß also kein CO<sub>2</sub>-Konzentrationsgefälle bestand. Nach dem Öffnen des Schiebers, stieg in der oberen Hälfte der Partialdruck des CO<sub>2</sub> bis um 68,2 Torr an, während er entsprechend in der unteren Hälfte fiel. Das bedeutet, daß infolge des Konzentrationsgradienten von H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> und der wechselseitigen Diffusion eine induzierte Diffusion des CO<sub>2</sub> stattfand, bei anfangs verschwindend kleinem Konzentrationsgradienten. Dieser Effekt, gelegentlich osmotische Diffusion genannt, ist formal in dem Gleichungssystem (15) enthalten, als Folge der Kopplungsglieder außerhalb der Diagonale.

Im folgenden versuchen wir, die osmotische Diffusion von einem nicht nur formalen Gesichtspunkt aus einzusehen. Wenn im obigen Beispiel Methan und Wasserstoff ineinander zu diffundieren beginnen, so würde jede Komponente frei strömen, wenn sie nicht durch die Gegenwart der anderen behindert wäre. Hierbei verursacht auch das Kohlendioxyd für die beiden anderen Komponenten einen Widerstand, unabhängig davon, ob ein CO<sub>2</sub>-Konzentrationsgradient vorhanden ist oder nicht. Folglich werden Reibungskräfte zwischen jedem Paar der Komponenten auftreten, wenn diese relativ gegeneinander in Bewegung sind. Gemäß dem Prinzip „actio gleich reactio“ müssen die Kräfte auf die Komponenten  $i$  und  $k$  (je auf ein Volumenelement oder die Volumeneinheit bezogen) von gleichem Betrag und umgekehrtem Vorzeichen sein

$$\tilde{\sigma}_{ik} = -\tilde{\sigma}_{ki}$$

Diese Kraft muß natürlich das Kohlendioxyd in Bewegung setzen, auch ohne Konzentrationsgradient, mit Ausnahme des entarteten Falles, in dem die Reibungskräfte zwischen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> sowie CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> gleich, aber von umgekehrtem Vorzeichen sind.

Wir sehen also, daß es in einem ternären System selbst für ideale Gase beträchtliche Kopplungskräfte geben kann. Die vorangehende Überlegung ist im wesentlichen äquivalent mit Lamms formaler Behandlung der Diffusion in Vielkom-

[\*] Entsprechend haben wir in einem binären System nur einen Koeffizienten der wechselseitigen Diffusion.

[\*\*] Diese haben nicht die einfache Form  $\tilde{\sigma}_{ik} = D_{ki}$ .

ponenten-Systemen [6]; wir folgen hier einer Darstellung von Ljunggren [7].

Wenn die Gesamtkraft auf ein Einzelteilchen  $i$  im Mittel  $\tilde{\gamma}_i$  ist ( $i = 1, 2, 3$ ), und ferner  $N_i$  die Zahl der Teilchen  $i$  je Volumeneinheit bedeutet, so schreiben wir

$$(16) \quad N_i \tilde{\gamma}_i = - \sum_j \Phi_{ij} (\bar{v}_i - \bar{v}_j), \quad i \neq j.$$

Es ist sinnvoll, die Reibungskraft zwischen Teilchen  $i$  und  $j$  proportional deren Relativgeschwindigkeit zu setzen, wobei  $\Phi_{ij}$  ein Proportionalitätsfaktor [\*] ist. Die Vorzeichenwahl in (16) ist vernünftig, weil die Reibung die Relativgeschwindigkeit vermindern wird.  $v_i$  und  $v_j$  sind die mittleren Geschwindigkeiten [\*\*] der diffundierenden Teilchen (das Bezugssystem ist irrelevant). Natürlich muß auch  $\Phi_{ij} = \Phi_{ji}$  sein. Wenn keine äußeren Kräfte wirken und sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet [\*\*\*], dann muß es auch im mechanischen Gleichgewicht sein, also [\*\*\*\*]

$$\sum_i N_i \tilde{\gamma}_i = 0.$$

Wir schreiben jetzt das Gleichungssystem (16) explizit:

$$(16') \quad \begin{aligned} N_1 \tilde{\gamma}_1 &= * & -\Phi_{12}(\bar{v}_1 - \bar{v}_2) & -\Phi_{13}(\bar{v}_1 - \bar{v}_3) \\ N_2 \tilde{\gamma}_2 &= -\Phi_{21}(\bar{v}_2 - \bar{v}_1) & * & -\Phi_{23}(\bar{v}_2 - \bar{v}_3) \\ N_3 \tilde{\gamma}_3 &= -\Phi_{31}(\bar{v}_3 - \bar{v}_1) & -\Phi_{32}(\bar{v}_3 - \bar{v}_2) & * \end{aligned}$$

mit

$$\Phi_{12} = \Phi_{21}; \quad \Phi_{13} = \Phi_{31}; \quad \Phi_{23} = \Phi_{32}.$$

Offenbar verschwindet die Summe der Kräfte,  $\sum_i N_i \tilde{\gamma}_i = 0$ , wie es sein muß. Wenn wir nun annehmen, daß Komponente 3 das zu Beginn in Ruhe befindliche Kohlendioxid ist, also  $\bar{v}_3 \equiv 0$ , dann reduziert sich das obige Gleichungssystem (16') auf

$$(16'') \quad \begin{aligned} N_1 \tilde{\gamma}_1 &= * & -\Phi_{12}(\bar{v}_1 - \bar{v}_2) & -\Phi_{13}\bar{v}_1 \\ N_2 \tilde{\gamma}_2 &= -\Phi_{23}(\bar{v}_2 - \bar{v}_1) & * & -\Phi_{23}\bar{v}_2 \\ N_3 \tilde{\gamma}_3 &= +\Phi_{31}\bar{v}_1 & +\Phi_{32}\bar{v}_2 & * \end{aligned}$$

Infolgedessen ist

$$\tilde{\gamma}_3 \neq 0,$$

da zwar für ruhendes Kohlendioxid (Komponente 3)

$$v_1 = -v_2$$

gilt, aber, außer unter singulären Bedingungen,

$$\Phi_{31} \neq \Phi_{32}$$

ist.

[6] O. Lamm, J. physic. Colloid Chem. 51, 1063 (1947).

[7] S. Ljunggren in J. W. Williams: Ultracentrifugal Analysis in Theory and Experiment. Academic Press, New York 1963, S. 29ff.

[\*]  $\Phi_{ij}$  spielt also die Rolle eines Reibungskoeffizienten zwischen Partikeln  $i$  und  $j$ . Naturgemäß müßte  $\Phi_{ii} = 0$  sein, deshalb die Kennzeichnung der Summe als nur über  $j \neq i$  zu erstrecken:  $\Sigma'$ .

[\*\*] Diese Geschwindigkeit ist naturgemäß sehr klein, verglichen mit der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat  $\sqrt{\bar{v}^2}$ , nämlich z. B. von der Größenordnung  $1 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ , wenn jene  $\geq 10^4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  ist.

[\*\*\*] Das setzen wir immer voraus, obwohl Diffusion zum Auftreten geringfügiger Temperaturdifferenzen führt, infolge des so genannten Diffusions-Thermoeffekts, des Umkehreffekts zur Thermodiffusion.

[\*\*\*\*] Wir könnten hier fortfahren und setzen  $\Phi_{ij} = -R_{ij}N_iN_j$  und zeigen, daß die neuen Reibungskoeffizienten in das übliche Schema der Thermodynamik irreversibler Prozesse passen (vgl. dazu [7]).

## 5. Diffusion „bergauf“

Wie bereits erwähnt, gibt es mehr Beispiele dafür, daß die Diffusion einer Komponente nicht einfach dem Konzentrationsgradienten proportional ist, und auch nicht zu einem Konzentrationsausgleich führt. Dazu betrachten wir die untere Hälfte der Abbildung 16.

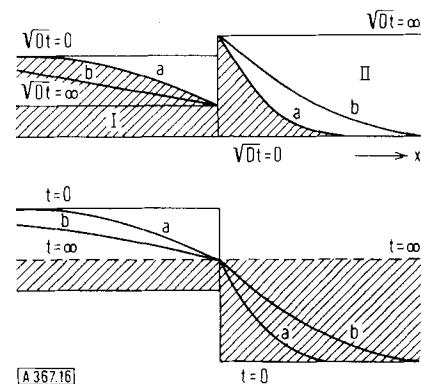


Abb. 16. Schema einer Diffusion „bergauf“. Oben: Konzentrationsverlauf bei von 1 verschiedenem Verteilungskoeffizienten (vgl. dazu [2]). Unten: Modell zweier verschieden tiefer Tröge, aber gleichen Füllungsniveaus.

Kurven a:  $t = t_1 > 0$ .

Kurven b:  $t = t_2 > t_1$ .

Links nehmen wir einen flachen Trog an, rechts einen tiefen, von dem ersten durch eine poröse Wand getrennt. Wenn wir den linken Trog mit Wasser füllen, dann wird dieses langsam durch die Trennwand hindurchsickern und die rechte Seite bis zur Höhe der linken auffüllen. Vergleichen wir das Wasservolumen je Einheit der Grundfläche, so ist dieses rechts bedeutend gestiegen, aber in Übereinstimmung mit einfachen Naturgesetzen. Zum Vergleich: Wenn etwa eine Substanz aus einer Phase I in eine Phase II diffundiert (Abb. 16, oben), z. B. Jod aus Wasser in Tetrachlorkohlenstoff, so wird im Gleichgewicht das „Jod-Niveau“ in beiden Phasen nicht auf gleiche Konzentrationen, sondern auf gleiche absolute Aktivitäten (oder gleiche chemische Potentiale) aufgefüllt.

Wenn eine einzelne Phase nicht homogen ist, dann bestimmt nicht der Konzentrationsabfall die treibende Kraft für die Diffusion, sondern der Abfall des chemischen Potentials [\*].

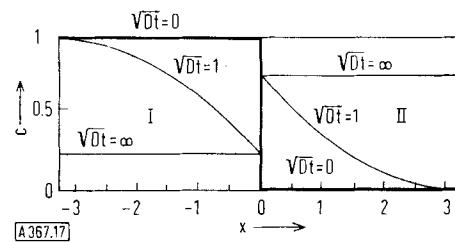


Abb. 17. Diffusion in einem in der  $x$ -Richtung unendlich ausgedehnten System. Anfangsverteilung der Konzentration (starke Linie):  $c = 1$  für  $x \leq 0$ ;  $c = 0$  für  $x > 0$ .

Es liegen zwei Phasen I ( $x < 0$ ) und II ( $x > 0$ ) vor, für die  $D_1 = D_{II}$  und der Verteilungskoeffizient  $\kappa = c_{II}/c_I = 3$  ist.

[\*] Von dieser Überlegung aus kommt man zu der seit langem bekannten rationellen Beschreibung der Diffusion in nicht-idealen Gemischen (vgl. dazu [2, 4, 5]). Es ist nicht sinnvoll, in der allgemeinen Diffusionsgleichung einfach die Konzentration durch die Aktivität zu ersetzen.

Die Diffusion in zweiphasigen Systemen mit verschiedenen Gleichgewichtskonzentrationen (d. h. Verteilungskoeffizient  $\neq 1$ ) und verschiedenen Diffusionskoeffizienten wurden zuerst 1937 vom Verfasser behandelt (vgl. [2]). In einer Diffusionsprobe kann es für  $t = 0$  und für  $t = t_1 > 0$  Konzentrationsverteilungen geben, wie in den Abbildungen 16 und 17 gezeigt ist.

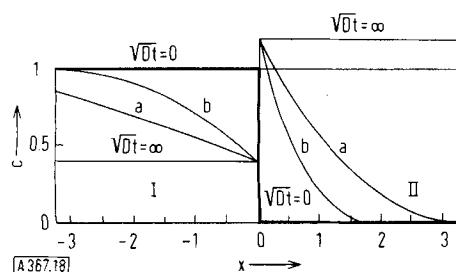


Abb. 18. Diffusion in einem in  $x$ -Richtung unendlich ausgedehnten System (vgl. Abb. 17).  $D_I = 4 D_{II}$ ;  $\alpha = c_{II}/c_I = 3$ .

Kurven a:  $\sqrt{D_I}t = 2$ ;  $\sqrt{D_{II}}t = 1$ .

Kurven b:  $\sqrt{D_I}t = 1$ ;  $\sqrt{D_{II}}t = 0,5$ .

Darken [8] fand dies bei der Diffusion von Kohlenstoff in verschiedenen legierten Stählen (z. B. mit niedrigen sowie hohen Gehalten an Si oder Mn). In einem Dreiecksdiagramm für das System Fe–Si–C (Abb. 19) beobachtet man folgenden Verlauf der Konzentrationen mit der Zeit: Wenn die ursprünglichen Proben A

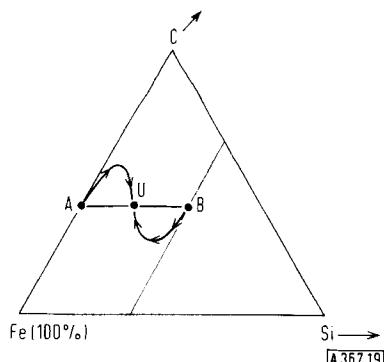


Abb. 19. Diffusion im Dreikomponenten-System Fe–Si–C (Stahl). A und B sind Ausgangsproben; C ist der Endzustand. Die Kurve mit Pfeilen gibt den zeitlichen Konzentrationsverlauf an.

[8] L. S. Darken, Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ., Metals Technology 15, 2311 (1948).

und B gleichen Kohlenstoff-Gehalt aber verschiedenen Silicium-Gehalt haben, dann kann von A und B aus eine Verschiebung des Kohlenstoff-Gehaltes in verschiedenen Richtungen erfolgen, die zu vorher nicht vorhandenen Konzentrationsunterschieden führt. Erst nach längerer Zeit kommt es wieder zu einer Homogenisierung des Kohlenstoffs, wenn nämlich auch das viel weniger bewegliche Silicium durch Diffusion homogenisiert wird. Für eine bestimmte Stelle im Material beobachtet man hier ein Steigen (Fallen) und danach ein Fallen (Steigen) der Kohlenstoffkonzentration mit der Zeit, analog zu den Änderungen der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in dem oben erwähnten Beispiel der Gasdiffusion. In dem früheren Beispiel war bei nahezu idealem Verhalten des Gemisches allerdings ein gaskinetischer Effekt verantwortlich, während im Eisen–Silicium–Kohlenstoff–System die Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten verantwortlich sind.

Historisch gesehen, gehört die Diffusion von Eisen in Kohlenstoff zu den ältesten und wichtigsten Diffusionsprozessen. Schon die Wieland-Sage soll Informationen über die Zementation des Eisens enthalten, d. h. über die Karburierung durch Kohlenstoff-Diffusion und Oberflächenhärtung. Diese Technik soll schon in der frühen Eisenzeit bekannt gewesen sein, im Zusammenhang mit der Anfertigung von Damaszener-Klingen durch Verschweißen von Eisen und Stahl. Nach Böhme [9] beschreibt Theodorich bereits 520 in einem Brief Damaszener Schwerter.

Bei rund  $1000^\circ\text{C}$  werden in Eisen für Kohlenstoff Diffusionskoeffizienten von  $> 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  gemessen. Das würde pro Tag eine Eindringungstiefe von  $\gtrsim 1 \text{ mm}$  ergeben, eine beträchtliche Tiefe, die sicherlich jedem, der nicht mit Diffusionsprozessen in Festkörpern vertraut ist, unerwartet sein wird, und für das Oberflächenhärteten von Klingen völlig ausreichend wäre.

Übrigens verläuft die Diffusion von Kohlenstoff in Eisen (wie die von Stickstoff und Wasserstoff in vielen anderen Metallen) ohne Fehlordnung des Grundgitters. Die Teilchen sind auf Zwischengitterplätzen eingebaut und wandern unter Überschreiten einer Potentialschwelle zum nächsten äquivalenten Zwischengitterplatz.

Eingegangen am 6. November 1963 [A 367]

[9] Cl. Böhme, Arch. Eisenhüttenw. 34, 227 (1963).