

- [56] W. J. Tuman u. L. Bauer, *J. Org. Chem.* 37, 2983 (1972).
- [57] L. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 1945 (1956).
- [58] L. Bauer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [59] a) K. Y. Tserng u. L. Bauer, *J. Org. Chem.* 38, 3498 (1973); b) Abstracts of 4th Int. Congress of Heterocyclic Chemistry, Salt Lake City, Utah, Juli 1973, S. 59; *J. Heterocycl. Chem.* 11, 163 (1974).
- [60] Einige neuere Anwendungen findet man in den Arbeiten von A. R. Zeiger u. C. B. Anfinsen, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 880 (1973); T. M. Chapman u. D. G. Kleid, *J. Org. Chem.* 38, 250 (1973); W. König, *Chem. Ber.* 106, 193 (1973); R. Geiger u. A. Volk, *ibid.* 106, 199 (1973); W. König u. R. Geiger, *ibid.* 103, 788 (1970); V. A. Shibnev, T. P. Chuweava u. K. T. Poroshin, *Bull. Acad. Sci. USSR (Engl. Übers.)* 1970, 111; K. T. Wang, D. N. Brattesani u. B. Weinstein, *J. Heterocycl. Chem.* 3, 98 (1966).
- [61] R. L. Harned, P. H. Hidy u. E. K. LaBaw, *Antibiot. Chemother. (Washington)* 5, 204 (1955); D. A. Harris, M. L. Ruger, M. A. Reagan, F. J. Wolf, R. L. Peck, H. Wallick u. H. B. Woodruff, *ibid.* 5, 204 (1955); zur Synthese siehe US-Pat. 2929836 (1960); Brit. Pat. 791847 (1958).
- [62] E. A. Kaczka, C. O. Gitterman, E. L. Dulaney u. K. Folkers, *Biochemistry* 1, 340 (1962).
- [63] J. D. Dutcher, *J. Biol. Chem.* 171, 321, 341 (1947).
- [64] J. Hase, K. Kobashi, N. Kawaguchi u. K. Sakamoto, *Chem. Pharm. Bull.* 19, 363 (1971).
- [65] N. Duda, A. Ostaszynski u. T. Urbanski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. 13*, 341 (1965).
- [66] R. T. Coutts, J. W. Hubbard, K. K. Midha u. K. Prasad, *J. Pharm. Sci.* 60, 28 (1971).
- [67] B. J. Ludwig, F. Dürsch, M. Auerback, K. Tomecek u. F. M. Berger, *J. Med. Chem.* 10, 556 (1967).
- [68] D. Dell, D. R. Boreham u. B. K. Martin, *J. Pharm. Sci.* 60, 1368 (1971).
- [69] J. B. Hynes u. L. G. Hark, *J. Med. Chem.* 15, 1194 (1972); 13, 1235 (1970).
- [70] a) C. W. Young, G. S. Schochetman, S. Hodas u. M. E. Balis, *Cancer Res.* 27, 535 (1967); b) B. Stearns, K. A. Losee u. J. Bernstein, *J. Med. Chem.* 6, 201 (1963).
- [71] K. Kumaki, S. Tomioka, K. Kobashi u. J. Hase, *Chem. Pharm. Bull.* 20, 1599 (1972).
- [72] A. Goldstein, L. Aronow u. S. M. Kalman: *Principles of Drug Action*. Harper and Row, New York 1969, S. 691 ff.

## Materietransport in Festkörpern

Von Günther Heinz Frischat<sup>[\*]</sup>

Zwei Aspekte sind beim Materietransport in Festkörpern von besonderer Bedeutung: die phänomenologische Beschreibung des Diffusionsvorganges und die Diskussion des Transportmechanismus. Neben der Selbstdiffusion der einen Festkörper aufbauenden Ionen oder Atome, die sich nur mit radioaktiven oder stabilen Isotopen verfolgen läßt, kennt man die Diffusion von Spurenelementen, die im Prinzip wie die Selbstdiffusion behandelt werden kann, und die chemische Diffusion, bei der sich die chemische Zusammensetzung der Diffusionspartner unterscheidet. Derartige Prozesse werden in immer stärkerem Maße mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde ermittelt. Unabhängig von der Kristallinität und der Bindungsart lassen sich Diffusionsprobleme an Festkörpern nach gradueller Anpassung an die speziellen Gegebenheiten unter einheitlichen Gesichtspunkten diskutieren.

### 1. Einleitung

Diffusionsvorgänge in festen Stoffen geben Auskunft über die Beweglichkeit der den Festkörper aufbauenden oder mit ihm reagierenden Teilchen. Im ersten Fall, der Selbstdiffusion, wird die Eigenbeweglichkeit der Atome oder Ionen bestimmt; Messungen dieses Prozesses ermöglichen Einblicke in die dynamische Struktur der Festkörper. Im zweiten Fall, der chemischen Diffusion, werden echte chemische Reaktionen, Austauschvorgänge usw. zwischen einem Festkörper und einem anderen Festkörper, einer Flüssigkeit oder einem Gas verfolgt. Chemische Diffusion und Selbstdiffusion stehen in eindeutiger Beziehung zueinander.

Nun sind Diffusionsprozesse nicht nur als solche interessant. Es gibt viele Vorgänge, bei denen ein derartiger Materietrans-

port beteiligt oder sogar geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies gilt gleichermaßen für Kristallisierungs-, Oxidations- oder Zunderprozesse, für Korrosionserscheinungen an Metallen oder Oxiden unter der Einwirkung von Schmelzen oder Gasen, aber auch für Festkörperreaktionen wie die Zementbildung, das Sintern u. a. m.

Am Anfang einer Diffusionsuntersuchung steht die phänomenologische Beschreibung des Diffusionsprozesses. Diese gestaltet sich oft dadurch recht schwierig, daß außer bei Einkristallen die Einflüsse höherdimensionaler Kristallbaufehler wie Versetzungen, Korngrenzen oder innerer Oberflächen (Poren und Mikrorisse), aber auch nichtkristalliner Phasen zu berücksichtigen sind. Als nächstes ist der Mechanismus des Materietransportes zu klären, d. h. die auf atomarer Ebene ablaufenden Einzelschritte der Reaktionen in Verbindung mit Struktur und Fehlordnung des Festkörpers. Beide Aspekte sind vergleichbar wichtig.

Weiterhin ist zu prüfen, welchen Einfluß der Bindungscharakter im Festkörper (z. B. Metall, Ionenkristall) auf diese Prozesse hat.

[\*] Doz. Dr. G. H. Frischat

Arbeitsgruppe Glas, Lehrstuhl für Glas und Keramik der Technischen Universität Clausthal und  
Sonderforschungsbereich 126 Göttingen-Clausthal  
3392 Clausthal-Zellerfeld, Zehntnerstraße 2A

## 2. Allgemeine Gesetze der Diffusion

Unter Diffusion soll hier zunächst ein Vorgang verstanden werden, der zum Konzentrationsausgleich innerhalb einer einzelnen Phase führt. Da bei der Diffusion stets mindestens zwei Komponenten beteiligt sind, hat man auch mindestens zwei Diffusionsgleichungen zu berücksichtigen, auch wenn es in vielen Fällen genügt, lediglich eine Komponente explizit zu verfolgen<sup>[1-8]</sup>.

Die Fickschen Gesetze stellen die Grundlage der mathematischen Beschreibung von Diffusionsprozessen dar. Das 1. Ficksche Gesetz verknüpft den Diffusionsstrom mit dem Konzentrationsgradienten als treibende Kraft:

$$\bar{J} = -D \operatorname{grad} c \quad (1)$$

$\bar{J}$  = Diffusionsstrom [ $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ];  $c$  = Konzentration [ $\text{g/cm}^3$ ];  $D$  = Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

Die zeitliche Änderung der Konzentration wird durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c) \quad (2)$$

$t$  = Diffusionszeit [s]

In vielen experimentell zu realisierenden Fällen genügt die eindimensionale Betrachtung in  $x$ -Richtung. Man erhält dann

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial(D \cdot \partial c / \partial x)}{\partial x} \quad (2a)$$

und für konstantes  $D$  die üblicherweise bekannte Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2b)$$

Die Lösungen von Gl. (2) hängen von den speziellen Anfangs- und Randbedingungen der Diffusionsexperimente ab. Zunächst soll der Fall eines konstanten Diffusionskoeffizienten, also Gl. (2b), betrachtet werden. Zwei der bei Diffusionsuntersuchungen an Festkörpern am häufigsten realisierten Fälle sehen als Anfangsbedingungen eine punktförmige oder eine stufenförmige Quelle vor.

Bei Untersuchungen mit radioaktiven Tracern (vgl. Abschnitt 3.1) wird die diffundierende Substanz bei  $t=0$  an der Stelle  $x=0$  konzentriert; die Anfangs- und Randbedingungen (punktformige oder momentane Quelle) lauten dann:

$$c(x, t) = \begin{cases} c_0 \cdot \delta(x) & \text{für } t=0 \\ 0 & \text{für } x \rightarrow \infty \text{ und } t \geq 0 \end{cases} \quad (3)$$

$c_0$  = Anfangskonzentration [ $\text{g/cm}^3$ ];  $\delta(x)$  = Diracsche Deltafunktion

Die Lösung von Gl. (2b) ist unter diesen Voraussetzungen durch die Gauß-Funktion gegeben:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D t}} \exp(-x^2/4Dt) \quad (4)$$

Eine stufenförmige Quelle liegt z. B. vor, wenn zwischen zwei in Kontakt gebrachten festen Körpern Diffusionsprozesse ablaufen (vgl. Abschnitt 3.2). Anfangs- und Randbedingungen lauten

$$c(x, t) = \begin{cases} C_0 & \text{für } x < 0 \text{ und } t = 0 \\ 0 & \text{für } x > 0 \text{ und } t = 0 \end{cases} \quad (5)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \text{ für } x \rightarrow \pm \infty \text{ und } t \geq 0$$

Die Lösung von Gl. (2b) ist dann gegeben durch

$$c(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (6)$$

$C_0$  = Anfangskonzentration [ $\text{g/cm}^3$ ];  $\operatorname{erf}(y)$  = Gaußsches Fehlerintegral (tabeliert z. B. in [3])

Lösungen für andere geometrische Fälle sind bekannt<sup>[1-8]</sup>. Die Aufgabe des Experimentators besteht zunächst darin, das Experiment nach Möglichkeit so zu gestalten, daß eine der bekannten Lösungen zu verwenden ist. Erst wenn die dafür geltenden Bedingungen nicht realisierbar sind, sollten weitere Lösungen der Diffusionsgleichungen gesucht werden.

Bisher war Gl. (2) unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten  $D$  gelöst worden. Diese Annahme trifft strenggenommen nie und näherungsweise nur in Grenzfällen zu. Besonders wichtig ist die Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Man hat also von der allgemeinen Gl. (2) oder (2a) mit  $D=D(c)$  auszugehen. Die Lösungsmethode nach Boltzmann-Matano<sup>[9, 10]</sup> liefert dann unter Voraussetzung von Anfangs- und Randbedingungen gemäß Gl. (5) und  $t=\text{const}$

$$D(c) = \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_c^{C_0} x dc \quad (7)$$

Es ist physikalisch einleuchtend, daß alle Substanz, die aus dem Halbraum  $x < 0$  herausdiffundiert, im Halbraum  $x > 0$  wiedergefunden werden muß. Hierdurch kann die Koordinate der „Matano-Ebene“  $x_m=0$  durch die Gleichung

$$C_0 \int_0^{x_m} x dc = 0 \quad (8)$$

berechnet werden. Nur bei konstantem Molvolumen fällt diese mit dem Wert  $x=0$  der ursprünglichen Grenzfläche zu Beginn des Versuches zusammen.

Bisher wurde die Diffusion in *einer* Phase betrachtet. In Systemen mit mehreren Phasen führt die Diffusion zu einem Ausgleich der chemischen Potentiale  $\mu$  oder, bei geladenen Teilchen, zu einem Ausgleich der elektrochemischen Potentiale  $\eta$ . Die treibenden Kräfte sind dann nicht in einem Konzentrationsgradienten  $\operatorname{grad} c$  zu suchen, sondern in den Potentialgradienten  $\operatorname{grad} \mu$  oder  $\operatorname{grad} \eta$ . Im Gleichgewicht sind die  $\mu$ - bzw.  $\eta$ -Werte für beide Phasen gleich; ein Stofftransport findet nicht statt, auch wenn sich die Konzentrationen in den Phasen unterscheiden. Formal kann es hierdurch also zu einer „Bergauf-Diffusion“ kommen. Weitere Komplikationen bei der Auswertung der Diffusionsexperimente an Festkörpern können z. B. dadurch auftreten, daß an der Phasengrenze Hemmungen vorhanden sind. Beide Phänomene können auch gemeinsam vorkommen (nähere Angaben s. in<sup>[1-8]</sup>). – Wagner<sup>[11]</sup> gibt Gleichungen an, nach denen eine Auswertung nach  $D(c)$  auch bei Vorliegen mehrerer Phasen möglich ist.

### 3. Experimentelle Methoden

In den meisten Fällen wird bei der Diffusion in festen Stoffen die räumliche Verteilung der diffundierten Substanzen experimentell ermittelt, um daraus den Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Die anzuwendende Nachweismethode richtet sich nach der Art des Experiments und nach der geforderten Empfindlichkeit.

Im Laufe der Zeit ist eine Vielzahl physikalischer und chemischer Nachweismethoden erarbeitet worden. Beispiele sind Röntgen-Absorptions- oder -Fluoreszenz-Methoden, optische Methoden, chemische Verfahren der unterschiedlichsten Art, Methoden unter Anwendung radioaktiver oder stabiler Isotope, die Ermittlung der Mikrohärte, die Anwendung der Elektronenstrahl-Mikrosonde, massenspektrometrische, autoradiographische oder aktivierungsanalytische Verfahren usw.

Zwei gängige Verfahren – eines zur Bestimmung der Selbstdiffusion, das andere zur Bestimmung der chemischen Diffusion – sollen im folgenden etwas näher behandelt werden.

#### 3.1. Anwendung radioaktiver Isotope

Die Selbstdiffusion kann nur unter Anwendung von Isotopen bestimmt werden. Bei der Selbstdiffusion liegt kein Konzentrationsgradient vor. Es gibt eine Vielzahl geeigneter Isotope, z. B.  $^{14}\text{C}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ <sup>[12]</sup>. Sie emittieren  $\gamma$ - oder/und  $\beta$ -Strahlen, die mit Zählgeräten verfolgt werden können. Weiterhin eignen sich einige  $\alpha$ -aktive Isotope, z. B.  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{210\text{m}}\text{Bi}$ ,  $^{233}\text{U}$ . Einige wichtige Elemente (Sauerstoff, Stickstoff, Silicium usw.) haben jedoch keine brauchbaren Radionuklide. Hier ist man auf stabile Isotope ( $^{18}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{30}\text{Si}$  usw.) und ihren Nachweis durch relativ aufwendige aktivierungsanalytische (z. B. durch die Reaktion  $^{18}\text{O}(\text{p},\text{n})^{18}\text{F}$ ) oder massenspektrometrische Methoden angewiesen.

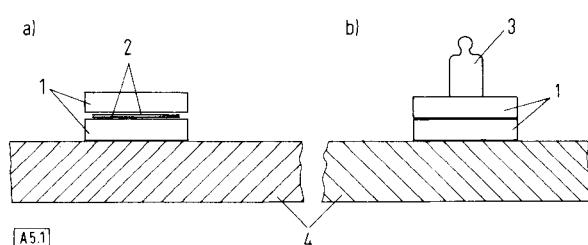


Abb. 1. Prinzip einer Anordnung a) zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit Radionukliden (Sandwich-Anordnung); b) zur Bestimmung der chemischen Diffusion (Kontaktmethode). 1 = Proben, 2 = Tracerschichten, 3 = Gewicht, 4 = Unterlage.

Abbildung 1a zeigt das Prinzip für die Anordnung zur Diffusionsbestimmung mit Radionukliden. Die vor dem Diffusionsexperiment aufgebrachte Tracerschicht (z. B. ein Tropfen  $^{22}\text{NaCl}$  in wässriger Lösung, Gesamtmenge an  $^{22}\text{Na}$  etwa  $10^{-9}\text{ g}$ ) erfüllt mit einer Dicke  $< 3\text{ }\mu\text{m}$  die Anfangsbedingung einer punktförmigen Quelle nach Gl. (3) hinreichend gut. Jede Probe entspricht einem einseitig unendlichen Diffusionssystem; Proben mit z. B. 2 cm Durchmesser und 1 mm Dicke erfüllen diese Bedingung bereits in den meisten Fällen.

Nach der Diffusion, d. h. dem Eindringen der radioaktiven Teilchen in den Festkörper, muß deren Verteilung bestimmt werden. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten. Beim Schichtenteilungsverfahren werden dünne Schichten [je nach Eindring-

tiefe 50, 5 oder  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ; spezielle elektrolytische Mikroätztechniken erlauben sogar den Abtrag von  $100\text{ \AA}$ -Schichten (vgl. z. B.<sup>[13]</sup>)] abgeschliffen, abgeätzt, abgedreht usw. Dann wird die Radioaktivität der einzelnen Schichten bestimmt. Bei harten und spröden Stoffen (Hartmetalle, keramische Stoffe, Gläser usw.) mißt man vorzugsweise die Aktivität der Restprobe<sup>[14]</sup>.

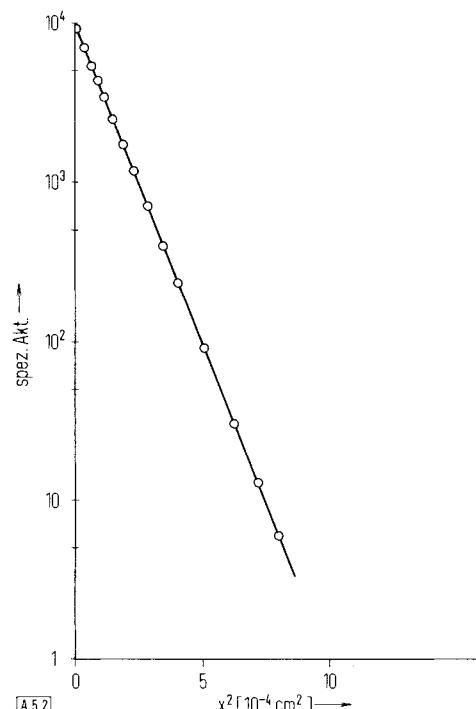


Abb. 2. Profil der Diffusion von  $^{103}\text{Pd}$  in Pd-Einkristallen,  $T = 1148^\circ\text{C}$ ,  $t = 242\text{ h}$  [15]. Die spezifische Aktivität ist in willkürlichen Einheiten angegeben. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich zu  $D = 3.15 \cdot 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ .

Abbildung 2 zeigt ein Beispiel für die Diffusion von  $^{103}\text{Pd}$  in metallischem Pd<sup>[15]</sup>. Die Eindringkurve kann numerisch mit einem Rechenautomaten oder wie in Abbildung 2 auf graphischem Wege ausgewertet werden. Aus Gl. (4) ist unmittelbar zu erkennen, daß eine Auftragung von  $\log c(x,t) = f(x^2)$  eine Gerade ergibt, aus deren Steigung der Diffusionskoeffizient erhalten wird. Eine Absolutbestimmung der Konzentration des Tracers ist nicht notwendig. – Derartige und ähnliche Auftragungen nennt man „Diffusionsprofil“.

Mit der eben beschriebenen Technik oder ähnlichen Verfahren lassen sich Diffusionskoeffizienten zwischen etwa  $10^{-4}$  und  $10^{-15}\text{ cm}^2/\text{s}$  bestimmen, mit den speziellen Mikroabtragtechniken sogar bis etwa  $10^{-18}\text{ cm}^2/\text{s}$ . Bei Einsatz von  $\alpha$ -aktiven Nukliden sind ebenfalls Werte bis zu  $10^{-18}\text{ cm}^2/\text{s}$  zu erfassen<sup>[16]</sup>. Offensichtlich ist es bei dieser Art von Diffusionsexperimenten gleichgültig, ob der untersuchte Festkörper ein Metall, ein Ionenkristall, ein Glas, ein organischer Kristall usw. ist. Lediglich die Präparationstechniken sind entsprechend anzupassen.

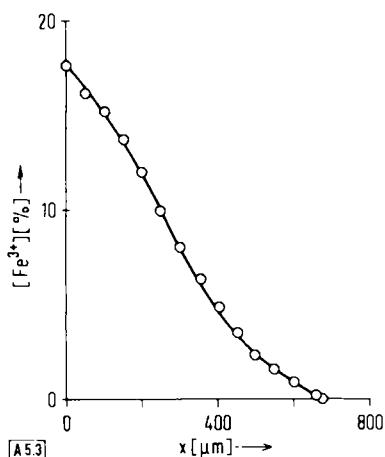
#### 3.2. Anwendung der Elektronenstrahl-Mikrosonde

Bei der chemischen Diffusion unterscheidet sich normalerweise die chemische Zusammensetzung der Diffusionspartner; beim Ausgleich durch Diffusion kann sich z. B. eine neue Phase

bilden. Um eine derartige Festkörperreaktion<sup>[\*]</sup> zu untersuchen, werden die beiden Ausgangsstoffe nach der Kontaktmethode unter leichtem Druck aneinandergepreßt, zusammengeklebt (z. B. Gläser) usw. (vgl. Abb. 1b). Nach einiger Zeit hat sich zwischen den Ausgangsstoffen eine Reaktionsschicht gebildet, die analysiert werden muß.

Zur Untersuchung derartiger und ähnlicher Diffusionsprozesse zwischen Festkörpern oder Schmelzen und Festkörpern wird immer häufiger die Elektronenstrahl-Mikrosonde eingesetzt<sup>[17]</sup>. Das Prinzip dieses Gerätes besteht darin, daß ein feingebündelter Elektronenstrahl dort, wo er auf das Präparat auftrifft, die chemischen Elemente zu charakteristischer Röntgen-Strahlung anregt. Sowohl Punktanalyse als auch rasterförmige Abtastung („line scanning“) der Proben sind möglich. Diese Methode gestattet die Auswahl von Probenvolumina von wenigen  $\mu\text{m}^3$  im Gefügeverband und deren qualitative oder quantitative Analyse. Zur quantitativen Analyse sind z. B. Eichstandards nötig.

Erfaßbar sind die Elemente zwischen  ${}^5\text{B}$  und  ${}^{92}\text{U}$ ; innerhalb dieses Intervalls ist es gleichgültig, um welche Art von Festkörper (z. B. Metall, Ionenkristall) es sich handelt. Es lassen sich Diffusionskoeffizienten zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  ermitteln, in speziellen Fällen sogar noch niedrigere Werte.



Abh. 3. Profil der Diffusion von  $\text{Fe}^{3+}$  (aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in  $\text{MgO}$ .  $T = 1390^\circ\text{C}$ ,  $t = 66.5 \text{ h}$  [18].

Abbildung 3 zeigt das so erhaltene Profil der Diffusion von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im Zweistoffsysteem  $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[18]</sup>. Die Auswertung ergibt auf jeden Fall auch die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (vgl. Abschnitt 4.2).

#### 4. Beispiele für die Diffusion in Festkörpern<sup>[\*\*]</sup>

##### 4.1. Selbstdiffusion

###### 4.1.1. Einkristalle

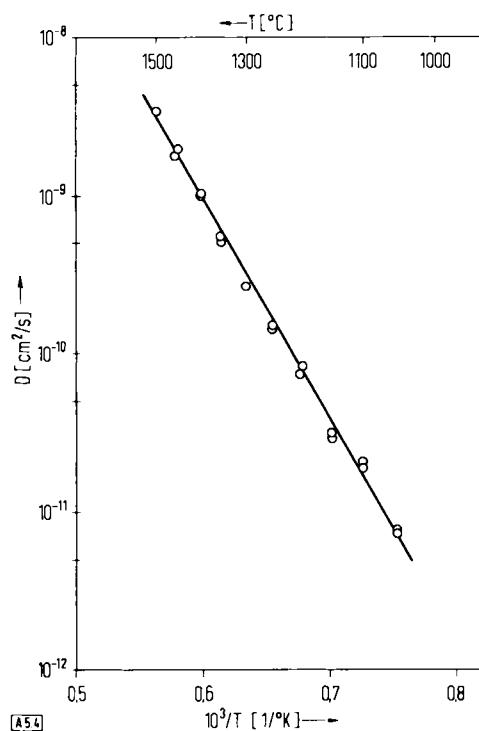
Die bisherigen Ausführungen enthielten noch keine Angaben über den Aufbau der Diffusionssubstanz. Die zunächst zu

[\*] Unter „Festkörperreaktion“ sollen hier nicht nur chemische Reaktionen, sondern auch Ionenaustauschprozesse verstanden werden.

[\*\*] Werte über die Diffusion in Festkörpern sind z. B. in [2-8] zu finden. Außerdem existiert eine Reihe zusammenfassender Arbeiten über Teilgebiete, z. B. über Metalle [19], Oxide [20], Carbide [21], Halogenide [22], anorganische Kernreaktormaterialien [23],  $\text{SiO}_2$  [24] und Gläser [25]. Die wohl umfangreichste Sammlung an Diffusionswerten erscheint seit 1967 in den Diffusion Data [26]. Sie enthalten Ergebnisse über Metalle, Halbleiter, Oxide, Gläser, Halogenide, feuerfeste Materialien, organische Kristalle usw.

behandelnden Einkristalle sind dadurch gekennzeichnet, daß ihr struktureller Aufbau streng regelmäßig ist und daß sie lediglich im thermischen Gleichgewicht vorhandene nulldimensionale Kristallbaufehler (Frenkel- oder Schottky-Defekte) enthalten. Einflüsse höherdimensionaler Fehler sollen vernachlässigbar sein. Es ist seit langem bekannt, daß Diffusionsprozesse durch diese Eigenfehlordnung bewirkt werden. Diese Art der Diffusion wird Gitter- oder Volumendiffusion genannt.

Es sind zahlreiche Beispiele für Selbstdiffusionsprozesse in Einkristallen aller Art bekannt (siehe z. B.<sup>[19-24, 26]</sup>). Die Beschreibbarkeit durch einen eindeutigen Wert des Diffusionskoeffizienten ist ein wichtiges Charakteristikum (siehe auch Abb. 2). In normalen Einkristallen sind alle Plätze, die von den wandernden Teilchen eingenommen werden können, energetisch gleichwertig. Wenn dies aber z. B. aus strukturellen Gründen (Zeolith vom Typ A<sup>[27]</sup>), wegen Traps<sup>[\*]</sup> ( $\text{Bi}^{[28]}$ ) oder wegen gleichzeitig nebeneinander vorliegender Substitutions- und Zwischengitterplätze ( $\text{SiC}^{[29]}$ ) nicht der Fall ist, treten Abweichungen auf.



Abh. 4. Temperaturabhängigkeit der Diffusion von  ${}^{103}\text{Pd}$  in Pd-Einkristallen,  $T = 1057$  bis  $1503^\circ\text{C}$  [15].

Aus Abbildung 4 geht die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von  ${}^{103}\text{Pd}$  in Pd-Einkristallen hervor<sup>[15]</sup>. Die Werte des Diffusionskoeffizienten  $D$  werden nach der Arrhenius-Gleichung aufgetragen:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (9)$$

$D_0$  = Frequenzfaktor [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ];  $Q$  = Aktivierungsenergie [ $\text{kcal/mol}$ ];  $R$  = allgemeine Gaskonstante [ $\text{cal grad}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ];  $T$  = Temperatur [ $\text{K}$ ]

Als numerische Werte ergeben sich  $D_0 = 0.205^{+0.05}_{-0.04} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $Q = 63.60 \pm 0.65 \text{ kcal/mol}$ . Durch diese Größen ist der Selbstdiffusionskoeffizient des Palladiums zwischen 1057 und  $1503^\circ\text{C}$  eindeutig festgelegt.

[\*] Unter „Traps“ versteht man in diesem Zusammenhang Plätze in der Struktur, in denen Teilchen über längere Zeit unbeweglich eingelagert werden können.

Ergebnisse an anderen einkristallinen Substanzen sind auf ähnliche Weise zu erhalten. Tabelle 1 enthält Beispiele. Die Genauigkeit der Ergebnisse hängt natürlich von den experimentellen Bedingungen ab. Ähnlich sind Werte über die Diffusion von Spurenelementen in Einkristallen zu behandeln, z. B. die Diffusion von Ni in  $\gamma$ -Fe<sup>[33]</sup> oder von Na in AgCl<sup>[34]</sup>.

Tabelle 1. Beispiele für Selbstdiffusion und Diffusion von Spurenelementen in Einkristallen.  $D_0$  = Frequenzfaktor,  $Q$  = Aktivierungsenergie.

Substanz	Isotop	Temp.-Bereich [°C]	$D_0$ [cm <sup>2</sup> /s]	$Q$ [kcal/mol]	Lit.
Palladium	<sup>103</sup> Pd	1057–1503	$0.205 \pm 0.05$	$63.60 \pm 0.65$	[15]
AgCl	<sup>110</sup> Ag	140–350	1.46	20.5	[30]
AgCl	<sup>36</sup> Cl	324–443	$1.33 \cdot 10^2$	47.1	[30]
CoO	<sup>60</sup> Co	963–1638	$(5.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	$38.39 \pm 0.23$	[31]
Imidazol, $\alpha$ -Achse	<sup>14</sup> C, <sup>3</sup> H	80–90	$10^{25 \pm 6}$	$60 \pm 10$	[32]
$\gamma$ -Eisen	<sup>63</sup> Ni	1130–1380	$0.44 \pm 0.3$	$66.6 \pm 1.6$	[33]
AgCl	<sup>22</sup> Na	180–300	8.81	27.4	[34]

Die Ergebnisse für die Na- und Ca-Diffusion in Quarzeinkristallen spiegeln spezielle Eigenschaften der untersuchten Substanz wider, z. B. die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung bei 573 °C, die starke Anisotropie und die Temperaturunabhängigkeit der Diffusion

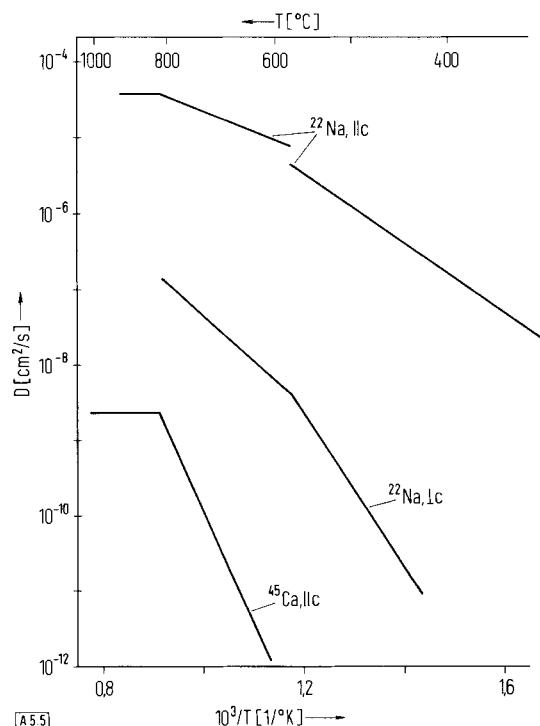


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Diffusion von <sup>22</sup>Na- und <sup>45</sup>Ca-Spuren in Quarzeinkristallen (vgl. auch Tabelle 2) [35].

Tabelle 2. Diffusion von Natrium- und Calcium-Spuren in Quarzeinkristallen [35].  $D_0$  = Frequenzfaktor,  $Q$  = Aktivierungsenergie.

Art	Temp.-Bereich [°C]	$D_0$ [cm <sup>2</sup> /s]	$Q$ [kcal/mol]
c, <sup>22</sup> Na	300–570	$0.68 \pm 0.12$	$20.2 \pm 0.3$
c, <sup>22</sup> Na	600–800	$(7.09 \pm 1.06) \cdot 10^{-3}$	$11.5 \pm 0.2$
$\perp$ c, <sup>22</sup> Na	440–570	$(2 \pm 1) \cdot 10^2$	$41 \pm 1$
$\perp$ c, <sup>22</sup> Na	600–790	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	$27 \pm 1$
c, <sup>45</sup> Ca	600–800	$(1 \pm 0.8) \cdot 10^5$	$68 \pm 2$

für  $T > 800$  °C (vgl. Tabelle 2 und Abb. 5<sup>[35]</sup>). Derartige Messungen können somit der strukturellen Charakterisierung der untersuchten Substanzen dienen.

## 4.1.2. Bikristalle und Polykristalle

### 4.1.2.1. Allgemeines

Der Schritt vom Einkristall zum polykristallinen Material liefert zusätzliche, energetisch begünstigte Plätze an Korngrenzen und sonstigen Gitterfehlern. Im allgemeinen Fall muß

also mit einer Überlagerung aller möglichen Anteile gerechnet werden. Nimmt man zunächst einmal das Nebeneinander zweier Prozesse an, z. B. von Volumen- und Korngrenzendiffusion, deren Temperaturabhängigkeiten durch Arrhenius-Funktionen vom Typ der Gl. (9) beschrieben werden, ergibt sich für eine Kombination beider Prozesse

$$D_V/D_K = \text{const. exp}[-(Q_V - Q_K)/RT] \quad (10)$$

$D_V$  bzw.  $D_K$  = Diffusionskoeffizienten im Volumen bzw. in der Korngrenze [cm<sup>2</sup>/s];  $Q_V$  bzw.  $Q_K$  = Aktivierungsenergien der entsprechenden Prozesse [kcal/mol]

Da stets  $Q_V > Q_K$ , tritt bei höheren Temperaturen eher Volumen-, bei niedrigeren Temperaturen eher Korngrenzendiffusion auf.

Nach Harrison<sup>[36]</sup> durchläuft jeder Diffusionsvorgang in einem realen Festkörper mit ein- oder zweidimensionalen Kristallbaufehlern (Versetzung oder Korngrenzen) nacheinander drei Stadien, die der Berechnung zugänglich sind:

1. Die mittlere Eindringtiefe im Volumen ist vernachlässigbar klein, d. h.:

$$2\sqrt{D_V \cdot t} \ll \delta \quad (11)$$

$\delta$  = Breite der Gitterfehler [cm]

2.  $2\sqrt{D_V \cdot t}$  ist zwar groß gegen  $\delta$ , aber immer noch kleiner als der mittlere Abstand 1 [cm] zwischen den Gitterfehlern; also gilt die Beziehung (12) (s. Abschnitt 4.1.2.2):

$$2\sqrt{D_V \cdot t} < 1 \quad (12)$$

3. Für die mittlere Eindringtiefe im Volumen gilt die Beziehung (13) (s. Abschnitt 4.1.2.3):

$$2\sqrt{D_V \cdot t} \gg \text{oder zumindest } > 1 \quad (13)$$

Beziehung (11) ist nur für kurze Diffusionszeiten  $t$  anzuwenden. Dieser Fall soll daher nicht weiter betrachtet werden.

### 4.1.2.2. Große Kristallite

Die Diffusion in großen Kristalliten wird durch das zuerst von Fisher<sup>[37]</sup> angegebene Modell eines Bikristalles mit einer

flächenhaften, halbunendlichen Korngrenze der Dicke  $\delta$  repräsentiert (vgl. Abb. 6). Diffusionsgleichungen sind sowohl für den Rand der Korngrenze als auch für den Kristall außerhalb der Grenze unter Berücksichtigung geeigneter Stetigkeitsbedingungen aufzustellen. Die Konzentration innerhalb der Korngrenze interessiert nicht, da die Korngrenze normalerweise sehr schmal ist. Unter den von Fisher<sup>[37]</sup> angegebenen Voraussetzungen – 1. Anfangsbedingung entsprechend Gl. (5), 2. Konstanz von  $\delta$ , 3.  $D_K \gg D_V$  und 4. senkrechte Diffusion aus der Grenze in das Korn – ergibt sich für die Diffusion im Innern des halbunendlichen Bikristalls Gl. (14):

$$c(x, y, t) = C_0 \exp(-\gamma x) \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{y}{2\sqrt{D_V \cdot t}} \right) \right] \quad (14)$$

$$\text{mit } \gamma = \sqrt{\frac{4D_V}{\pi t}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\delta \cdot D_K}}$$

$y$  = Koordinate [cm]

Wenn die mittlere Korngröße größer ist als die maximale Eindringtiefe infolge Volumendiffusion, kann über  $y$  integriert werden, und man erhält für die in eine Schicht der Dicke  $\Delta x$  eindiffundierte Menge

$$\bar{c}(x, t) = 4C_0 \sqrt{\frac{D_V \cdot t}{\pi}} \exp(-\gamma x) \quad (15)$$

Wird die Diffusion mit dem Schichtteilungsverfahren (vgl. Abschnitt 3) verfolgt, läßt sich  $\gamma$  (und damit das Produkt  $\delta \cdot D_K$ ) bei Kenntnis von  $D_V$  aus der Steigung der Geraden  $\log \bar{c}(x, t) = f(x)$  ermitteln. Hässner und Bergner<sup>[38]</sup> konnten zeigen, daß dieser einfache Zusammenhang auch bei Messung der Restaktivität gewahrt bleibt (s. auch Abb. 9).

An vielen metallischen Bikristallen oder Polykristallen mit großen Kristalliten wurden diese Kriterien im wesentlichen

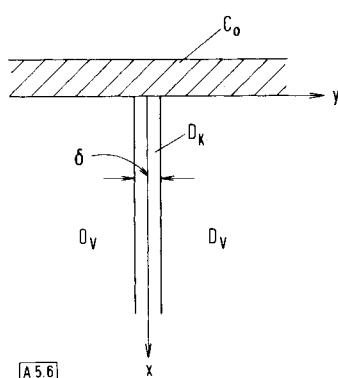


Abb. 6. Fisher-Modell zur Berechnung der Korngrenzendiffusion in Bikristallen und Polykristallen mit großen Kristalliten [37]. Erklärung der Symbole s. Text.

bestätigt, z. B. bei der Selbstdiffusion in Sn<sup>[39]</sup>,  $\gamma$ -Fe<sup>[40]</sup>, Ag<sup>[41]</sup> und Ni<sup>[33]</sup>, aber auch bei der Diffusion von Spurenelementen, z. B. von  $^{63}\text{Ni}$  in  $\gamma$ -Fe<sup>[33]</sup>. Abbildung 7 zeigt ein Beispiel für die Diffusion eines Gemisches von  $^{113}\text{Sn}/^{123}\text{Sn}$  in polykristallinem Zinn einer Reinheit von 99.99%<sup>[39]</sup>. Die nach Gl. (15) geforderte Linearität ist über einen großen Aktivitätsbereich erfüllt; Abweichungen infolge Überlagerung eines Anteils an

Volumendiffusion treten lediglich in der Nähe der Probenoberfläche auf.

Um dieses Diffusionsprofil nach  $D_K$  auswerten zu können, müssen  $D_V$  und  $\delta$ , die Breite der Gitterfehler, bekannt sein.  $D_V$  ist zwischen 150 und 225°C gemessen worden<sup>[42]</sup> (vgl. Tabelle 3). Hieraus können Werte bei niedrigeren Temperaturen durch Extrapolation erhalten werden. Fisher<sup>[37]</sup> und nach ihm viele Autoren (siehe z. B. in<sup>[39]</sup>) verwendeten bei Metallen

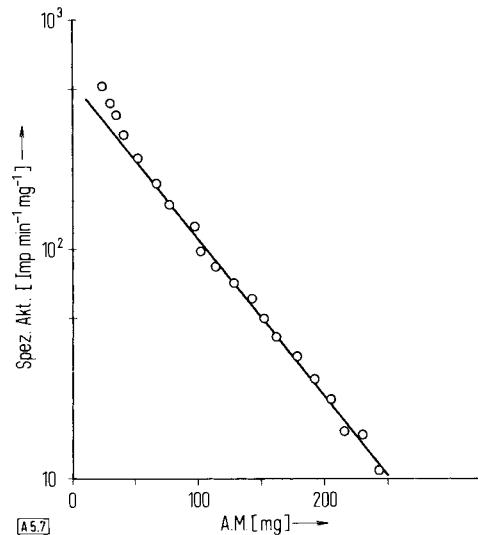


Abb. 7. Profil der Korngrenzendiffusion von  $^{113}\text{Sn}/^{123}\text{Sn}$  in polykristallinem Sn,  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $t = 189\text{ h}$  [39]. A. M. = abgetragene Menge. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich zu  $D_K = 1.11 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

einen Wert von  $\delta = 5 \text{ \AA}$ . Auf diese Weise gelingt die Auswertung des in Abbildung 7 gezeigten Profils nach  $D_K$ ; auch die Temperaturabhängigkeit von  $D_K$  kann ermittelt werden, im Falle von Sn zu  $D_{OK} = (6.44 \pm 4.8) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $Q_K = 9.55 \pm 0.70 \text{ kcal/mol}$  für den Bereich von 39 bis 115°C. Daß es sich tatsächlich überwiegend um Korngrenzendiffusion handelt, zeigt das in Abbildung 8 wiedergegebene Autoradiogramm. Die Schwärzung ist im wesentlichen auf die Korngrenzen beschränkt.

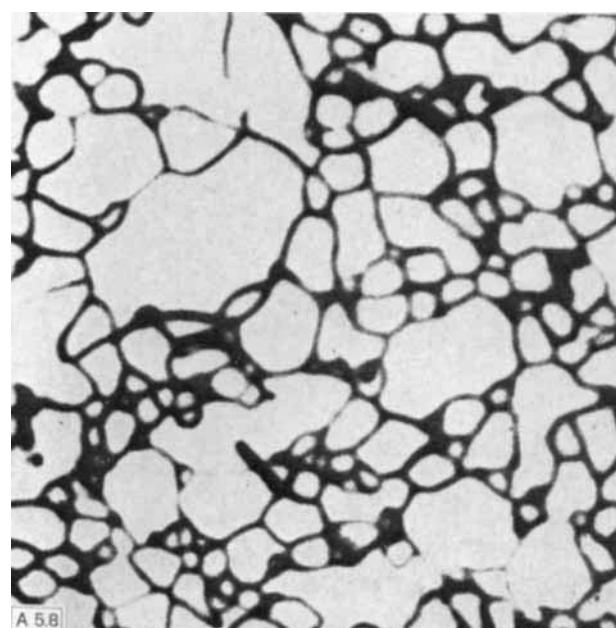


Abb. 8. Autoradiogramm einer Abbildung 7 entsprechenden Diffusionsprobe [39], 15-fach vergrößert.

Tabelle 3 enthält weitere Beispiele. So geben Lacombe et al.<sup>[40]</sup> wegen der ungenauen Kenntnis von  $\delta$  für die Fe-Selbstdiffusion in  $\gamma$ -Eisen lediglich  $\delta \cdot D_{\text{OK}}$  an. Die Ni-Selbstdiffusion wurde im Volumen, entlang von Korngrenzen<sup>[33]</sup> und unter dem

Tabelle 3. Beispiele für den Zusammenhang zwischen Volumen-, Korngrenzen- und Versetzungsdiffusion in Metallen.  
D<sub>0</sub> = Frequenzfaktor, Q = Aktivierungsenergie.

Substanz	Isotop	Temp.-Bereich [°C]	D <sub>0</sub> [cm <sup>2</sup> /s]	Q [kcal/mol]	Typ	Lit.
Zinn	<sup>113</sup> Sn/ <sup>123</sup> Sn	150–225	$0.78 \pm 0.32$	$22.8 \pm 0.5$	Volumen	[42]
Zinn	<sup>113</sup> Sn/ <sup>123</sup> Sn	39–125	$(6.44 \pm 5.9) \cdot 10^{-2}$	$9.55 \pm 0.70$	Korngrenzen	[39]
$\gamma$ -Eisen	<sup>59</sup> Fe	918–1259	0.58	67.9	Volumen	[40]
$\gamma$ -Eisen	<sup>59</sup> Fe	918–1014	$1 \cdot 10^7$ [a]	40.0	Korngrenzen	[40]
Nickel	<sup>63</sup> Ni	1149–1390	$1.39 \pm 0.6$	$65.9 \pm 1.5$	Volumen	[33]
Nickel	<sup>63</sup> Ni	850–1100	$(1.75 \pm 1.1) \cdot 10^{-2}$	$28.2 \pm 2.0$	Korngrenzen	[33]
Nickel	<sup>63</sup> Ni	500–600	20	36.9	Versetzungen	[43]
$\gamma$ -Eisen	<sup>63</sup> Ni	1130–1380	$0.44 \pm 0.3$	$66.6 \pm 1.6$	Volumen	[33]
$\gamma$ -Eisen	<sup>63</sup> Ni	940–1130	$(7.7 \pm 2.8) \cdot 10^{-1}$	$36.4 \pm 1.1$	Korngrenzen	[33]

[a]  $\delta \cdot D_{\text{OK}}$  in cm<sup>3</sup>/s.

Einfluß von Stufenversetzungen<sup>[43]</sup> (plastische Verformung von Ni-Einkristallen) studiert. Die Diffusion von Spurenelementen in Metallen, z.B. von <sup>63</sup>Ni in  $\gamma$ -Fe, fällt ebenfalls in diese Kategorie<sup>[33]</sup>. Diese Beispiele zeigen, daß die Diffusion durch höherdimensionale Gitterfehler stark beschleunigt wird. Als grobe Regel gilt  $Q_v/Q_k \approx 2$ ; ein ähnliches Verhältnis ergibt sich auch bei der Versetzungsdiffusion.

Auch bei Nichtmetallen tritt Korngrenzendiffusion auf. Als Beispiele können die Diffusion von <sup>137</sup>Cs in Eis<sup>[44]</sup>, von <sup>36</sup>Cl bzw. <sup>131</sup>I in KCl- bzw. KJ-Kristallen<sup>[45]</sup>, von <sup>22</sup>Na und <sup>45</sup>Ca

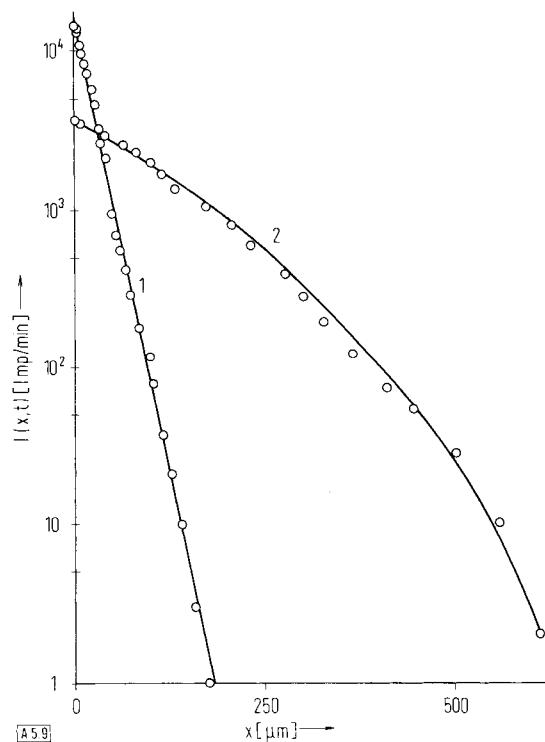


Abb. 9. Profil der Diffusion von <sup>22</sup>Na in polykrystallinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kurve 1: T = 1223 °C, t = 2 h; Kurve 2: T = 1750 °C, t = 0.75 h [47]. Auftragung als Restaktivität I; x = Schichtdicke. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich aus Kurve 2 zu  $D_{\text{eff}} = (6.24 \pm 1.20) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

in Na<sub>2</sub>O·2CaO·3SiO<sub>2</sub><sup>[46]</sup> und von <sup>22</sup>Na in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[47]</sup> angegeben werden. Zaplatynsky<sup>[48]</sup> weist jedoch darauf hin, daß bei vielen Oxiden oder Halogeniden das Verhältnis von D<sub>K</sub>/D<sub>V</sub>

nicht wie bei Metallen in der Größenordnung von 10<sup>5</sup>, sondern eher in der Nähe von 1 liegt. Dies kann bei der Auswertung nach dem Fisher-Modell<sup>[37]</sup> insofern Schwierigkeiten bringen, als dort eine der Bedingungen D<sub>K</sub> ≫ D<sub>V</sub> lautete.

Abbildung 9 zeigt in Kurve 1 ein Beispiel der Diffusion von <sup>22</sup>Na in polykrystallinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einer mittleren Kristallgröße von 23 μm<sup>[47]</sup>. Da für diesen Fall die Bedingung D<sub>K</sub>/D<sub>V</sub> ≫ 1 offensichtlich erfüllt ist, kann das Profil über den ganzen Bereich entsprechend Gl. (15) beschrieben werden. Die Auswertung derartiger Versuche stößt bei Ionenkristallen jedoch auf größere Schwierigkeiten als bei Metallen. Bei Ionenkristallen hängt nämlich die wirksame Breite der Korngrenzen sehr wesentlich von den an ihnen abgelagerten Verunreinigungen (Art, Menge, Wertigkeit) ab. Anders als bei Metallen ist bei Überschüßatomen mit weitreichenden elektrischen Kräften zu rechnen. So ist es auch nicht verwunderlich, daß z.B. bei der Diffusion in MgO für die gestörte Zone in der Nähe von Korngrenzen Werte von einigen μm gefunden wurden<sup>[49]</sup>. Sind die Kristalle jedoch extrem sauber oder sind die Verunreinigungen durch besondere Temperaturbehandlung eher im Kristall als in den Korngrenzen verteilt, ist der Anteil der Korngrenzendiffusion (d.h. die wirksame gestörte Zone) weitaus geringer<sup>[50]</sup>.

Auch bei Ionenkristallen hängt die Diffusion stark von der Versetzungsichte ab. Die unterschiedlichen Versetzungsichten wurden wie bei Metallen durch plastische Verformung von Einkristallen erzeugt. SrTiO<sub>3</sub>-Kristalle erhalten so eine Versetzungsichte ρ bis zu  $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ . Untersuchungen der <sup>18</sup>O-Diffusion<sup>[51]</sup> zeigen bei einer Änderung der Versetzungsichte um einen Faktor 2 Änderungen der D<sub>0</sub>-Werte von  $1.6 \cdot 10^{-7}$  zu  $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  und der Q-Werte von  $15.5 \pm 2.0$  zu  $29.3 \pm 3.0 \text{ kcal/mol}$ . Bei der Diffusion von <sup>90</sup>Sr in SrTiO<sub>3</sub> läßt sich das Produkt ( $\delta \cdot D_{\text{vers.}}$ ) in Abhängigkeit von der Versetzungsichte bei 1875 °C zu

$$(\delta \cdot D_{\text{vers.}})_{\text{Sr}^{2+}} = 3.84 \cdot 10^{-19} \cdot \rho^{(0.23 \pm 0.10)}$$

und für <sup>44</sup>Ti zu

$$(\delta \cdot D_{\text{vers.}})_{\text{Ti}^{4+}} = 2.92 \cdot 10^{-19} \cdot \rho^{(0.26 \pm 0.10)}$$

beschreiben<sup>[52]</sup>. Derartige Untersuchungen sind allerdings noch recht ungenau.

Die von Fisher<sup>[37]</sup> berechneten Gleichungen (14) und (15) sind lediglich Näherungslösungen. Spätere Arbeiten von Whipple<sup>[53]</sup>, Suzuoka<sup>[54]</sup>, Levine und MacCallum<sup>[55]</sup> u.a. geben mathematisch exakte Lösungen für die Fälle einer stufen- oder

punktförmigen Anfangskonzentration an. *Le Claire*<sup>[56]</sup> u.a. stellen jedoch fest, daß zum einen die unterschiedlichen Anfangsbedingungen nur geringen Einfluß auf die Ergebnisse haben, zum anderen in der Abhängigkeit

$$\log \bar{v}(x,t) = f(x^m)$$

in welcher nach *Fisher*<sup>[37]</sup>  $m = 1$  ist, andere Autoren  $m = 4/3$ <sup>[53]</sup>,  $6/5$ <sup>[54]</sup> usw. erhalten, Exponenten also, die bei dieser Art von Experimenten nur sehr schwer von 1 zu unterscheiden sind. Beispiele für die Anwendung dieser genaueren Berechnungsverfahren findet man für die Selbstdiffusion von Cl und J in KCl bzw. KJ<sup>[57]</sup>, von Sb in Sb-Metall<sup>[58]</sup>, von Ti in  $\alpha$ -Ti<sup>[59]</sup> und von Fe in Co<sup>[60]</sup>.

#### 4.1.2.3. Kleine Kristallite

Beziehung (13) gilt normalerweise nur für lange Diffusionszeiten und kleine Kristallite. Das diffundierende Teilchen berührt auf seinem Weg durch den Kristall nacheinander sehr viele Kristallbaufehler (vgl. Abb. 10). Aufgrund der häufigen Wechsel zwischen den möglichen Plätzen läuft ein effektiver mittlerer Diffusionsprozeß ab, der Anteile aller Arten enthält. Ein Experiment unter diesen Bedingungen sollte also ein Diffusionsprofil ähnlich wie in einem Einkristall ergeben, wobei in Gl. (4) bzw. (6) allerdings  $D_V$  durch  $D_{eff}$  zu ersetzen ist. Kurve 2 in Abbildung 9 zeigt ein Beispiel für die Diffusion von  $^{22}Na$  in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[47]</sup>. Der dabei ermittelte Diffusionskoeffizient stellt diese effektive Größe dar.

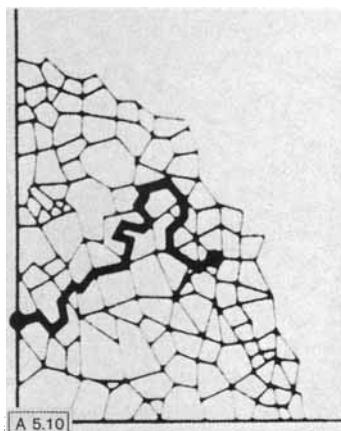


Abb. 10. Vorstellung über das Zustandekommen eines effektiven Diffusionsprozesses in einem Polykristall mit kleinen Kristalliten.

Da die Korngrenzendiffusion ein Effekt der inneren Oberfläche ist, sollte ihr Einfluß mit abnehmender Kristallitgröße (d.h. mit zunehmender Oberfläche der Kristallite im Vergleich zum Volumen) immer größer werden. Messungen von *Laurent* und *Bénard*<sup>[45]</sup> an Alkalimetallhalogeniden mit mittleren Kristallitgrößen zwischen 3000 und 30 µm zeigten nur für die (großen und damit stärker polarisierbaren) Ionen Cs<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und J<sup>-</sup> den erwarteten Effekt; die Ergebnisse für die Ionen Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> dagegen stimmten mit denen an Einkristallen überein. Aber auch umgekehrte Abhängigkeiten von der Kristallitgröße wurden schon festgestellt<sup>[61]</sup>. Auch der Einfluß von Verunreinigungen ist noch nicht geklärt. Interessante Ansätze zur Berechnung der effektiven Diffusion in einem realen metallischen Festkörper stammen von *Hart*<sup>[62]</sup> und insbesondere von *Hässner*<sup>[63]</sup>. Dieser Modellkristall soll

eine hinreichend dichte räumliche Anordnung der Gitterbaufehler (Korngrenzen, Versetzungen, Poren) enthalten, d.h. es sollen die Beziehungen (16) gelten:

$$\begin{aligned} 2\sqrt{D_V \cdot t} &\gg l \\ 2\sqrt{D_V \cdot t} &\gg d \\ 2\sqrt{D_V \cdot t} &\gg R_p \text{ oder } d_p \end{aligned} \quad (16)$$

$l$  = Kristallitdurchmesser [cm];  $d$  = Versetzungsabstand [cm];  $R_p$  = Porenradius [cm];  $d_p$  = Porenabstand [cm]

Unter der Voraussetzung, daß der Modellkörper würfelförmige Kristalle (Korngrenzenbreite  $\delta = 5 \cdot 10^{-8}$  cm), röhrenförmige Versetzungen mit einem Radius  $r_0 = 10^{-7}$  cm und ein relatives Porenvolumen  $V_p/V$  enthält, errechnete *Hässner*<sup>[63]</sup> für die effektive Diffusion

$$\begin{aligned} D_{eff} = & \left(1 - \frac{3}{2} \frac{V_p}{V}\right) \cdot D_V + \frac{3}{2} \frac{\delta}{R_K} D_l + \pi \cdot 10^{-14} \rho \cdot D_p \\ & + \frac{3\delta'}{R_p} \cdot \frac{V_p}{V} D_o \end{aligned} \quad (17)$$

$\delta'$  = Dicke des gestörten Bereiches der inneren Oberflächen [cm];  $D_p$  = Diffusionskoeffizient in den Versetzungen [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ];  $D_o$  = Diffusionskoeffizient der Oberfläche [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

Aufgrund ähnlicher Vorstellungen lassen sich auch  $D_{eff}$  und  $Q_{eff}$  und damit die Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten berechnen.

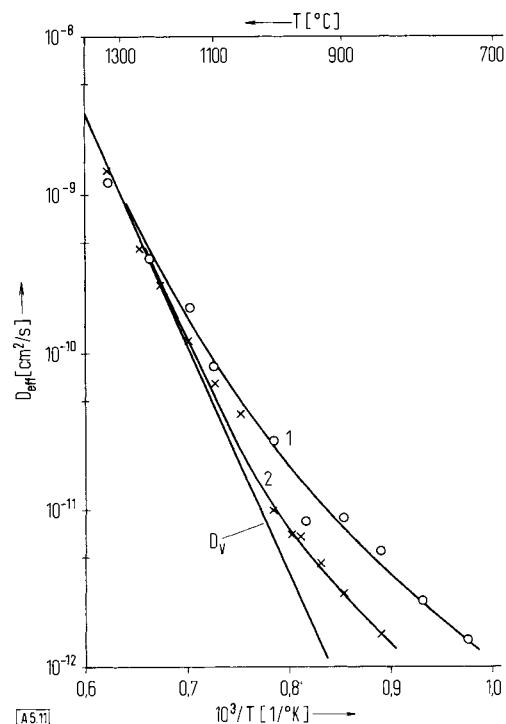


Abb. 11. Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  an gesintertem Nickel. Serie A (○): mittleres Porenvolumen 8.2 %, häufigste Porengröße 30 µm, häufigste Korngöße 33 µm; Serie B (×): mittleres Porenvolumen 6.1 %, häufigste Porengröße 10 µm, häufigste Korngöße 100 µm [64]. Die Kurven 1 und 2 für Serie A bzw. B wurden nach Gl. (17) berechnet.

In Abbildung 11 sind die Versuche an gesintertem, 99.7-proz. reinem Nickel wiedergegeben, die *Hässner et al.*<sup>[64]</sup> zur Bestätigung dieser Modellvorstellungen unternahmen. Neben der

Temperaturabhängigkeit von  $D_V$  – der an Einkristallen gemessenen Volumen-Selbstdiffusion – zeigt Abbildung 11 Meßwerte an zwei Serien mit unterschiedlichen Korngrößen und die entsprechenden berechneten Werte. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist gut.

Mehrere Autoren weisen darauf hin, daß die Beziehungen (16) und auch (12) und (13) z. T. sehr einschränkend sind<sup>[36, 63]</sup>. Die abgeleiteten Modellvorstellungen gelten näherungsweise auch dann noch, wenn zwischen der Eindringtiefe im Volumen und z. B. der Größe der Gitterfehler  $l$  die Beziehung  $2\sqrt{D_V \cdot t} \approx l$  besteht. Ebenso können definierte Übergangszustände experimentell ausgewertet werden. So zeigten Lundy und Federer<sup>[65]</sup>, daß bei der Diffusion in  $\text{UO}_2$  selbst im Fall des Fisher-Modells<sup>[37]</sup> zwischen Volumen- und Korngrenzendiffusion in einer Konzentrationskurve eindeutig unterschieden werden kann. Ähnliches gilt auch bei der Selbstdiffusion in Tellur<sup>[66]</sup> und bei der Na- und Ca-Selbstdiffusion in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ <sup>[46]</sup>. Überprüft man die Literatur, in der über Diffusionsmessungen an polykristallinem Material berichtet wird, so kann man oft Abweichungen von den an sich klar formulierten Modellen finden.

#### 4.1.3. Kristalloberflächen

Natürlich stellt auch die Festkörperoberfläche energetisch begünstigte Plätze für den Transport von Materie zur Verfügung. Experimente zum Nachweis derartiger Prozesse sind z. B. mit radioaktiven Isotopen auszuführen. Aber auch bei Sinterexperimenten, beim Ausglätten von Kratzern auf Oberflächen usw.

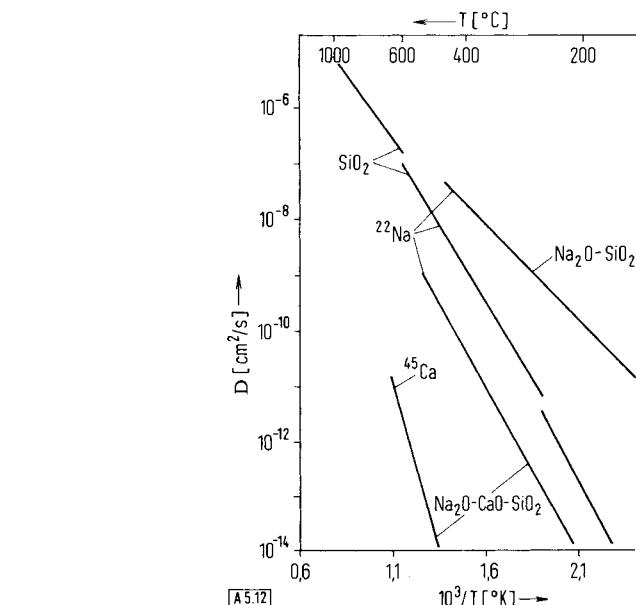


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Diffusion von  $^{22}\text{Na}$  und  $^{45}\text{Ca}$  in Silicatgläsern (vgl. Tabelle 4) [70, 72].

Einkristalle, mit eindeutigen Werten des Diffusionskoeffizienten über den ganzen Aktivitätsbereich beschreibbar sind. Trotz der wenig definierten Struktur des Glases müssen die Plätze, die den wandernden Teilchen zur Verfügung stehen, strukturell und energetisch gleichwertig sein<sup>[70]</sup>. Abweichungen von diesem einfachen Verhalten treten nur in speziellen Fällen auf,

Tabelle 4. Beispiele für die Selbstdiffusion in Gläsern [70, 72].  $D_0$  = Frequenzfaktor,  $Q$  = Aktivierungsenergie.

Glas	Isotop	Temp.-Bereich [°C]	$D_0$ [cm <sup>2</sup> /s]	$Q$ [kcal/mol]
$\text{SiO}_2$ [a]	$^{22}\text{Na}$	170–250	$2.13 \pm 0.29$	$28.3 \pm 0.2$
$\text{SiO}_2$ [a]	$^{22}\text{Na}$	250–600	$0.374 \pm 0.019$	$25.8 \pm 0.1$
$\text{SiO}_2$ [a]	$^{22}\text{Na}$	600–1000	$(4.05 \pm 0.24) \cdot 10^{-2}$	$21.6 \pm 0.1$
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	$^{22}\text{Na}$	100–400	$(2.46 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$	$15.7 \pm 0.1$
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	$^{22}\text{Na}$	200–600	$(3.76 \pm 0.47) \cdot 10^{-2}$	$27.3 \pm 0.2$
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	$^{45}\text{Ca}$	470–600	$(3.39 \pm 0.49) \cdot 10^{-2}$	$56.2 \pm 0.3$

[a] Kieselglas mit Spuren Na.

kann ein Transport an der Oberfläche beobachtet werden (zusammenfassende Berichte s.<sup>[67–69]</sup>).

#### 4.1.4. Gläser

Gläser sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Struktur aus einem mehr oder weniger ungeordneten Netzwerk besteht. Zwar ist durch die Ordnung der einzelnen  $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeder (falls man Kieselgläser oder Silicatgläser als typische Vertreter dieser Substanzklasse ansieht) eine Nahordnung gegeben, durch die unterschiedliche Verknüpfung der einzelnen Tetraeder z. B. zu fünf-, sechs-, siebengliedrigen und größeren Ringen und durch sonstige Unordnung fehlt jedoch die für Kristalle typische Fernordnung. Durch Entmischungsprozesse kann in bestimmten Bereichen zwar ein etwas größerer Ordnungszustand erreicht werden, aber auch diese Strukturen ähneln noch eher denen von Flüssigkeiten als von Kristallen.

Führt man nun an einem homogenen Glas Selbstdiffusionsexperimente (z. B. mit  $^{22}\text{Na}$  an einem Glas aus dem System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ) durch, ergibt sich das zunächst überraschende Ergebnis, daß die Diffusionsprofile, ähnlich wie bei idealen

z. B. wenn durch Entmischungserscheinungen das Glas ein Gefüge aufweist, in dem deutlich unterschiedliche Diffusionsplätze geschaffen wurden<sup>[71]</sup>.

Abbildung 12 zeigt einige typische Diffusionsergebnisse an Gläsern; die zugehörigen  $D_0$ - und  $Q$ -Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt. In binären  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Gläsern ist das  $\text{Na}^+$ -Ion wesentlich beweglicher als in ternären  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Gläsern. Kieselglas mit Spurengehalten im ppm-Bereich nimmt diesbezüglich eine Zwischenstellung ein. Weiterhin ist Abbildung 12 zu entnehmen, daß die doppeltgeladenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen einen wesentlich kleineren Diffusionskoeffizienten und eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie aufweisen als die  $\text{Na}^+$ -Ionen im selben ternären Glas (weitere Ergebnisse über die Selbstdiffusion anderer Ionen oder in anderen Gläsern siehe z. B. in<sup>[24–26, 70, 72]</sup>).

#### 4.2. Chemische Diffusion

Bei der chemischen Diffusion unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung der Diffusionspartner. In Abbildung 3 war

eine Konzentrationskurve im binären System  $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  angegeben worden. Die Auswertung nach Boltzmann-Matano<sup>[9, 10]</sup> (vgl. Abschnitt 2) liefert etwas zu hohe Werte, da die sich bildende Spinellphase ein anderes Molvolumen als  $\text{MgO}$  aufweist. Wird die Kurve dagegen nach Wagner<sup>[11]</sup> ausgewertet, erhält man für  $D_{\text{Fe}}$  die in Abbildung 13 angegebenen Ergebnisse<sup>[18]</sup>. Der Diffusionskoeffizient hängt also sehr deutlich von der Fe-Konzentration in der Substanz ab. Die sich ändernden Werte der Aktivierungsenergie (zwischen 49 und 80 kcal/mol) werden auf das mit der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und dem Gesamtgehalt an Eisen variierende Verhältnis  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{ges.}}$  zurückgeführt.

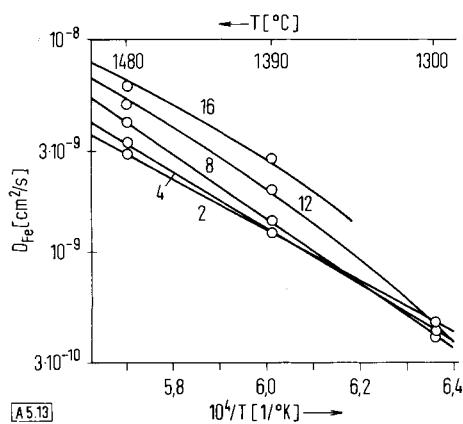


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit von  $D_{\text{Fe}^{3+}}$  im Zweistoffsystem  $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  [18]. Die Zahlen an den Kurven bedeuten den Fe-Gehalt [%].

Abbildung 14 stellt schematisch das Diffusionsverhalten zweier in Kontakt gebrachter Metalle dar. Da beide Komponenten verschiedene Beweglichkeiten aufweisen, treten in beiden Richtungen unterschiedliche Diffusionsströme auf. Jedem Sprung eines Atoms entspricht die Wanderung einer Leerstelle in entgegengesetzte Richtung. Die Folge ist, daß in der einen Probe Leerstellen ausheilen, d. h. sie wird kürzer und gegebenenfalls dünner; in der anderen Probe werden Leerstellen neu gebildet, d. h. sie wird länger und gegebenenfalls dicker. Die Dimensionsänderungen äußern sich insbesondere in einer Verschiebung der ursprünglichen Trennungsebene sowie in

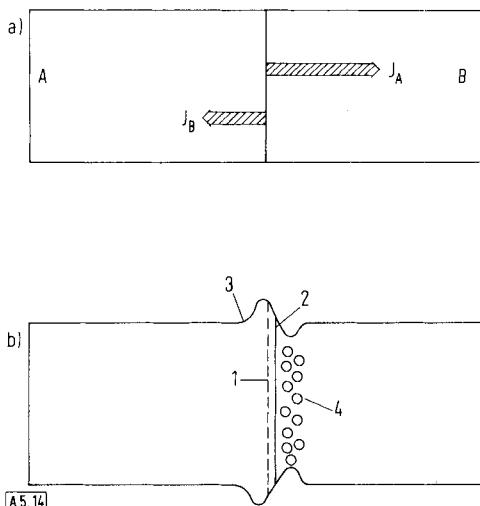
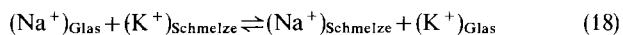


Abb. 14. Schematische Darstellung zur Erklärung des Kirkendall-Effektes [73]. a) Darstellung der Materieströme  $J_A$  und  $J_B$ ; b) Erscheinungsbild nach der Diffusion. 1 bzw. 2 = Schweißebene vor bzw. nach dem Versuch, 3 = Wulst, 4 = Löcher.

der Bildung eines Wulstes auf der einen und einer Einschnürung auf der anderen Seite, die häufig von einer Lochzone begleitet ist. Hier haben sich Leerstellen, statt sich mit dem Gitter ins Gleichgewicht zu setzen, zusammengelagert. Dieses Phänomen wird auch Kirkendall-Effekt genannt<sup>[73]</sup> (nähre Erläuterungen siehe z. B. in<sup>[74]</sup>).

Chemische Diffusion an Gläsern liegt vor, wenn z. B. ein Na-haltiges festes Glas in eine K-haltige Salzschorze eingebracht und die Oberfläche des Glases infolge einer Austauschreaktion der Art



verändert wird. Mit einer Mikrosonde kann durch Messung der Na- und der K-Konzentration im Glas nachgewiesen werden, daß der Na : K-Austausch tatsächlich im Verhältnis 1:1 stattfindet und daß das übrige Glasgerüst (bestehend z. B. aus Si, O, Al) davon nicht berührt wird. Abbildung 15 zeigt in Kurve 1 den nach Boltzmann-Matano<sup>[9, 10]</sup> erhaltenen K-Na-Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  in Abhängigkeit vom Äquivalentbruch der  $\text{K}^+$ -Ionen  $N_K = c_K/(c_K + c_{\text{Na}})$ .

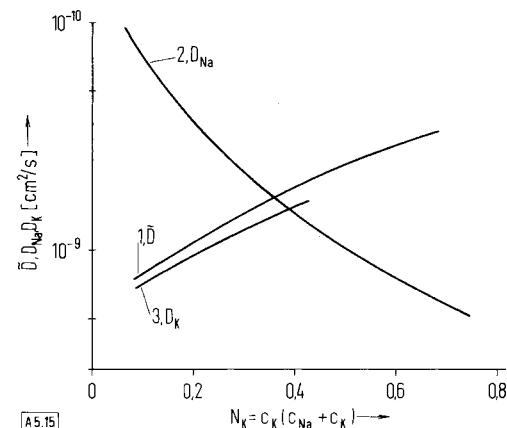


Abb. 15. Zusammenhang zwischen chemischer Diffusion und Selbstdiffusion in Gläsern. Kurve 1: Gemessener Interdiffusionskoeffizient  $\tilde{D}$ ; Kurve 2: gemessener Selbstdiffusionskoeffizient  $D_{\text{Na}}$ ; Kurve 3: nach Gl. (23) berechneter Selbstdiffusionskoeffizient  $D_K$  [77].  $T=400^{\circ}\text{C}$ .

Wenn zwei Kationen unterschiedlicher Beweglichkeit in einem starren Netzwerk aus anionischen Gruppen interdiffundieren, wird zur Aufrechterhaltung gleicher Ionenflüsse – und damit zur Elektroneutralität – ein elektrisches Potential erzeugt. Der Strom  $J_i$  der Ionensorte  $i$  in  $x$ -Richtung läßt sich durch die Nernst-Planckschen Gleichungen<sup>[75]</sup>

$$J_i = \frac{u_i}{z_i F} \cdot \left( RT \frac{\partial c_i}{\partial x} \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} + z_i c_i F E \right) \quad (19)$$

$u$  = elektrochemische Beweglichkeit [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ];  $z$  = Wertigkeit;  $a$  = thermodynamische Aktivität [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ];  $F$  = Faraday-Konstante [ $\text{C}/\text{mol}$ ];  $E$  = elektrische Feldstärke [ $\text{V}/\text{cm}$ ]

beschreiben. Aus diesen Gleichungen und der Bedingung für Elektroneutralität ergibt sich

$$J_A = -\tilde{D} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad \text{und} \quad J_B = -\tilde{D} \cdot \frac{\partial c_B}{\partial x} \quad (20)$$

[\*] Unter „Interdiffusion“ versteht man hier folgenden Spezialfall: binärer Alkalimetallionenaustausch unter Aufrechterhaltung der Stabilität des Si—O-Netzwerkes.

mit dem Interdiffusionskoeffizienten

$$\tilde{D} = \frac{D_A \cdot D_B}{N_A D_A + N_B D_B} \cdot \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln c_A} \quad (21)$$

mit  $N_i = c_i / (c_A + c_B)$ , dem molaren Anteil der Ionensorte i. Nur für den Fall einer idealen Lösung, d.h. für  $\partial \ln a / \partial \ln c = 1$ , ergibt sich die allgemein bekannte Form

$$\tilde{D} = \frac{D_A \cdot D_B}{N_A D_A + N_B D_B} \quad (22)$$

$D_A$  bzw.  $D_B$  = Selbstdiffusionskoeffizienten von A und B [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

Diese Vorstellungen sollen nunmehr auf das in Abbildung 15 gezeigte Beispiel angewendet werden. Kurve 1 stellt den gemessenen Interdiffusionskoeffizienten dar, Kurve 2 zeigt den Verlauf des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_{Na}$ <sup>[76]</sup>, und aus

$$D_K = \frac{\tilde{D} \cdot D_{Na} (1 - N_K)}{D_{Na} - \tilde{D} N_K} \quad (23)$$

lässt sich der Verlauf des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_K$  in diesem System berechnen (vgl. Kurve 3)<sup>[77]</sup>.

Auf eine interessante technische Anwendung solcher Ionen austauschprozesse soll hier noch kurz hingewiesen werden. Wird dieser Prozeß bei einer Temperatur ausgeführt, die weit genug unterhalb der Transformationstemperatur  $T_g$  des Glases liegt (d.h. das Glasgerüst soll vollkommen starr sein), werden durch den Austausch des kleineren  $\text{Na}^+$ -Ions durch das wesentlich größere  $\text{K}^+$ -Ion (0.96 bzw. 1.33 Å) hohe Druckspannungen (bis zu 7000 kp/cm<sup>2</sup>) in der betroffenen Oberflächenschicht erzeugt. Die Spannungen bleiben nur bei starrem Gerüst erhalten. Dieses Verfahren („Chemische Härtung von Gläsern“) wird in steigendem Maße angewendet, um Glasgegenständen eine erhöhte Festigkeit zu verleihen<sup>[78, 79]</sup>.

Wesentlich komplizierter gestalten sich Untersuchungen der chemischen Diffusion in Dreistoffsystemen. Allgemeine Aussagen sind noch nicht möglich (vgl. z.B. Arbeiten über die Systeme  $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[18]</sup> und  $\text{Fe}-\text{Si}-\text{C}$ <sup>[80]</sup> sowie Gläser des Systems  $\text{K}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$ <sup>[81]</sup>).

## 5. Diffusionsmechanismen

### 5.1. Korrelationseffekte

Obwohl in Einkristallen selbst in der Nähe des Schmelzpunktes nur eins von  $10^3$  bis  $10^4$  Teilchen fehlgeordnet ist<sup>[82]</sup>, ist gerade diese Fehlordnung für den Materietransport von entscheidender Bedeutung. Abbildung 16 veranschaulicht vier der möglichen Diffusionsmechanismen für einen einatomigen Kristall. Ein direkter Platzwechsel benachbarter Teilchen ist – insbesondere bei Ionenverbindungen – energetisch unwahrscheinlich (Abb. 16a). Beim direkten Zwischengittermechanismus (Abb. 16b) bewegt sich ein im Zwischengitter befindliches Teilchen in diesem weiter, beim Leerstellenmechanismus (Abb. 16c) ist eine ausreichende Zahl freier Stellen notwendig, während beim indirekten Zwischengittermechanismus (Abb. 16d) ein Teilchen auf einem Zwischengitterplatz ein Teilchen aus dem Gitter auf einen Zwischengitter-

platz hebt und selbst den Gitterplatz einnimmt. Alle diese Elementarschritte benötigen eine spezielle „Schwellenergie“ U (Wanderungsenergie), die der Sattelpunktslage des wandelnden Teilchens zwischen Anfangs- und Endzustand entspricht (vgl. Abb. 17).

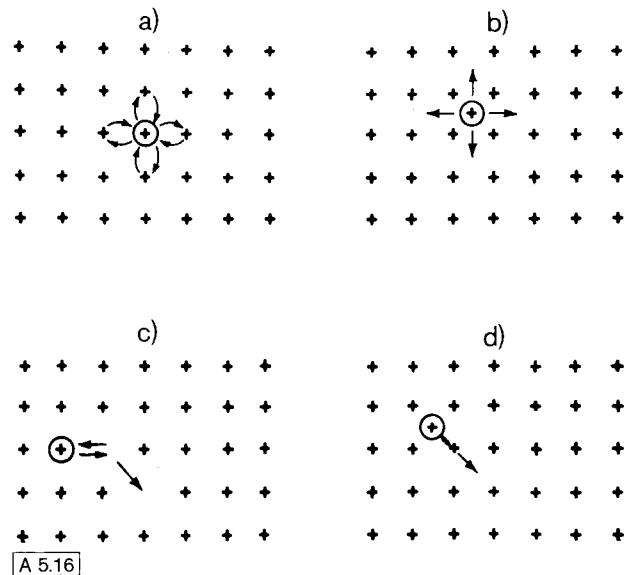


Abb. 16. Schematische Darstellung mehrerer möglicher Diffusionsmechanismen in einem einatomigen Kristall. a) Platzwechselmechanismus,  $f=1$ ; b) direkter Zwischengittermechanismus,  $f=1$ ; c) Leerstellenmechanismus,  $f=0-1$ ; d) indirekter Zwischengittermechanismus,  $f=0-1$ . f = Korrelationsfaktor (s. Gl. (24) und Tabelle 5).

Diffundierende radioaktive Teilchen können sowohl beim Platzwechsel- als auch beim direkten Zwischengittermechanismus Schritte nach allen Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausführen, sofern die Diffusionssubstanz isotrop ist.

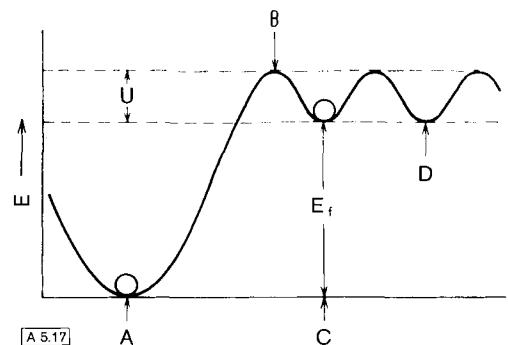


Abb. 17. Schema der potentiellen Energie für ein Teilchen in verschiedenen Gitterpositionen. A = besetzter normaler Gitterplatz, B = Sattelpunktslage beim Übergang ins Zwischengitter, C = besetzter Zwischengitterplatz, D = unbesetzter Zwischengitterplatz,  $E_f$  = Fehlordnungsenergie, U = Schwellenergie.

Beim Leerstellen- und beim indirekten Zwischengittermechanismus sind jedoch nicht mehr alle aufeinanderfolgenden Schritte eines Teilchens gleich wahrscheinlich. Ein Teilchen (vgl. Abb. 16c) wandert z.B. in eine Leerstelle. Der nächste Schritt dieses Teilchens erfolgt aber nur dann in Vorrwärtssrichtung, falls wieder eine geeignete Leerstelle vorhanden ist. Hinter dem Teilchen bleibt aber auf jeden Fall eine Leerstelle zurück, und zwar diejenige, welche das Teilchen durch die Weiterwanderung selbst geschaffen hat. Ähnliches gilt auch

für den indirekten Zwischengittermechanismus (Abb. 16d). Aufeinanderfolgende Schritte sind also nicht mehr unabhängig voneinander; man spricht von einem Korrelationseffekt der Selbstdiffusion. Der diesen Effekt beschreibende Korrelationsfaktor läßt sich aus einer Reihenentwicklung aus der allgemeinen Diffusionsgleichung herleiten zu<sup>[83, 84]</sup>

$$f = 1 + 2 \cos \theta_1 + 2 \cos \theta_2 + \dots \quad (24)$$

$\theta_i$  = Winkel zwischen dem  $i$ -ten und dem  $(i+j)$ -ten Schritt

$f$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, hängt von der Geometrie des Gitters und vom Mechanismus der Diffusion ab und läßt sich aus theoretischen Vorstellungen heraus berechnen (vgl. Tabelle 5)<sup>[85]</sup>.

Tabelle 5. Berechnete Korrelationsfaktoren  $f$  für die Diffusion über einen Leerstellen- (L) oder indirekten Zwischengittermechanismus (i. Z.) [85].

L	$f$	i. Z.	$f$
Diamant	0.5000	AgCl	0.3333
kubisch	0.6531	CaF <sub>2</sub>	0.4
kubisch-raumzentriert	0.7272	CdCl <sub>2</sub>	$f_x = f_z = 0.4$
kubisch-flächenzentriert	0.7815		
hexagonal dichteste Packung	$f_x = f_y = 0.7812$ ; $f_z = 0.7815$		

### 5.1.1. Leitfähigkeitsmethode

Es gibt zwei Möglichkeiten,  $f$  experimentell zu bestimmen. Die erste Methode ist nur bei Ionenkristallen anwendbar. Nach Nernst-Einstein besteht zwischen der Tracerdiffusion

$\text{Ag}^+$ -Ionen (kollineare und nichtkollineare Schritte der beiden beteiligten Teilchen) gibt<sup>[89]</sup>.

Baut man nun jedoch zweiwertige Ionen in das Gitter ein (z. B. CdBr<sub>2</sub> in AgBr-Einkristalle), so gehen die Ag-Zwischengitterplätze auf Kosten der Ag-Leerstellen zurück; der dann gefundene  $f$ -Wert von 0.80 spricht eindeutig für einen Leerstellenmechanismus. Ähnliches wurde mit  $f = 0.78$  auch an CdBr<sub>2</sub>-dotierten AgCl-Kristallen gefunden<sup>[90]</sup>.

Auch auf Gläser, die unter diesen Aspekten Schwermetallhalogeniden ähneln, wurden diese Vorstellungen übertragen<sup>[91, 70]</sup>. Experimentelle  $f$ -Werte um 0.4 bis 0.5 lassen ebenfalls auf einen indirekten Zwischengittermechanismus schließen, wobei man allerdings berücksichtigen muß, daß die noch weitgehend unbekannte Glasstruktur eine Unbekannte in diese Betrachtungen einbringt.

### 5.1.2. Isotopeneffektmethode

Die zweite Möglichkeit,  $f$  experimentell zu bestimmen, besteht darin, den Isotopeneffekt der Selbstdiffusion durch Verwendung unterschiedlicher Isotope desselben Elementes zu messen<sup>[84]</sup>. Da das schwerere Teilchen naturgemäß langsamer ist, erhält man Gl. (26) unter der Voraussetzung, daß beim betrachteten Mechanismus nicht mehr als ein Baustein springt[\*]:

$$f \cdot \Delta K = \frac{1 - D_2/D_1}{1 - \sqrt{m_1/m_2}} \quad (26)$$

$m_1, m_2$  = Massen der diffundierenden Teilchen [g],  $\Delta K \leq 1$

Tabelle 6. Ergebnisse einiger Isotopeneffektmessungen.  $f$  = Korrelationsfaktor,  $\Delta K = \leq 1$ .

Substanz	Isotope	$f \cdot \Delta K$	Mechanismus	Lit.
NaCl	<sup>22</sup> Na, <sup>24</sup> Na	0.78	Leerstellenmechanismus	[84]
Pd	<sup>103</sup> Pd, <sup>112</sup> Pd	$0.8134 \pm 0.0424$	Leerstellenmechanismus	[15]
CoO	<sup>55</sup> Co, <sup>60</sup> Co	$0.582 \pm 0.009$	Leerstellenmechanismus	[31]
AgBr	<sup>105</sup> Ag, <sup>110</sup> Ag	0.29	kollinearer indirekter Zwischengittermechanismus	[92]
Na <sub>2</sub> O—SiO <sub>2</sub> -Glas mit 17.4 Mol-% Na <sub>2</sub> O	<sup>22</sup> Na, <sup>24</sup> Na	0.25	ähnlich wie bei AgBr	[93]

der entsprechenden Ionensorte und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Zusammenhang

$$D_i^* = \frac{\sigma \cdot s_i \cdot k \cdot T}{n_i(z_i e)^2} \cdot f_i \quad (25)$$

$D^*$  = Tracerdiffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ];  $\sigma$  = gesamte spezifische elektrische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ];  $s$  = Überführungszahl;  $k$  = Boltzmann-Konstante [ $\text{J/K}$ ];  $n$  = Anzahl der Ionen/ $\text{cm}^3$ ;  $z$  = Wertigkeit;  $e$  = Elementarladung [ $\text{A} \cdot \text{s}$ ]

Diese Vorstellungen wurden zunächst an Schwermetallhalogeniden wie AgBr und AgCl überprüft<sup>[30, 86–88]</sup>. Die experimentell gefundenen  $f$ -Werte für  $\text{Ag}^+$  zwischen 0.4 und 0.6 stimmen dann mit den berechneten überein, wenn man einen im Kationenteilgitter ablaufenden indirekten Zwischengittermechanismus annimmt. Dies steht auch mit der Tatsache in Einklang, daß bei Schwermetallhalogeniden das Kationenteilgitter infolge von Frenkel-Defekten fehlgeordnet ist. Neuere Untersuchungen an AgCl legen nahe, daß es sogar zwei nur geringfügig unterschiedliche indirekte Zwischengittermechanismen für die

Diese Methode zur Bestimmung von  $f$  ist nicht, wie die Leitfähigkeitsmethode, nur auf Ionenverbindungen beschränkt. Sie läßt sich überall da anwenden, wo zwei geeignete Isotope desselben Elementes existieren, z. B. <sup>22</sup>Na und <sup>24</sup>Na, <sup>55</sup>Fe und <sup>59</sup>Fe, <sup>55</sup>Co und <sup>60</sup>Co, <sup>65</sup>Zn und <sup>69</sup>Zn, <sup>103</sup>Pd und <sup>112</sup>Pd, <sup>105</sup>Ag und <sup>110</sup>Ag usw. So konnten z.B. für NaCl<sup>[84]</sup>, für Pd<sup>[15]</sup> und für CoO<sup>[31]</sup> Leerstellenmechanismen gefunden werden, in Übereinstimmung mit Überlegungen anderer Art, daß sowohl bei Alkalimetallhalogeniden, bei dichtgepackten Metallen als auch bei den meisten Oxiden Leerstellenprozesse vorherrschen sollten.

Der Isotopeneffekt von <sup>105</sup>Ag/<sup>110</sup>Ag am Schwermetallhalogenid AgBr<sup>[92]</sup> läßt dagegen, ähnlich wie die Überlegungen zum Korrelationseffekt, nur den Schluß auf einen indirekten Zwischengittermechanismus zu. Auch an einem Glas aus dem Sy-

[\*] Bei der Teilnahme mehrerer Teilchen, z. B. beim indirekten Zwischengittermechanismus, ist Gl. (26) durch eine etwas kompliziertere Formel zu ersetzen.

stem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  wurde kürzlich der  $^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$ -Isotopeneffekt bestimmt<sup>[93]</sup>. Auch hier wird im Vergleich zum Verhalten des  $\text{Ag}^+$ -Ions in  $\text{AgBr}$  gefunden, daß das  $\text{Na}^+$ -Ion einem indirekten Zwischengittermechanismus unterworfen sein müßte. Tabelle 6 zeigt die experimentell ermittelten Werte.

## 5.2. Thermodynamisch-statistische Überlegungen

### 5.2.1. Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor

Wird der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, können mit der zunächst empirischen Arrhenius-Gleichung (9) die charakteristischen Werte  $D_0$  (Frequenzfaktor) und  $Q$  (Aktivierungsenergie) ermittelt werden. Was sagen nun diese Größen aus?

Dazu sei nochmals auf Abbildung 17 verwiesen. Ein willkürlich herausgegriffenes Teilchen benötigt für einen Diffusionsschritt neben der Fehlordnungsenergie  $E_f$  zusätzlich die Schwellenenergie  $U$ . Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie enthält demnach normalerweise zwei Anteile, und zwar ist  $Q = E_f + U$  für eine einatomige Substanz mit Schottky-Fehlordnung und  $E_f/2 + U$  für eine Ionenverbindung vom Typ  $\text{A}^+ \text{B}^-$ . Die experimentelle Einzelbestimmung beider Energieanteile ist jedoch nur in Sonderfällen möglich, bei Ionenkristallen z. B. unter Zuhilfenahme von Ergebnissen der elektrischen Leitfähigkeit<sup>[82]</sup>. Dies gilt z. B. für die Wanderungsenergie, wenn unterhalb einer bestimmten Temperatur eine „eingefrorene“ Fehlordnung vorliegt oder die Substanz fast keine thermisch aktivierte Fehlstellen enthält. Für diesen Extrinsischen Bereich ist  $E_f \approx 0$  und damit  $Q \approx U$ .

Zwischen Wanderungsenergie  $U$  und Schwingungsfrequenz  $v [\text{s}^{-1}]$  der Teilchen in der Potentialmulde besteht der Zusammenhang

$$v = \frac{1}{2b} \sqrt{U/2m} \quad (27)$$

$b$  = Sprungabstand [cm];  $m$  = Masse des Teilchens [g]

unter der Annahme eines sinusförmigen Diffusionspotentials, das in der Nähe der Gleichgewichtslage durch eine Parabel 2. Grades angenähert wird. Die Schwingungsfrequenz sollte nahe  $v_D$  (Debye-Frequenz) liegen. Einige bisher durchgeführte Vergleiche zeigen z. T. befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. So wurde für rhombisches  $\text{PbO}$  eine Wanderungsenergie von 21.9–27.7 kcal/mol errechnet, während sich  $Q$  aus der Diffusion zu 22.4 kcal/mol ergab<sup>[94]</sup>.

Für den Frequenzfaktor  $D_0$  wird eine Reihe von Beziehungen angegeben; die folgende Gleichung stammt von Zener<sup>[95]</sup>:

$$D_0 = \gamma \cdot f \cdot v \cdot b^2 \exp(\Delta S/R) \quad (28)$$

$\gamma$  = geometrischer Faktor;  $(\Delta S/R)$  = Diffusionsentropiefaktor

$\Delta S$  kann ebenfalls in einen Anteil für die Wanderung des Teilchens und einen Anteil für die Fehlordnungsbildung aufgespalten werden. Für einige Metalle ist es gelungen,  $D_0$  aufgrund dieser oder ähnlicher Gleichungen zumindest näherungsweise zu berechnen und mit experimentellen Werten zu vergleichen (vgl. dazu<sup>[74]</sup>). Allgemein ergeben sich jedoch bei der Berechnung der Diffusionsentropie

$$\Delta S = k \sum_i \ln(v_i/v'_i) \quad (29)$$

Schwierigkeiten, da die Schwingungsfrequenzen  $v_i$  (ungestörtes Gitter) und  $v'_i$  (gestörtes Gitter) unbekannt sind.

In den meisten Fällen besitzt die Entropie daher den Charakter einer anzupassenden Größe. Experimentell wurde die Tendenz festgestellt, daß bei  $(\Delta S/R) > 0$  ein Leerstellenmechanismus, bei  $(\Delta S/R) < 0$  ein Zwischengittermechanismus vorliegt. Die negative Wanderungsentropie kann von lokalen Dichteerhöhungen bei der Zwischengitterdiffusion herrühren, die mit einer Vergrößerung der Schwingungsfrequenzen verbunden sind, denn für  $v'_i > v_i$  folgt

$$\Delta S = k \sum_i \ln(v_i/v'_i) < 0$$

Interessant in diesem Zusammenhang ist vielleicht noch die Tatsache, daß derartige Abschätzungen bei Gläsern negative Entropiefaktoren liefern<sup>[70]</sup>. Dies stützt ebenfalls den Hinweis auf einen Zwischengitterprozeß.

Alle diese Überlegungen führen zu dem Schluß, daß die Diffusion in dichtgepackten Metallen normalerweise über einen Leerstellenmechanismus erfolgt. Bei weniger dichtgepackten Halbleiterkristallen ist eine Beteiligung von Zwischengitterplätzen nicht auszuschließen. Ebenfalls einem Leerstellenmechanismus unterworfen ist die Kationendiffusion in Alkalimetallhalogeniden und in einer Reihe von Oxiden; eine Ausnahme bildet die Anionendiffusion z. B. in  $\text{UO}_2$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{MgO}$ . Hier herrscht ein Zwischengittermechanismus vor. Dieser ist insbesondere bei Stoffen mit Strukturen zu erwarten, in denen große Zwischengitterräume vorliegen (z. B. aufgrund einer Lamellen-, Ketten- oder Schichtstruktur). Gesichert ist weiterhin, daß die Kationendiffusion in Schwermetallhalogeniden einem indirekten Zwischengittermechanismus gehorcht. Es gibt einige Hinweise, daß dies auch für die Alkalimetalldiffusion in Silicatgläsern gilt.

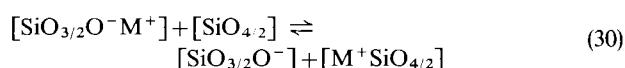
### 5.2.2. Einfluß von Doppelleerstellen

In letzter Zeit mehren sich die Anzeichen dafür, daß sich die Diffusion in einer Reihe von Substanzen nicht über den gesamten Temperaturbereich bis hin zum Schmelzpunkt durch eine einfache Arrhenius-Funktion entsprechend Gl. (9) beschreiben läßt. Je näher man dem Schmelzpunkt kommt, um so stärker werden die Abweichungen. Bei der Cl-Diffusion in  $\text{NaCl}$ <sup>[96]</sup>, bei der Na-Diffusion in  $\text{AgCl}$ <sup>[97]</sup> sowie bei der Ni<sup>[98]</sup> und Ag-Selbstdiffusion<sup>[99]</sup> und in einigen anderen Fällen liegen genügend gesicherte Werte vor. Alle Autoren erklären sie durch das Nebeneinander zweier Mechanismen. Der normale Verlauf wird durch einen Prozeß über Einfachleerstellen, der anomale durch einen Prozeß über Doppelleerstellen beschrieben. Da beide Prozesse unterschiedliche  $D_0$ - und  $Q$ -Werte aufweisen, weicht die resultierende Funktion im Arrhenius-Diagramm vom linearen Verlauf ab.

### 5.2.3. Kenntnis der Fehlordnung

Während man über die Fehlordnung in Halogeniden, Metallen und einfachen Oxiden schon relativ gut Bescheid weiß, sind die Kenntnisse bei komplizierteren Substanzen, z. B. den Silicaten, noch sehr gering<sup>[100]</sup>. Aber auch die Deutung chemischer Diffusionsprozesse in binären oder gar in ternären Systemen aufgrund von Fehlordnungsmodellen steht noch am Anfang<sup>[18, 101]</sup>. Am wenigsten bekannt ist jedoch die Natur der „Fehlordnungszentren“ in Gläsern, die ja ohnehin eine stark

gestörte Struktur aufweisen. Überträgt man die Frenkelsche Auffassung über die Bindung eines Fehlstellenpaars auf ein Glas, hat man folgenden Dissoziationsprozeß in der Struktur zu beachten:



Auf der linken Seite stehen ungeladene Gruppen; die geladenen Komplexe auf der rechten Seite können formal mit einer Leerstelle oder einem Zwischengitter-Ion in einer kristallinen Substanz verglichen werden. Die Anzahl dieser „Defektpaare“ läßt sich, ähnlich wie z. B. bei AgBr, als Funktion der Temperatur berechnen. Nach diesem Modell müßte die gemessene Aktivierungsenergie Q sowohl Anteile der Bildung als auch der Wanderung enthalten.

Legt man dagegen ein von *Charles*<sup>[102]</sup> vorgeschlagenes Modell der Glassstruktur zugrunde, in dem infolge der lockeren Anordnung von vornherein mehr durch Alkalimetall-Ionen besetzbare Stellen als Alkalimetall-Ionen vorhanden sind, würde Q lediglich einen Energieanteil der Wanderung enthalten. Folgt man den Überlegungen von *Lengyel* und *Boksay*<sup>[103]</sup>, sollte diese zweite Möglichkeit bei Gläsern gegeben sein.

## 6. Schlußbetrachtung

Ein Ziel dieses Berichtes war zu zeigen, daß sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Grundlagen des Materietransportes durch Diffusion weitgehend unabhängig von der Art des untersuchten Festkörpers sind. Natürlich sind die Meßverfahren graduell an den betrachteten Stoff anzupassen, und die Diskussion des Mechanismus geht von der vorliegenden Struktur und deren Fehlordnung aus; prinzipiell treten aber bei allen Stoffen dieselben Fragen auf, gleichgültig ob es sich um kristalline oder nichtkristalline Substanzen handelt, ob der Festkörper anorganischer oder organischer Natur ist oder ob es sich um Substanzen mit metallischer, heteropolarer oder sonstiger Bindungsart handelt.

Ein Schwerpunkt weiterer Untersuchungen wird in den nächsten Jahren bei der Diffusion in Mehrstoffsystemen liegen, sowohl bei der phänomenologischen Beschreibung als auch bei der Erklärung aufgrund von Fehlordnungsvorstellungen. Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Versetzungen und Korngrenzen auf den Materietransport sind ebenfalls nötig, wobei auch die Frage nach dem Mechanismus derartiger Prozesse im Vordergrund stehen sollte, denn in diesem Bereich liegen fast keine Kenntnisse vor. Weitere Ergebnisse wären auch bei nichtkristallinen Substanzen wünschenswert; bei Oxidgläsern interessiert dabei insbesondere die Beweglichkeit der das Netzwerk bildenden Teilchen (z. B. Si). Kenntnisse über die Diffusion in Nichttoxidgläsern liegen ebenfalls noch nicht vor. Solche Untersuchungen können auch dazu beitragen, Aussagen über die mit direkten Methoden (z. B. Röntgen-Beugung) wenig zugänglichen Strukturen zu erhalten.

Ein weiterer Trend dieser Untersuchungen wird darin liegen, geringe Abweichungen vom normalen Verlauf verlässlich zu messen und zu deuten. Erhöhung der Meßgenauigkeiten und bessere Charakterisierung der Substanzen können dazu beitragen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, spielen Diffusionsvorgänge auch bei einer Reihe von technischen Prozessen eine

wichtige Rolle. Um diese Prozesse theoretisch besser zu verstehen – und damit die Möglichkeit zu haben, sie u. U. effektiver zu gestalten –, sollten die Erkenntnisse über die Diffusion in Festkörpern stärker als bisher in die Praxis übertragen werden. Da das Vorgehen in diesen Bereichen oft noch stark empirisch geprägt ist, sind Kenntnisse über den Materietransport daher nicht nur von akademischem Interesse.

Eingegangen am 7. Dezember 1972,  
ergänzt am 11. Februar 1974 [A 5]

- [1] W. Jost, Angew. Chem. 76, 473 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 713 (1964).
- [2] W. Jost u. K. Hauffe: Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung. 2. Aufl. Steinkopff, Darmstadt 1972.
- [3] W. Jost: Diffusion in Solids, Liquids, Gases. Academic Press, New York 1952.
- [4] J. Crank: The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford 1957.
- [5] K. Hauffe: Reaktionen in und an festen Stoffen. 2. Aufl. Springer, Berlin 1966.
- [6] H. Schmalzried: Festkörperreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- [7] J. R. Manning: Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals. van Nostrand, Princeton, N. J. 1968.
- [8] P. G. Shewmon: Diffusion in Solids. McGraw-Hill, New York 1963.
- [9] L. Boltzmann, Wied. Ann. 53, 959 (1894).
- [10] C. Matano, Jap. J. Phys. 8, 109 (1933).
- [11] C. Wagner, Acta Met. 17, 99 (1969).
- [12] Z. B. C. M. Lederer, J. M. Hollander u. I. Perlman: Table of Isotopes. 6. Aufl. Wiley, New York 1967.
- [13] W. Rupp, U. Ermert u. R. Sizmann, Phys. Status Solidi 33, 509 (1969).
- [14] G. H. Frischat u. H. J. Oel, Z. Angew. Phys. 20, 195 (1966).
- [15] N. L. Peterson, Phys. Rev. 136, A 568 (1964).
- [16] Vgl. R. Lindner, Acta Chem. Scand. 5, 735 (1951).
- [17] H. Malissa: Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Springer, Wien—New York 1966.
- [18] W. Hering, Ber. Deut. Keram. Ges. 48, 67 (1971).
- [19] F. R. Winslow, J. Metals 16, 589 (1964).
- [20] P. A. Cumming u. P. J. Harrop, AERE-Bericht 1966.
- [21] G. L. de Poorter u. T. C. Wallace, Advan. High Temp. Chem. 4, 107 (1971).
- [22] P. Süptitz u. J. Teltow, Phys. Status Solidi 23, 9 (1967).
- [23] A. L. Dragoo, J. Res. Nat. Bur. Stand. 72 A, 157 (1968).
- [24] G. H. Frischat, Glas-Email-Keramo-Tech. 22, 275 (1971); Glastech. Ber. 45, 309 (1972).
- [25] R. H. Doremus in J. D. Mackenzie: Modern Aspects of the Vitreous State. Vol. 2. Butterworths, London 1962; K. K. Evstrop'ev: Diffusionsprozesse im Glas. Literatur zum Aufbau, Leningrad 1970.
- [26] F. H. Wöhlbier: Diffusion Data. Diffusion Information Center, Solothurn. Bd. 1–7, 1967–1973.
- [27] E. Hoinkis u. H. W. Levi, Z. Naturforsch. 22 a, 226 (1967).
- [28] W. P. Ellis u. N. H. Nachtrieb, J. Appl. Phys. 40, 472 (1969).
- [29] Yu. P. Maslakovets, E. N. Mokhov, Yu. A. Vodakov u. G. A. Lomakina, Soviet Phys. Solid State 10, 634 (1968).
- [30] W. D. Compton u. R. J. Maurer, J. Phys. Chem. Solids 1, 191 (1956).
- [31] W. K. Chen, N. L. Peterson u. O. Reeves, Phys. Rev. 186, 887 (1969).
- [32] A. R. McGhie, H. Blum u. M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 6141 (1970).
- [33] W. Lange, A. Hässner u. G. Mischer, Phys. Status Solidi 5, 63 (1964).
- [34] P. Süptitz, Phys. Status Solidi 12, 555 (1965).
- [35] G. H. Frischat, Phys. Status Solidi 35, K 47 (1969); Ber. Deut. Keram. Ges. 47, 238, 313, 364, 635 (1970); J. Amer. Ceram. Soc. 53, 357 (1970).
- [36] L. G. Harrison, Trans. Faraday Soc. 57, 1191 (1961).
- [37] J. C. Fisher, J. Appl. Phys. 22, 74 (1951).
- [38] A. Hässner u. D. Bergner, Isotopentechnik 1, 193 (1960/61).
- [39] W. Lange u. D. Bergner, Phys. Status Solidi 2, 1410 (1962).
- [40] P. Lacombe, P. Guiraldeng u. C. Leymonie in: Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry. International Atomic Energy Agency, Wien 1962, 179ff.
- [41] J. Kucera, Czech. J. Phys. B 14, 915 (1964).
- [42] W. Lange, A. Hässner u. I. Berthold, Phys. Status Solidi 1, 50 (1961).
- [43] M. Wuttig u. H. K. Birnbaum, Phys. Rev. 147, 495 (1966).

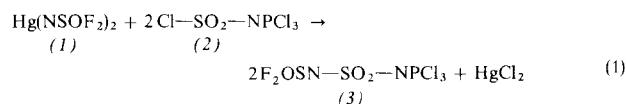
- [44] H. H. G. Jellinek u. K. Juznic, Phys. Status Solidi A 2, 837 (1970); H. H. G. Jellinek u. A. K. Chatterjee, ibid. A 4, 173 (1971).
- [45] J. F. Laurent u. J. Béard, C. R. Acad. Sci. 241, 1204 (1955); J. Phys. Chem. Solids 7, 218 (1958).
- [46] G. H. Frischat, Z. Angew. Phys. 22, 281 (1967); Ber. Deut. Keram. Ges. 44, 232 (1967).
- [47] G. H. Frischat, Ber. Deut. Keram. Ges. 48, 441 (1971).
- [48] I. Zaplatynsky, J. Appl. Phys. 35, 1358 (1964).
- [49] B. J. Wiensch u. T. Vasilos, J. Amer. Ceram. Soc. 47, 63 (1964).
- [50] B. J. Wiensch u. T. Vasilos, J. Amer. Ceram. Soc. 49, 433 (1966).
- [51] A. E. Paladino, L. G. Rubin u. J. S. Waugh, J. Phys. Chem. Solids 26, 391 (1965).
- [52] W. H. Rhodes u. W. D. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc. 49, 521 (1966).
- [53] R. T. P. Whipple, Phil. Mag. 45, 1225 (1954).
- [54] T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jap. 19, 839 (1964).
- [55] H. S. Levine u. C. J. MacCallum, J. Appl. Phys. 31, 595 (1960).
- [56] A. D. LeClaire, Brit. J. Appl. Phys. 14, 351 (1963).
- [57] J. Cabane, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 59, 1123, 1135 (1962).
- [58] A. Hässner u. G. Voigt, Z. Metallk. 59, 559 (1968).
- [59] C. M. Libanti u. F. Dyment, Acta Met. 11, 1263 (1963).
- [60] M. Aucouturier, O. Pinheiro Ribeiro de Castro u. P. Lacombe, Acta Met. 13, 125 (1965).
- [61] G. H. Frischat, Naturwissenschaften 53, 610 (1966).
- [62] E. W. Hart, Acta Met. 5, 597 (1957).
- [63] A. Hässner, Phys. Status Solidi 11, K15 (1965); Neue Hütte 12, 161 (1967).
- [64] A. Hässner, L. Ehrhardt, G. Engelmann u. B. Epler, Neue Hütte 12, 286 (1967).
- [65] T. S. Lundy u. J. I. Federer, Trans. AIME 224, 1285 (1962).
- [66] R. N. Ghostagore, Phys. Rev. 155, 603 (1967).
- [67] P. G. Shewmon in: Fundamental Phenomena in the Materials Sciences. Vol. 3. Surface Phenomena. Plenum Press, New York 1966, S. 111ff.
- [68] C. E. Birchenall u. J. M. Williams in [67], S. 133ff.
- [69] G. Neumann u. J. M. Neumann: Surface Self-Diffusion of Metals. Diffusion Information Center, Solothurn 1972.
- [70] G. H. Frischat, Glashochschule Ber. 44, 93 (1971).
- [71] G. H. Frischat in: Amorphous Materials. Wiley-Interscience, London 1972, S. 235ff.
- [72] G. H. Frischat, J. Amer. Ceram. Soc. 51, 528 (1968).
- [73] A. D. Smigelkas u. E. O. Kirkendall, Trans. AIME 171, 130 (1947).
- [74] H. Wever, Angew. Chem. 75, 309 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 288 (1963).
- [75] R. H. Doremus, J. Phys. Chem. 68, 2212 (1964).
- [76] G. H. Frischat, J. Mater. Sci. 6, 1229 (1971).
- [77] G. H. Frischat u. U. Eichhorn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [78] F. M. Ernsberger, Glass Ind. 47, 422, 481, 542 (1966).
- [79] H. Schröder u. G. Gliemeroth, Naturwissenschaften 57, 533 (1970).
- [80] L. S. Darken, Trans. AIME 185, 435 (1959).
- [81] A. K. Varshneya u. A. R. Cooper, J. Amer. Ceram. Soc. 55, 312 (1972).
- [82] J. Nöltling, Angew. Chem. 82, 498 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 489 (1970).
- [83] J. Bardeen u. C. Herring in: Imperfections in Nearly Perfect Crystals. Wiley, New York 1952, S. 261ff.
- [84] L. W. Barr u. A. D. LeClaire, Proc. Brit. Ceram. Soc. 1, 109 (1964).
- [85] K. Compaan u. Y. Haven, Trans. Faraday Soc. 52, 786 (1956); 54, 1498 (1958).
- [86] R. J. Friauf, Phys. Rev. 105, 843 (1957).
- [87] A. S. Miller u. R. J. Maurer, J. Phys. Chem. Solids 4, 196 (1958).
- [88] R. Steiger, Chimia 18, 306 (1964).
- [89] M. D. Weber u. R. J. Friauf, J. Phys. Chem. Solids 30, 407 (1969).
- [90] J. P. Gracey u. R. J. Friauf, J. Phys. Chem. Solids 30, 421 (1969).
- [91] Y. Haven u. B. Verkerk, Phys. Chem. Glasses 6, 38 (1965).
- [92] N. L. Peterson, L. W. Barr u. A. D. LeClaire, zitiert in [93].
- [93] L. W. Barr, J. N. Mundy u. A. H. Rowe in: Amorphous Materials. Wiley-Interscience, London 1972, S. 243ff.
- [94] B. A. Thompson u. R. L. Strong, J. Phys. Chem. 67, 594 (1963).
- [95] C. Zener in: Imperfections in Nearly Perfect Crystals. John Wiley, New York 1952, S. 289ff.
- [96] L. W. Barr, J. A. Morrison u. P. A. Schroeder, J. Appl. Phys. 36, 624 (1965).
- [97] P. Süptitz, Phys. Status Solidi 12, 555 (1965).
- [98] H. Bakker, Phys. Status Solidi 28, 569 (1968).
- [99] S. J. Rothman, N. L. Peterson u. J. T. Robinson, Phys. Status Solidi 39, 635 (1970).
- [100] G. Borchardt u. H. Schmalzried, Z. Phys. Chem. N. F. 74, 265 (1971).
- [101] B. Ilshner, Festkörperprobleme 10, 415 (1970).
- [102] R. J. Charles, J. Appl. Phys. 32, 1115 (1961).
- [103] B. Lengyel u. Z. Boksay, Z. Phys. Chem. 241, 36 (1969).

## ZUSCHRIFTEN

### Sulfonyl-bis(imidoschwefeloxiddifluorid) aus Trichlorphosphazo-sulfonyl-imidoschwefeloxid-difluorid<sup>\*\*</sup>

Von Christof Jäckh und Wolfgang Sundermeyer<sup>\*</sup>

Durch Umsetzung von Quecksilber-bis(imidoschwefeloxiddifluorid) (1)<sup>[1]</sup> mit Elementhalogeniden ist uns schon die Darstellung zahlreicher, mit anderen Methoden zuvor nicht zu-



[\*] Prof. Dr. W. Sundermeyer und Dipl.-Chem. C. Jäckh  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 274

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Die Aufklärung des Reaktionsverlaufs verdanken wir den massenspektrometrischen Messungen von Herrn Dr. R. Geist.

gänglicher Imidoschwefeloxiddifluoride gelungen<sup>[2, 3]</sup>. (1) reagiert auch mit Trichlorphosphazo-sulfonylchlorid (2)<sup>[4]</sup> quantitativ zu Trichlorphosphazo-sulfonyl-imidoschwefeloxid-difluorid (3).

0.1 mol (1) und 0.2 mol (2) werden in 200 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff 9 h auf 70°C erhitzt. Nach Abkühlen wird das Quecksilberchlorid unter Luftausschluß abgetrennt (G3-Fritte) und das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Reines (3) bleibt als gelbliche, viskose Flüssigkeit zurück, welche hydrolyseempfindlich ist und sich während der Destillation bei 0.01 Torr oberhalb 100°C zersetzt. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse und ihr Massenspektrum identifiziert: m/e = 320/318/316/314 Molekül-Ion (rel. Int. 0.09/2.7/7.3/6.4 %), 283/281/279 F<sub>2</sub>OSN-SO<sub>2</sub>-NPCl<sub>2</sub> (0.08/5.5/6.4 %), 220/218/216/214 SO<sub>2</sub>-NPCl<sub>3</sub> (5.5/34.6/98/100), 164 F<sub>2</sub>OSN-SO<sub>2</sub> (5.5), 150 NPCl<sub>3</sub> (5.5), 115 NPCl<sub>2</sub> (3.6), 100 NSOF<sub>2</sub> (3.7), 80 NPCl (9.1), 67 OSF (10.9), 66 PCI (3.6), 64 SO<sub>2</sub> (9.0), 62 NSO (5.5), 48 SO (7.3), 46 SN (14.5) und 45 NP (5.3). Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -45.8 ppm in CFCl<sub>3</sub> (ext. Standard), das IR-Spektrum Banden