

Über die Diffusion von Silber in Kupfer.

Von

H. Schreiner und H. H. Mayr.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die Diffusion von Kupfer in Silber wurde von *W. Seith* und *E. Peretti*¹ mit Hilfe von analytischen Methoden beobachtet. Eine viel größere Genauigkeit der Diffusionsmessungen ergeben die Radioindikatorverfahren. In der vorliegenden Arbeit wurde unter Benützung des Silberisotops ¹¹⁰Ag die Diffusion des Silbers in Kupfer gemessen. Als Ausgangsmaterial wurde ein Elektrolytkupfer mit 99,95% Cu benützt, das durch Umschmelzen und Ziehen zu einem Stab geformt, von dem Tabletten mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke von 1,5 mm abgedreht wurden. Das Silberisotop ¹¹⁰Ag wurde aus dem Pile in *Harwell* mit einem Reinheitsgrad von 99,95% bezogen. Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Herstellungsprozeß	¹⁰⁹ Ag (n, γ) →	¹¹⁰ Ag	
Strahlung	—	β	γ
Energie der Strahlung in MeV	—	2,97	1,48
		0,57	0,9
		0,19	0,66
		0,09	—
Halbwertszeit	—	225 d	
Ausgangsmaterial	¹⁰⁹ Ag	—	
Andere Isotope	—	keine	
Einheit	—	5 g	

¹ Z. Elektrochem. **42**, 570 (1936).

Bei allen Versuchen wurde ein mit konz. Schwefelsäure getrocknetes Argon als Schutzgas verwendet.

Von den vielen in der Literatur beschriebenen Diffusionsanordnungen wurde im wesentlichen die von *R. Lindner*² beschriebene Apparatur verwendet. Dabei werden zwei Tabletten, von denen die eine aktiv, die andere inaktiv ist, mit ebenen polierten Oberflächen aufeinandergedrückt und unter Druck gehalten, auf die Diffusionstemperatur gebracht. Nach erfolgter Diffusion werden die Tabletten wieder getrennt und die übergegangene Menge der aktiven Komponente bestimmt. Theoretisch ist der Anwendungsbereich dieser Methode unbegrenzt. In der Praxis ist die geringste damit meßbare Diffusion einerseits durch die Größe der Anfangsaktivität gegeben, andererseits wird erst bei einer bestimmten Temperatur die Atombeweglichkeit in der Grenzfläche einen genügenden Kontakt gewährleisten. Die obere Grenze ist durch die bei höheren Temperaturen eintretende Verschweißung festgelegt, wodurch eine beschädigungsfreie Trennung der Tabletten in der Kontaktzone nicht mehr möglich ist.

Stahlfedern, die in der nichterhitzten Zone liegen, übertragen den Druck über Tonröhren auf die zwischen Platinfolien eingespannten Tabletten. Es lassen sich gleichzeitig bis zu vier Tablettenpaare einspannen. Die Temperaturmessung wird durch Pt-Pt/Rh-Thermoelemente durchgeführt. Die Drähte sind im Innern der Tonröhren geführt und berühren mit ihrer Lötstelle die obere Platinfolie. Der Apparat befindet sich in einem unten zugeschmolzenen Quarzrohr mit Schliffhülse und Hahn. Dies gestattet Versuche im Vakuum und unter Schutzgas. Im elektrischen Ofen läßt sich die Anordnung mit einem Regeltransformator während der Versuchsdauer auf konstanter Temperatur halten.

Die Tabletten wurden metallographisch geschliffen und poliert. Je eine Cu- und eine ¹¹⁰Ag-Tablette wurden mit den polierten Flächen gegeneinander in die Apparatur eingesetzt. Anschließend wurde während 30 Min. evakuiert (entgast), darnach mit Argon gespült und die Versuche bei 300 Torr Argonfüllung (20° C) vorgenommen. Die Diffusionsversuche wurden mit jeweils zwei Tablettenpaaren bei 460, 500, 550 und 600° C durchgeführt. Die Diffusionszeit betrug bei 460° 630 Min., bei 500° 288 Min., bei 550 und 600° 144 Min. Nach dem Versuch werden die Tabletten durch Abheben getrennt und die Aktivität des in die Cu-Tablette diffundierten ¹¹⁰Ag gemessen.

Die radioaktiven Messungen wurden gleich nach der Diffusion mit einer Zählglocke (vom Institut für Radiumforschung in Wien freundlicherweise zur Verfügung gestellt) vorgenommen, die Impulse in einem *Neher-Harper*-Zählstromkreis mit 32facher Untersetzungsmöglichkeit verstärkt und von einem Zählwerk registriert.

Zur Auswertung wurde folgende Gleichung herangezogen:

$$S = q C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (1)$$

wobei S = überdiffundierte Menge, q = Kontaktfläche, C_0 = Konzentration in Impulse pro cm^3 , t = Diffusionszeit.

Aus den Meßdaten errechnen sich die in Tabelle 2 angegebenen Diffusionskonstanten.

² J. chem. Soc. London 1949, 395.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante läßt sich mit Hilfe der *Arrheniusschen* Beziehung beschreiben:

$$D = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2)$$

Tabelle 2.

°C	D
460	$1,10 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec.}^{-1}$
500	$3,72 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec.}^{-1}$
550	$1,023 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec.}^{-1}$
600	$7,72 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec.}^{-1}$

Die nach dieser Gleichung ausgewerteten Meßergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Durch die Meßpunkte läßt sich innerhalb der Fehlergrenzen zwanglos eine Gerade legen. Es muß erwähnt werden, daß der

Punkt bei 600° mit einem kleineren Gewicht berücksichtigt ist, da hier schon eine festere Verschweißung eintrat, wodurch eine einwandfreie Trennung der Tabletten erschwert wurde.

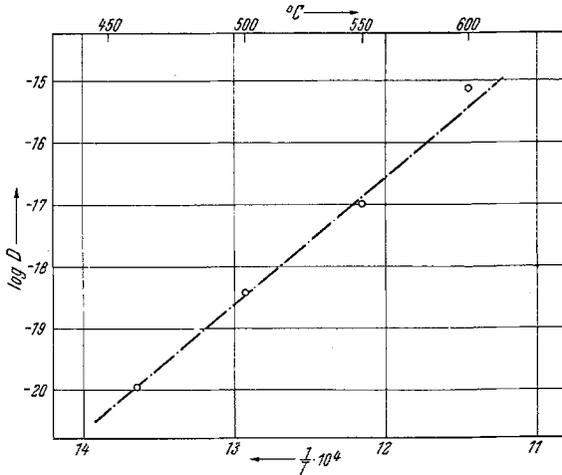


Abb. 1.

Aus Gl. (2) berechnet sich die Aktivierungswärme für den Platzwechselvorgang Silber in Kupfer zu 94800 cal. Dieser Wert ist etwa dreimal größer als für den reziproken Vorgang der Diffusion von Kupfer in Silber¹. Es wurden dort analytische Bestimmungsmethoden angewandt bei Diffusionstemperaturen über 700° C. Um einen Vergleich durchführen zu können, wurde über 100° extrapoliert.

Zusammenfassung.

Es werden die Diffusionskonstanten von ¹¹⁰Ag in Kupfer bei 460, 500, 550 und 600° C mitgeteilt. Zur Anwendung gelangte die Kontaktmethode, bei der eine radioaktive Silbertablette ¹¹⁰Ag auf eine inaktive

Kupfertablette mit ebenen polierten Oberflächen gepreßt und auf Diffusionstemperatur gebracht wurde. Nach beendigter Diffusion wird die inaktive Kupfertablette abgehoben und die Aktivität des eindiffundierten ^{110}Ag in einer Zählrohrapparatur gemessen. Die Ergebnisse erfüllen die *Arrheniussche* Beziehung und es errechnet sich die Aktivierungsenergie für den Diffusionsvorgang Silber in Kupfer zu 94800 cal. Unser weiteres Interesse gilt der gleichen Größe bei Sinterkörpern des gleichen Systems, jedoch mit porösen Komponenten (Sinterkörpern) in Abhängigkeit von deren Vorgeschichte, des Porenvolumens und der Form und Verteilung der Poren.

Zur Theorie der Halogenatbildung.

(Kurze Mitteilung.)

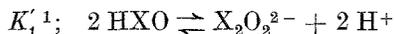
Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 15. Juni 1951. Vorzulegen in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Im Zuge der Durcharbeitung der bekanntlich sehr umfangreichen Literatur über die Kinetik der Halogenatbildung, worüber ich zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichten werde, glaube ich den Mechanismus ermittelt zu haben, der die vielen kinetischen Beziehungen, die für die genannte Reaktion je nach den Versuchsbedingungen aufgestellt worden sind, *einheitlich* decken dürfte.

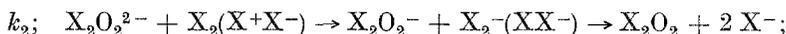
Bildung von Halogenat *aus Hypohalogenit* scheint sich über das vorgelagerte Gleichgewicht



zu vollziehen, gefolgt von dem geschwindigkeitbestimmenden Schritt, der ersten Stufe der Abladung von $\text{X}_2\text{O}_2^{2-}$ durch Halogenkation X^+ zu X_2O_2 :



einer electron transfer Reaktion, der, gleichfalls im Wege von Elektron-Übertragung Abladung auch durch X_2 , in ihrer ersten Stufe mit geschwindigkeitbestimmend, parallel geschaltet sein dürfte:



die weiteren Reaktionslinien sind — abgesehen von ihrer Richtung — dieselben wie jene, die, wie ich vor einiger Zeit am Beispiel des Jodats

¹ Strichelung bedeutet „Gleichgewichtskonstante“, ausgedrückt in Konzentrationen (Mol/l), und nicht in Aktivitäten.

² Mh. Chem. **79**, 178 (1948).