

# Experimente zur Edelgasdiffusion in Alkalihalogenid-Einkristallen

Von S. KALBITZER

Aus dem Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg  
(Z. Naturforsch. 17 a, 1071—1081 [1962]; eingegangen am 9. Juli 1962)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Diffusion von Edelgasen in synthetischen Einkristallen der Alkalihalogenidreihe untersucht. Da mit radioaktiven Isotopen gearbeitet wurde, konnten die Diffusionskonstanten über mehr als zehn Größenordnungen bis herab zu Temperaturen von etwa 100 °C gemessen werden.

Es wurde die Frage des Diffusionsmechanismus der Edelgase untersucht. Verschiedene Mechanismen konnten ausgeschlossen werden; es wird angenommen, daß die Diffusion der Edelgase über Zwischengitterplätze erfolgt. Eine theoretische Abschätzung der Aktivierungsenergie ergibt Werte, die diesen Mechanismus nicht ausschließen.

Der beobachtete Gang der Aktivierungsenergie mit der Gitterkonstanten wird diskutiert.

Weiterhin wurde im Niedertemperaturgebiet Nichtvolumendiffusion beobachtet, die Kristalldefekten höherer Ordnung zugeordnet werden kann.

Da frühere Experimente gezeigt hatten<sup>1, 2</sup>, daß die Diffusion der Edelgase in natürlichen Substanzen (Gesteine, Minerale) von meist komplizierter chemischer und mineralogischer Struktur verwickelten Gesetzmäßigkeiten folgt, wurden in der vorliegenden Arbeit Einkristalle der Alkalihalogenide untersucht. Wir haben uns das Ziel gesetzt, mit radioaktiven Indikatoren Diffusionskoeffizienten bis herab zu relativ niedrigen Temperaturen zu messen, den Einfluß der Gitterkonstanten auf die Diffusion der Edelgase zu studieren und den Diffusionsmechanismus zu bestimmen. Durch Vergleich mit den Ergebnissen an natürlichen Substanzen sollte auch entschieden werden, ob ideale und natürliche Kristalle in der Edelgasdiffusion gemeinsame Züge zeigen.

## I. Experimentelle Methoden

### 1. Herstellung der Proben

Kommerzielle Alkalihalogenide (Fa. Korth, Kiel) wurden auf folgende Art behandelt:

a) Aus größeren Kristallblöcken wurden mit der Rätsklinge Kuben verschiedener Größe abgespalten. Die Fluoride ließen sich ihrer größeren Härte wegen bedeutend schwerer spalten. KF und RbF sind stark hygrokopisch; nach Befreiung von der schützenden Paraffinölschicht mußten sie schnell gespalten und unter Vakuum aufbewahrt werden, damit eine Hydratisierung der Oberfläche vermieden wurde.

b) In den verschiedenen Versuchsreihen wurden die so gewonnenen Kristalle folgender Nachbehandlung unterzogen:

α) Aussortierung guter Kristalle, d. h. solcher mit einwandfreien Kanten und Oberflächen und ohne op-

tisch feststellbare Sprünge; Einwickeln jedes einzelnen Kristalls in Aluminiumfolie zum Schutz gegen Stöße während des Transports und der Bestrahlung im Meiler;

β) Mörsern und Aussieben verschiedener Korngrößen, Einwickeln in Aluminiumfolie;

γ) Aussortierung guter Kristalle, Temperiern bei 550 °C über die Zeit von 6 Stunden, Abkühlen um 5—10 °C pro Stunde bis auf Zimmertemperatur, Einwickeln jedes einzelnen Kristalls in Aluminiumfolie.

c) Diese Proben wurden in Quarzrohre gefüllt; die Rohre wurden auf ca. 10<sup>-3</sup> Torr evakuiert, abgeschmolzen und zur Bestrahlung übergeben.

### 2. Bestrahlung der Proben

Die Methode der Neutronenaktivierung bietet den Vorteil, daß in guter Näherung ein rechteckiges Konzentrationsprofil nach der Bestrahlung vorliegt. Bei Anwendung anderer Methoden (Kristallzüchtung unter Edelgasatmosphäre, Erhitzen der Kristalle unter hohen Edelgasdrücken und Temperaturen) besteht die Gefahr, daß die postulierte Anfangsbedingung nicht erfüllt ist.

Im Reaktor der T.H. München wurden die in Tab. 1 aufgeführten Isotope erzeugt.

Reaktion	$T^{1/2}$	n-Dosis	Aktivität
$K^{39}(n, p)A^{39}$	300 a	$10^{19}$	$200 \mu\text{C/gK}$
$Rb^{85}(n, p)Kr^{85}$	10 a	$10^{19}$	$10 \mu\text{C/gRb}$
$Cs^{133}(n, p)Xe^{133}$	6 d	$5 \cdot 10^{18}$	$30 \mu\text{C/gCs}$
$Li^6(n, t)He^4$	—	$10^{14}$	$(2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ (STP)})/gLi$

Tab. 1. Reaktionsdaten der bestrahlten Proben.

Unter den gegebenen Bestrahlungsbedingungen liegen die durch  $(n, \gamma)$ -Reaktionen erzeugten Konzentrationen an Fremdatomen maximal bei einigen  $10^{-5}$  Atomen/Atom, oft nur in der Größenordnung von einigen  $10^{-6}$ .

<sup>1</sup> H. FECHTIG, W. GENTNER u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta 19, 70 [1960].

<sup>2</sup> H. FECHTIG, W. GENTNER u. S. KALBITZER, Geochim. Cosmochim. Acta 25, 297 [1961].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Für die schweren Edelgase ist die Störung des Rechteckprofils der Konzentration in Oberflächennähe zu vernachlässigen; der Verlust durch Rückstoßkerne liegt bei Korngrößen von einigen Millimetern unter dem  $10^{-5}$ -ten Teil der erzeugten Gesamtmenge. Lediglich bei der Erzeugung von He liegen die Rückstoßverluste bei ca. 1% der Gesamtmenge.

### 3. Meß- und Auswerteverfahren

Die bestrahlten Proben wurden in Quarzrohre gefüllt und unter Edelgasatmosphäre von ca. 10 Torr erhitzt. Die ausdiffundierten Edelgasmengen wurden von unedlen Gasen gereinigt und in GM-Zählern nachgewiesen. Experimentelle Einzelheiten sind in den Arbeiten<sup>1, 2</sup> angegeben.

Die Diffusionskonstanten wurden aus den abgegebenen Gasmengen nach den Formeln von CARSLAW und JAEGER<sup>3</sup> und den Tabellen von REICHENBERG<sup>4</sup> berechnet. Da nur jeweils bei der ersten Messung der Kristall ein rechteckiges Konzentrationsprofil zeigt, wurden die nachfolgenden Auswertungen der abgegebenen Gasmengen rechnerisch angeknüpft.

Die Anwendung der Formeln für Kugelgeometrie auf den vorliegenden Fall kubischer Kristalle zieht einen Fehler nach sich, der jedoch im Gasabgabebereich von 0–95% bedeutend kleiner ist als der Faktor 3 der experimentellen Ungenauigkeit.

## II. Ergebnisse

### 1. Messungen zur Volumendiffusion

Durch umfangreiche Messungen wurde nachgewiesen, daß bei den in diesem Abschnitt mitgeteilten Ergebnissen Volumendiffusion der Edelgase vorliegt.

Dazu wurde die Gasabgabe als Funktion der Zeit, der Einfluß der Korngröße, der Edelgaskonzentration und der Bestrahlung untersucht. Diese Ergebnisse sind zum größten Teil bereits in<sup>2</sup> veröffentlicht worden, so daß hier auf deren Wiedergabe verzichtet werden kann.

Tab. 2 zeigt die Meßergebnisse der Hauptversuchsreihe, in der nur ausgesuchte und getemperte Kristalle verwendet wurden (vgl. Abschn. I, I, b, γ). Es wurden im Mittel pro Substanz an etwa 10 Kristallen insgesamt ca. 50 Messungen gemacht. Die aufgeführten Tabellenwerte sind durch Ausgleichsrechnungen gewonnen worden. Es wurde aus der Lage der Meßpunkte geschlossen, daß diese um eine Gerade im  $1/T - \log D$ -Diagramm streuen. Damit ist die vorgenommene Art der Fehlerrechnung erlaubt (HAPPACH<sup>5</sup>).

Die Abb. 1, 2, 3 zeigen die nach der Ausgleichsrechnung gewonnenen Geraden. Der Übersicht wegen wurden nur die extrapolierten Werte der Diffusionskonstanten bei Zimmertemperatur und am Schmelzpunkt mit den zugehörigen Fehlerbreiten eingezeichnet. Die gestrichelten Linien bedeuten in allen Abbildungen die experimentelle Nachweigrenze, also eine Diffusionskonstante von etwa  $10^{-18}$ ,  $10^{-15}$  und  $10^{-17}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  für  $\text{A}^{39}$ ,  $\text{Kr}^{85}$  und  $\text{Xe}^{133}$ .

Die Diffusion von He in LiF wurde massenspektrometrisch gemessen. Die Nachweigrenzen waren einige  $10^{-9} \text{ cm}^3$  unter Normalbedingungen, da die Heliumdurchlässigkeit des Ofenteils ca.  $5 \cdot 10^{-10}$

Substanz/Edelgas	$d$	$Q$	$D_0$	$D(21^\circ\text{C})$	$D(\text{SP})$	$T(\text{SP})$
LiF/He	2,01	41,8	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-29}$	$3 \cdot 10^{-6}$	870
KF/A	2,67	42,5	$2 \cdot 10^1$	$7 \cdot 10^{-31}$	$1 \cdot 10^{-7}$	846
KCl/A	3,14	40,7	$5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-26}$	$2 \cdot 10^{-4}$	768
KBr/A	3,29	34,7	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{-24}$	$8 \cdot 10^{-6}$	728
KJ/A	3,53	34,9	$6 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^{-23}$	$7 \cdot 10^{-5}$	680
RbF/Kr	2,82	41,7	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-29}$	$3 \cdot 10^{-7}$	760
RbCl/Kr	3,27	37,4	$1 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-24}$	$6 \cdot 10^{-5}$	717
RbBr/Kr	3,43	31,8	$1 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-22}$	$7 \cdot 10^{-6}$	681
RbJ/Kr	3,66	30,9	$8 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^{-21}$	$4 \cdot 10^{-5}$	642
CsBr/Xe	3,71	19,0	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-19}$	$4 \cdot 10^{-10}$	636
CsJ/Xe	3,95	18,4	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-10}$	621

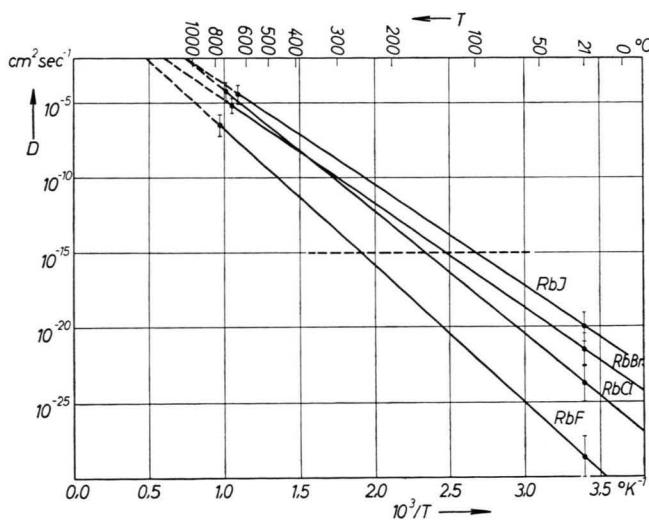
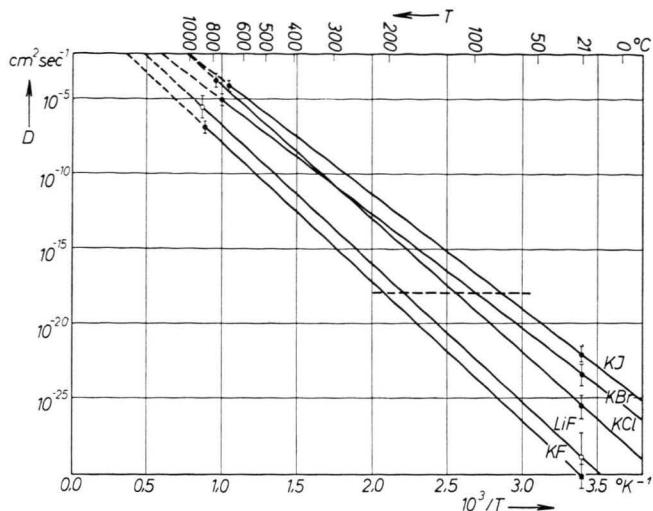
Tab. 2. Meßergebnisse der Hauptversuchsreihe zur Volumendiffusion der Edelgase. Dimensionen: kürzester Gitterabstand  $d$  in Å, Aktivierungsenergie  $Q$  in kcal/Mol, Diffusionskonstante  $D$  in  $\text{cm}^2/\text{sec}$ , Charakteristische Konstante  $D_0$  in  $\text{cm}^2/\text{sec}$ , Schmelzpunkttemperatur  $T(\text{SP})$  in  $^\circ\text{C}$ .

<sup>3</sup> H. S. CARSLAW u. J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press 1959, S. 92 f.

<sup>4</sup> D. REICHENBERG, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 589 [1953].

<sup>5</sup> V. HAPPACH, Ausgleichsrechnung, Verlag B. G. Teubner, Leipzig 1950.

Abb. 1. Diffusionskonstanten  $D$  von Argon in Kaliumhalogeniden und von Helium in LiF in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ . Am Schmelzpunkt und bei Zimmertemperatur sind die extrapolierten Diffusionskonstanten mit den zugehörigen Fehlerbreiten eingetragen. Die Nachweisgrenze ist durch die gestrichelte Linie angedeutet.



$\text{cm}^3/\text{h}$  betrug. Die Heliumkonzentration betrug einige  $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  LiF. Da hier das Konzentrationsprofil wegen des hohen Wirkungsquerschnitts der Reaktion und der größeren Rückstoßverluste stärker gestört ist, sind diese Messungen mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet, die jedoch schwer abzuschätzen ist. Bei kleinen Gasabgaben arbeiten die Effekte des Konzentrationsabfalls zum Kristallinneren und des Rückstoßverlustes gegeneinander, bei mittleren und großen Gasabgaben ist nur der erste Effekt vorhanden, der ein zu hohes  $D$  voraussetzt.

Die nach der Ausgleichsrechnung bestimmten mittleren Fehler der einzelnen Größen der Tab. 2 sind:

$Q: \pm 1 \text{ kcal/Mol}$ ,  $D_0$ : Faktor 2–3,  $D_{21^\circ\text{C}}$ : Faktor 10.

Abb. 2. Diffusionskonstanten  $D$  von Krypton in Rubidiumhalogeniden in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ . Am Schmelzpunkt und bei Zimmertemperatur sind die extrapolierten Diffusionskonstanten mit den zugehörigen Fehlerbreiten eingetragen. Die Nachweisgrenze ist durch die gestrichelte Linie angedeutet.

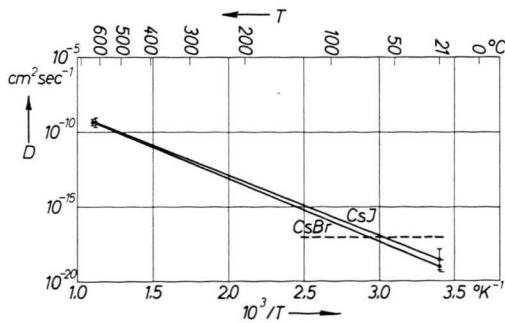


Abb. 3. Diffusionskonstanten  $D$  von Xe in CsBr und CsJ in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ . Am Schmelzpunkt und bei Zimmertemperatur sind die extrapolierten Diffusionskonstanten mit den zugehörigen Fehlerbreiten eingetragen. Die Nachweisgrenze ist durch die gestrichelte Linie angedeutet.

## 2. Leitfähigkeitsmessungen

Zur genaueren Überprüfung des Strahlenschadens und zum Vergleich der A- mit der K-Diffusion in Kaliumhalogeniden wurden Leitfähigkeitsmessungen an unbestrahlten, bestrahlten und bestrahlten-getem-

	$E/2 + U$ (eV)	$U$ (eV)	$\sigma_{SP} \cdot 10^4$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$m$
<b>KCl:</b>				
unbestrahlte	2,01	0,98	2,1	1
	1,80	0,85	1,2	
bestrahlte alt	1,97	0,80	2,5	3
	1,99	0,65	1,7	
bestrahlte frisch	1,68	0,80	1,9	25
	1,78	0,75	1,7	
15 h 180°C	1,74	0,90	1,5	15
48 h 250°C	1,85	0,95	1,5	1
<b>KF:</b>				
unbestrahlte	2,34	1,02	6,0	1
bestrahlte	2,70	1,02	9,0	3
<b>KBr:</b>				
unbestrahlte	1,84	0,89	0,95	1
bestrahlte	1,68	0,75	0,85	8—18
48 h 250°C	1,85	0,85	0,90	7—10
<b>KI:</b>				
unbestrahlte	1,87	—	2,1	1
bestrahlte	1,63	0,89	1,2	4—8
48 h 250°C	1,91	0,81	1,7	5—9

Tab. 3. Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen.

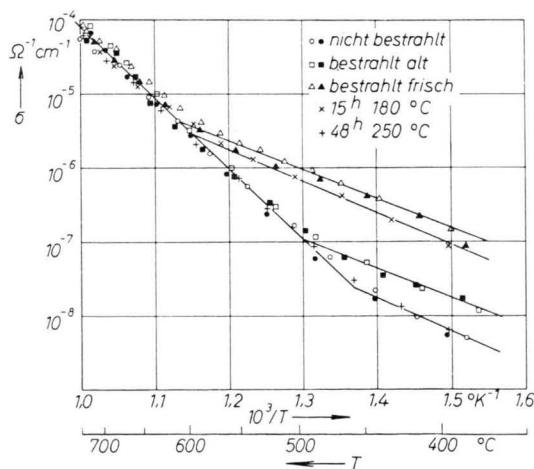


Abb. 4. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von unbestrahlten, bestrahlten und bestrahlungsgetemperten KCl-Kristallen in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ . Temperzeiten und -temperaturen sind angegeben.

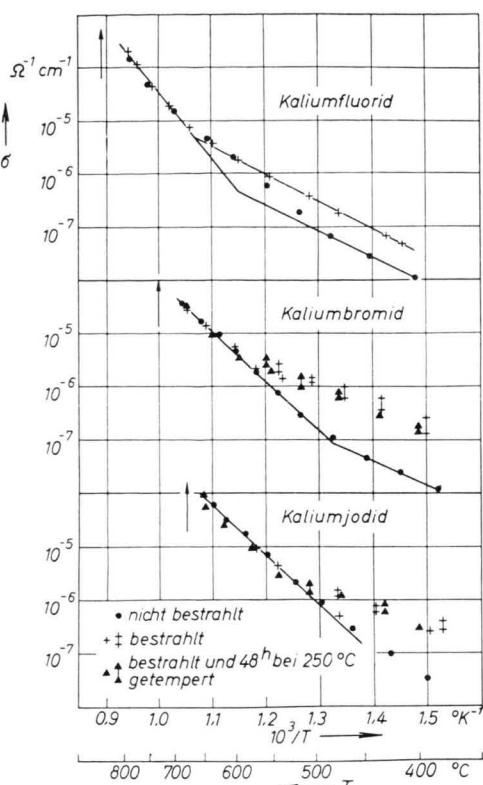


Abb. 5. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von unbestrahlten, bestrahlten und bestrahlungsgetemperten KF-, KBr- und KJ-Kristallen in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ . Temperaturreihen und -temperaturen sind angegeben. Die Schmelzpunkte sind durch eingezzeichnete Pfeile angedeutet.

perten Kristallen durchgeführt<sup>6</sup>. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 und in den Abb. 4 und 5 gezeigt. In der Tabelle sind die Aktivierungsenergie  $U$ , die Fehlstellenenergie  $E/2$ , die Leitfähigkeit am Schmelzpunkt  $\sigma_{SP}$ , die Temperzeit und der Faktor  $m$  der Parallelverschiebung der Störleitungsgeraden angegeben.

### 3. Anteil der Nichtvolumendiffusion

Bei den Kristallen der ersten Meßreihen, die nach dem Spalten nicht getempert worden waren, wurde im Temperaturgebiet um  $100^{\circ}\text{C}$  eine Abweichung der Gasabgabe von der bisher gefundenen Gesetzmäßigkeit gefunden. Wurde nach den Gesetzen der Volumendiffusion die Diffusionskonstante berechnet, so ergaben sich Werte, die bis zu einem Faktor  $10^3$  über der extrapolierten Volumendiffusion lagen.

<sup>6</sup> P. LÄMMERZAHN, Großpraktikumsarbeit 1961, Heidelberg.

sionsgeraden im  $1/T - \log D$ -Diagramm lagen. Dieses Abknicken der Geraden ist offensichtlich auf einen anderen Diffusionsmechanismus zurückzuführen, da sich die Aktivierungsenergie um ca. einen Faktor 2 erniedrigte.

Zur genaueren Untersuchung dieses Effektes wurden 5 verschiedene Proben bei ca.  $100^\circ\text{C}$  untersucht; es handelte sich dabei um gemörserte Kristalle verschiedener Korngrößen. Die Zeitabhängigkeit der Gasabgabe wurde im  $t^{1/2}$ -F-Diagramm analysiert (Abb. 6).  $F = M/M_0$  bedeutet den relativen Verlust an Argon.

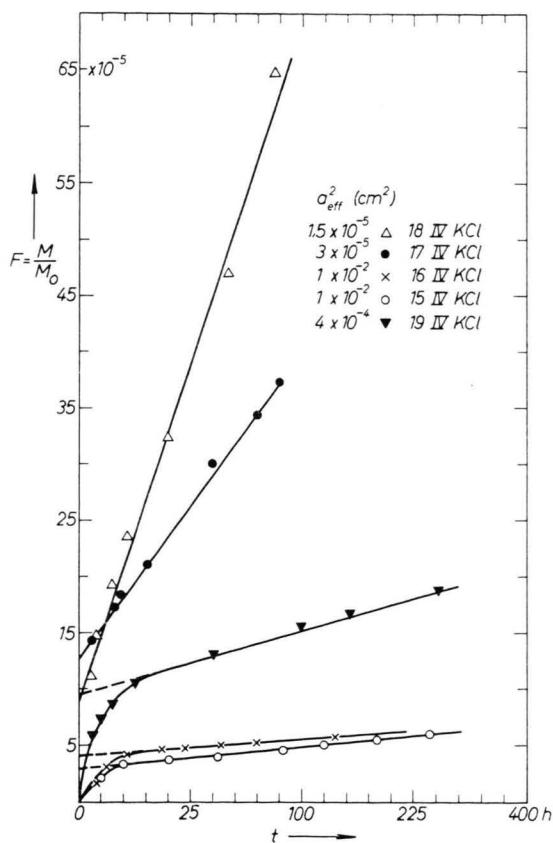


Abb. 6. Zeitlicher Verlauf der Argonabgabe von gemörserten, ungetemperten KCl-Kristallen verschiedener Korngrößen bei  $107^\circ\text{C}$ . Die Geraden stellen die Volumendiffusion dar; der gekrümmte Kurventeil ist durch Anteile der Gasabgabe bestimmt, die nach einem anderen Mechanismus (Nichtvolumendiffusion) entweichen.

In Abb. 7 sind die Ergebnisse aufgeführt, die an Kristallen beobachtet wurden, die bei hohen Temperaturen schnell abgekühlt wurden und anschließend bei niederen Temperaturen auf ihre Gasabgabe hin untersucht wurden.

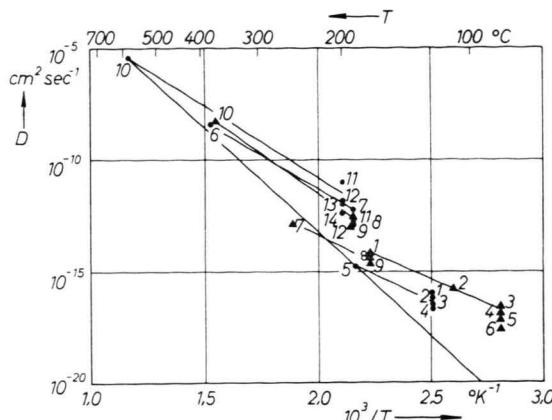


Abb. 7. Messungen zur Nichtvolumendiffusion an gespaltenen, ungetemperten Kristallen (Argon in KCl); die steilere durchgehende Gerade stellt die Volumendiffusion dar. Die Zahlen geben die Reihenfolge der Messungen an und lassen die Temperaturbehandlung erkennen.

### III. Diskussion

#### 1. Mechanismus der Volumendiffusion

Stellvertretend für alle Edelgase und Alkalihalogenide sollen die Verhältnisse an A/KCl untersucht werden.

Der durch eine Kernreaktion erzeugte Argonkern wird in der Mehrzahl der Fälle zunächst auf einem Zwischengitterplatz zur Ruhe kommen. Für die Volumendiffusion kommen allgemein nur die nulldimensionalen Defekte in Frage. Zunächst besteht die Möglichkeit einer Diffusion über Leerstellen. Es wäre denkbar, daß das Argonatom von einer Leerstelle eingefangen wird und dann dem Diffusionsmechanismus der Gitterbausteine folgt. Da die  $\text{Cl}^-$ -Leerstellen praktisch unbeweglich sind, können nur die  $\text{K}^+$ -Leerstellen diesen Effekt besorgen. Dann müßte aber die Argondiffusion sowohl großenordnungsmäßig als auch in der Temperaturabhängigkeit dem von Leitfähigkeitsmessungen her bekannten Bild entsprechen. Nach der für KCl gültigen EINSTEIN-Beziehung<sup>7</sup>, die die Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Diffusionskonstante  $D$  miteinander in der Gleichung  $\sigma = N e^2 D/k T$  verknüpft, wurden aus unseren Leitfähigkeitsmessungen die  $\text{K}^+$ -Diffusionskonstanten errechnet. Die Abb. 8 zeigt Argon- und Kaliumdiffusion zusammen in der bekannten  $1/T - \log D$ -Auftragung. Es fallen zwei Dinge auf:

1.  $D_A$  ist für Temperaturen über  $500^\circ\text{C}$   $10^3$ - bis  $10^4$ -mal größer als  $D_{\text{K}^+}$ ;

<sup>7</sup> J. F. ASCHNER, Phys. Rev. 94, 771 [1954].

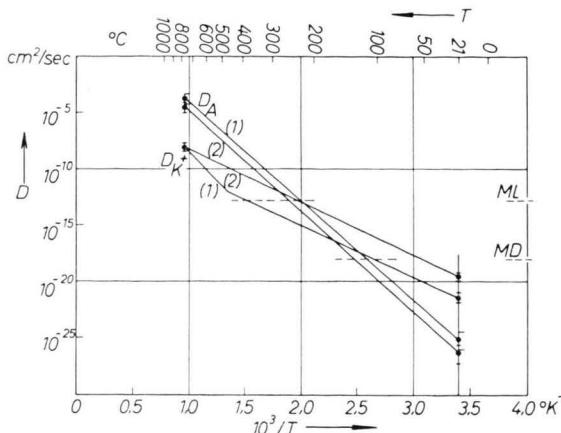


Abb. 8. Argon- und Kaliumdiffusion in KCl als Funktion der Temperatur. Die K-Diffusionskonstanten sind aus den Leitfähigkeitsmessungen errechnet; es wurde reines und Sr-dotiertes KCl verwendet. (1) KCl rein, (2) KCl + 0,07 Molproz.  $\text{SrCl}_2$ , ML = Meßgrenze der Leitfähigkeit, MD = Meßgrenze der Argondiffusion.

2.  $D_A$  zeigt in der Temperaturabhängigkeit keine Knickkurve.

Die erstaunliche Tatsache, daß selbst bei niedrigen Temperaturen, bei denen  $D_{K^+}$  größer als  $D_A$  ist, keine meßbare Beeinflussung der Argondiffusion durch den  $K^+$ -Diffusionsmechanismus stattfindet, wurde in einem weiteren Experiment erhärtet (Abb. 8). Hier ist durch Fremdionendotierung die Zahl der  $K^+$ -Leerstellen um ca. einen Faktor 200 erhöht worden. Selbst unter diesen Umständen, bei einem Unterschied von  $10^3$  in  $D_A$  und  $D_{K^+}$  bei niedrigen Temperaturen, ist keine Beeinflussung in dieser Richtung festzustellen. Die Unterschiede in der Argondiffusion fallen ersichtlich noch in die angegebenen Fehlerbreiten, die Aktivierungsenergien stimmen gut überein.

Alle anderen Kaliumhalogenide zeigen ähnliche Ergebnisse. Aus diesem Befund wird gefolgt, daß das Argon sich nicht nach dem K-Diffusionsmechanismus im Gitter bewegt.

Für diesen Schluß spricht noch eine weitere Tatsache. Bei der Rückordnung der Gitterbausteine des bestrahlten Kristalls durch Tempern ändert sich zwar die Leitfähigkeit des KCl um ca. einen Faktor 20 im Störleitungsgebiet bis zum Wert des unbe-

strahlten Kristalls, die Argondiffusion wird jedoch davon nicht beeinflußt und bleibt im Bereich der experimentellen Genauigkeit konstant.

AMIRKHANOV et al.<sup>8</sup> ziehen aus ihren Messungen der Argondiffusion in Sylvinen den Schluß, daß wahrscheinlich die Diffusion über  $K^+\text{Cl}^-$ -Doppelfehlstellen erfolgt. CURTIS und REYNOLDS<sup>9</sup>, die diesen Mechanismus vorschlugen, berechneten eine Aktivierungsenergie von ca. 1 eV für diesen Mechanismus. Entgegen früheren Annahmen<sup>10</sup> hat sich inzwischen herausgestellt, daß auch bei niederen Temperaturen Doppelfehlstellen bei der Diffusion der Gitterbausteine keine merkliche Rolle spielen<sup>11</sup>. Das läßt den Schluß auf zu geringe Konzentrationen oder zu geringe Beweglichkeiten dieser Defekte zu.

Von bestrahlten Kristallen ist bekannt, daß lediglich während der Regeneration des Gitters (Tempern) Assoziationen von Einzelfehlstellen die Leitfähigkeit des Kristalls verändern, bevor er wieder das normale Leitfähigkeitsbild zeigt<sup>11a</sup>.

Aus diesen Gründen kann auch dieser Mechanismus für die Edelgasdiffusion nicht mehr herangezogen werden.

Nachdem nun Einzel- und Doppelleerstellen als Diffusionsträger ausgeschieden sind, scheint uns der einfachste und wahrscheinlichste Mechanismus die Diffusion des Argons über Zwischengitterplätze zu sein. Für eine Diffusion über höhere Fehlstellen-Assoziationen, die nach Zahl und Beweglichkeit, nach Temperaturverhalten und Aktivierungsenergie die beobachteten Gesetzmäßigkeiten erfüllen müßten, scheint uns nichts zu sprechen. Hingegen scheint uns die Zwischengitterdiffusion mit den experimentellen Tatsachen in Einklang zu stehen:

Außer der Aktivierungsenergie ist keine weitere Zusatzenergie für die Erzeugung spezieller Diffusionsträger aufzubringen. Die Zahl der Zwischengitterplätze ist groß genug, so daß die Erklärung der hohen Diffusionskonstanten möglich ist. Man wird also auch keine komplizierte Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten erwarten. Auf He/LiF und Kr/RbX lassen sich die Folgerungen übertragen. Lediglich für die Xe-Diffusion in den Cs-Salzen ist uns eine Entscheidung nicht möglich, da uns keine Leitfähigkeits- bzw. Diffusionsmessun-

<sup>8</sup> K. I. AMIRKHANOV, S. B. BRANDT, E. N. BARTNITZKI u. S. N. WORONOWSKI, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **126**, No. 6, 538 [1959].

<sup>9</sup> G. H. CURTIS u. J. H. REYNOLDS, Bull. Geol. Soc. Amer. **69**, 150 [1958].

<sup>10</sup> G. J. DIENES, J. Chem. Phys. **16**, 620 [1948].

<sup>11</sup> H. G. VAN BUREN, Imperfections in Crystals, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1960, S. 551.

<sup>11a</sup> H. S. INGHAM u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **117**, 1207 [1960].

gen an diesen Substanzen bekannt sind. Da jedoch auch hier nur eine – wenn auch bedeutend niedrigere – Aktivierungsenergie beobachtet wurde, scheint gleichfalls ein eigener Diffusionsmechanismus für Xe vorzuliegen.

## 2. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Gitterkonstanten

Die Werte der Tab. 2 lassen Gesetzmäßigkeiten erkennen, die den Gitterkonstanten der Kristalle zugeordnet sind. Sowohl für A/KX wie auch für Kr/RbX ist ein Gang nach niederen Werten der Aktivierungsenergie mit steigender Gitterkonstanten zu erkennen. In allen Fällen sind die Unterschiede in den Aktivierungsenergien der Bromide und Jodide sehr gering. Das trifft sowohl für die flächenzentrierten wie auch für die raumzentrierten Kristalltypen zu. Die Heliumdiffusion in LiF fügt sich gut in die Reihe Kr/RbF – A/KF ein. Auffallend niedrig liegen die Werte für Xe/CsX. Bei Zimmertemperatur ist für die Diffusionskonstanten entsprechend ein Gang nach höheren Werten mit steigender Gitterkonstanten festzustellen. So unterscheiden sich z. B. die Diffusionskonstanten für A/KF und A/KJ um ca. 8 Größenordnungen.

$$Q = E_a' - E_a = \exp((r_e + r_k)/r_0) [b_1 c_1 M' \exp(-\sqrt{2} r/2 r_0) + b_2 c_2 M' \exp(-2 r_k/r_0) \exp((1 - \sqrt{2}/2) r/r_0) - b_1 c_1 M \exp(-\sqrt{3} r/2 r_0) - b_2 c_2 M \exp(-2 r_k/r_0) \exp((1 - \sqrt{3}/2) r/r_0)].$$

Es bedeuten

$Q$  = Aktivierungsenergie,  
 $b_1 \sim 10^{-12}$  erg (s. Text),  
 $b_2 \sim 10^{-12}$  erg (s. Text),  
 $c_1 = 1,125$  (Korrekturfaktor nach PAULING<sup>14)</sup>,  
 $c_2 = 0,875$  (Korrekturfaktor nach PAULING<sup>14)</sup>,  
 $M = 4$  (Zahl der nächsten Nachbarionen im Zwischengitterplatz),  
 $M' = 2$  (Zahl der nächsten Nachbarionen im Sattelpunkt),  
 $r_e$  = Edelgasradius,  
 $r_k$  = Radius des Kations, für  $K^+ = 1,33$  Å,  
 $r$  = kürzester Ionenabstand,  
 $r_0 = 0,345$  Å.

Bei der Ableitung ist der Beitrag der übennächsten Nachbarionen vernachlässigt worden. Weiterhin wurde der Anionenradius  $r_a = r - r_k$  eliminiert. Die Faktoren  $b_1$  und  $b_2$  sind der A – K<sup>+</sup>- und der A – X<sup>-</sup>-Wechselwirkung zugeordnet.

<sup>12</sup> M. BORN u. J. E. MAYER, Z. Phys. **75**, 1 [1932]. — J. E. MAYER u. L. HELMHOLTZ, Z. Phys. **75**, 19 [1932].

<sup>13</sup> H. EYRING, S. GLASSTONE u. K. J. LAIDLER, The Theory of

Zur Erklärung dieser Abhängigkeit ist zunächst die Wechselwirkung der Edelgasatome mit den Gitterbausteinen zu beschreiben. Bekanntlich lässt sich die Bindungsenergie eines Teilchens im Kristallverband darstellen<sup>12</sup>:

$$E = E_c - E_a + E_m - E_0;$$

$E$  = Bindungsenergie,  $E_m$  = Multipolenergie,  
 $E_c$  = COULOMB-Energie,  $E_0$  = Nullpunktsenergie,  
 $E_a$  = Abstoßungsenergie,

Für neutrale Teilchen entfällt der COULOMB-Anteil der Wechselwirkung und es tritt der Größe nach das Abstoßungspotential an die erste Stelle. Die Beiträge der Multipolwechselwirkung betragen beim KCl beispielsweise ca. 20% des Abstoßungspotentials, die Nullpunktsenergie nur einige Prozent.

Nach der *Reaction Rate Theorie*<sup>13</sup> kann die Aktivierungsenergie  $Q$  als Differenz der Potentiale vom Grundzustand  $E$  und vom aktivierte Zustand  $E'$  angesehen werden.

Betrachtet man das exponentiell vom Abstand der wechselwirkenden Teilchen abhängige Abstoßungspotential als dominierenden Term in der Summe der Energiebeiträge, so lässt sich durch Anwendung des Formalismus auf den Fall der Zwischengitterdiffusion der Ausdruck ableiten:

Für eine Halogenidreihe (z. B. KF – KJ) erhält man so eine von  $r$  und damit vom Gitterabstand abhängige Funktion der Art:

$$Q(r) = k_0 (k_1 f_1(r) + k_2 b_2(r) f_2(r)) = q_1(r) + q_2(r).$$

In der Funktion  $f_1(r)$  bzw.  $q_1(r)$  wird der Beitrag der Edelgasatom – Kation-Wechselwirkung zusammengefaßt; die Funktion  $f_2(r)$  bzw.  $q_2(r)$  gibt entsprechend die Wechselwirkung von Edelgasatom – Anion wieder;  $f_2(r)$  ist noch mit einer Zusatzfunktion  $b_2(r)$  multipliziert worden, die die Veränderung der Ioneneigenschaften mit wachsendem Ionenradius erfaßt.

Eine recht grobe Abschätzung der Aktivierungsenergie lässt Werte von etwa 2 eV zu, jedoch mit schwer abzuschätzenden Fehlern. Wichtig ist jedoch,

Rate Processes, International Chemical Series, McGraw-Hill Book Company, New York – London 1941.

<sup>14</sup> L. PAULING, Z. Krist. **67**, 377 [1928].

daß damit der Zwischengittermechanismus energetisch nicht auszuschließen ist. Eine genauere Berechnung stößt auf mehrere Schwierigkeiten: unter der Annahme, daß  $r_0$  seinen Wert beibehält, sind der Edelgasradius  $r_e$ , die Werte von  $b_1$  und  $b_2$  und die lokale Gitteraufweitung durch das Fremdatom nur ungenau bekannt.

So sind folgende Radien für Argon angegeben bzw. zu Berechnungen verwendet worden:

PAULING<sup>14</sup>, univalenter Radius 1,54 Å,  
SANDERSON<sup>15</sup>, kovalenter Radius 1,73 Å,  
CURTIS und REYNOLDS<sup>16</sup>, Schätzwert 1,81 Å.

Für die Aktivierungsenergien ergibt sich bei Verwendung der beiden extremen Radien ein Unterschied von etwa einem Faktor 2.

Will man die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Gitterkonstanten untersuchen, so können Vereinfachungen vorgenommen werden. Man zieht  $b_1$  zu dem nun nicht mehr interessierenden Exponentielfaktor vor der Klammer heraus, so daß jetzt nur das Verhältnis  $b_2/b_1$  noch abzuschätzen bleibt und die Gitteraufweitung als Parameter zu variieren ist. Sinnvolle Werte hierfür scheinen zwischen 0 und 10% zu liegen<sup>17</sup>. Für A/KF dürfte das Verhältnis  $b_2/b_1$  nahe bei 1 liegen, da hier das Argonatom mit Ionen gleicher Größe in Wechselwirkung steht. Die Polarisierbarkeiten von  $K^+$  und  $F^-$  liegen mit 0,88 bzw.  $1,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  nahe beieinander. Nimmt man nun an, daß der Abfall der  $b$ -Werte von  $AF^- - AJ^-$  annähernd so verläuft wie der für  $K^+F^- - K^+J^-$ , so sollte ein qualitatives Bild der Abhängigkeit entstehen.

Aus den Tabellenwerten der Arbeit<sup>12</sup> wurde auf die  $b$ -Werte der KX zurückgerechnet; auf KF bezogen verhalten sie sich wie 1,00 : 0,77 : 0,66 : 0,53.

Die Abb. 9 zeigt die errechneten Kurven für A/KX; es dominiert bei kleinen Werten von  $r$  der Abfall der Funktion  $q_1(r)$ , während bei größeren  $r$  dieser Abfall fast vollständig vom Anstieg der Funktion  $q_2(r)$  kompensiert wird. Eine Gitteraufweitung macht sich bevorzugt in  $q_2(r)$  bemerkbar, wodurch der Gang nach niederen Aktivierungsenergien mit steigender Gitterkonstanten stärker ausgeprägt wird.

Physikalisch bedeutet das Verhalten von  $f_1$ , daß mit wachsender Gitterkonstanten die Kaliumionen weiter vom Argonzwischengitteratom abrücken. Das

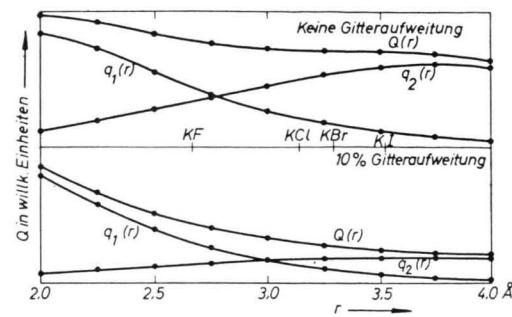


Abb. 9. Berechneter Gang der Aktivierungsenergien mit der Gitterkonstanten ( $r$  = kürzester Ionenabstand). Die Aktivierungsenergie  $Q(r)$  ist als Summe der Argon-Kation-Wechselwirkung  $q_1(r)$  und der Argon-Anion-Wechselwirkung  $q_2(r)$  für die Kaliumhalogenide dargestellt.

Ansteigen von  $f_2$  ist darauf zurückzuführen, daß der Zuwachs im Anionenradius größer ist als die Abstandsänderung Argonatom – Anion.

Die Abb. 10 zeigt die experimentellen Werte der Aktivierungsenergien in ähnlicher Auftragung.

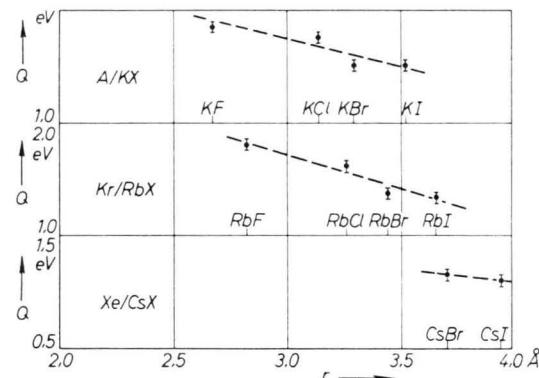


Abb. 10. Die experimentellen Aktivierungsenergien  $Q$  der Edelgase für die Diffusion in Alkalihalogeniden als Funktion der Gitterkonstanten ( $r$  = kürzester Ionenabstand).

Es wäre verfehlt, weitergehende Schlüsse aus dem Vergleich der beiden Kurven zu ziehen, da bei den Rechnungen nur der qualitative Verlauf gekennzeichnet werden sollte. Es wäre Aufgabe einer verfeinerten Rechnung, zu zeigen, wie die etwas hoch liegenden Werte der Chloride erklärt werden können. Die Bromide und Jodide scheinen dem zunehmend abflachenden Gang der Aktivierungsenergien mit höherem  $r$  zu entsprechen.

<sup>15</sup> R. T. SANDERSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 288 [1958].

<sup>16</sup> G. H. CURTIS u. J. H. REYNOLDS, s. Anm.<sup>9</sup>.

<sup>17</sup> H. G. VAN BUREN, s. Anm.<sup>11</sup>, S. 194.

### 3. Erklärung der $D_0$ -Werte

Wie sich durch eine genauere thermodynamische Behandlung der Diffusion zeigen läßt, sind in der vorexponentiellen Konstanten Beiträge von thermodynamischen Potentialen enthalten<sup>18, 19</sup>. JOST<sup>20</sup> führt aus, daß gerade die Abstoßungspotentiale auf eine thermische Gitteraufweitung empfindlich reagieren und beträchtliche Zusatzfaktoren in  $D_0$  erzeugen können. Da beim Diffusionsmechanismus der Edelgase die Aktivierungsenergie nach den Ausführungen der vorhergehenden Abschnitte im wesentlichen von diesen Kräften bestimmt sein sollte, sind hier besonders hohe Beiträge zu erwarten. Es ergibt sich nach der Formel

$$A = \exp(n \alpha E_0/R);$$

$A$ =Zusatzfaktor,  $n=10$  (Exponent des  $b r^{-n}$ -Potentials),  $E_0=40$  kcal/Mol,  $\alpha=4 \cdot 10^{-5}$  1/ $^{\circ}$ C (Ausdehnungskoeffizient für Steinsalz),  $R=2$  cal/ $^{\circ}$ C·Mol

für He/LiF, A/KX und Kr/RbX ein zusätzlicher Faktor von ca. 10<sup>4</sup>. Damit wird  $D_0$ , das nach der einfachen Theorie etwa 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/sec beträgt, in die beobachtete Größenordnung von 10<sup>2</sup> cm<sup>2</sup>/sec gerückt. Mit dieser Herstellung einer Größenordnungsmäßigen Zuordnung von  $D_0$  zu  $Q$  wird festgestellt, daß  $Q$  hauptsächlich vom Abstoßungspotential gebildet wird. Wäre ein COULOMB-Anteil vorhanden, so wären nach der Abschätzung von JOST nur Beiträge von der Größenordnung 10<sup>2</sup> zu erwarten.

Für die Diffusion von Xe in CsBr und CsJ ergibt sich wegen der bedeutend niedrigeren Aktivierungsenergie nur ein Faktor von 10<sup>2</sup>; es wäre also etwa ein  $D_0$  von der Größenordnung 10<sup>0</sup> cm<sup>2</sup>/sec zu erwarten. Der beobachtete  $D_0$ -Wert von 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/sec zeigt somit eine Abweichung der gleichen Größenordnung in der entgegengesetzten Richtung; das ist ein unerwartetes Ergebnis, was von uns im Augenblick nicht zu erklären ist.

### 4. Die Rolle des Strahlenschadens

Bei den bestrahlten Kristallen ergab sich im Vergleich zu unbestrahlten Kristallen ein Leitfähigkeitsverlauf, wie er von erhöhtem Fremdionenzusatz bekannt ist: Parallelverschiebung der Störleitungsgeraden bei konstantem  $U$ . Jedoch im Gegensatz zu einer echten Fremdionendotierung ergab sich nach

hinreichend langer thermischer Behandlung bei KCl- und KF-Kristallen wieder das ursprüngliche Bild. Hier war der Strahlenschaden also wieder ausgeheilt worden. Bei KBr und KJ war das nicht der Fall. Hier ist wegen größerer (n,γ)-Wirkungsquerschnitte die natürliche Fremdionenkonzentration um mehr als einen Faktor 10 angehoben worden. Diese liegt bei 3 · 10<sup>-4</sup> %, wie Vergleichsmessungen mit einem KCl-SrCl<sub>2</sub>-Mischkristall von 7 · 10<sup>-2</sup> % ergeben. Der bestrahlte KCl-SrCl<sub>2</sub>-Mischkristall zeigte nach der Bestrahlung kein verändertes Leitfähigkeitsbild, weil hier die Einflüsse der Bestrahlung eine Größenordnung geringer sind als die der Dotierung.

Es ergab sich im Zusammenhang mit der Argondiffusion die Tatsache, daß in den Grenzen der experimentellen Genauigkeit sowohl bei Kristallen, die einen konstanten wie auch durch Temperi veränderlichen Strahlenschaden zeigten, als auch bei solchen, bei denen auf Grund der hohen Fremdionendotierung der Einfluß des Strahlenschadens auf die Leitfähigkeit nicht feststellbar war, keine Beeinflussung der Argondiffusion beobachtet wurde.

### 5. Mechanismus der Nichtvolumendiffusion

Wie aus Abb. 6 hervorgeht, überwiegt anfangs bei der Gasabgabe ein schnelldiffundierender Anteil, der nicht durch Volumendiffusion entweicht. Da diese Menge sich schnell erschöpft, liegt nach einer bestimmten Zeit wieder reine Volumendiffusion vor. Das entspricht in der Abbildung dem asymptotischen Einlauf der Kurve in die Gerade. Nach Abzug der auf  $t_0=0$  extrapolierten Menge  $F_0$  liegen wieder die Gesetzmäßigkeiten der Volumendiffusion für alle Korngrößen vor. Damit wird einerseits festgestellt, daß der erste schnelldiffundierende Anteil speziellen, fehlgeordneten Kristallbereichen zuzuordnen ist, andererseits, daß die Korngrößenunabhängigkeit der Volumendiffusionskonstanten über einen größeren Bereich gut erfüllt ist. In Tab. 6 sind die Werte der Volumendiffusionskonstanten  $D_v$  und die Quadrate der Kornhalbmesser  $a^2$  eingetragen.

Da in weiteren Meßreihen mit getemperten Spaltstücken dieser Anteil nicht mehr beobachtet wurde, scheint der Spaltprozeß die Ursache dieser Kristallstörungen gewesen zu sein. Mit stärkerer mechan-

<sup>18</sup> N. F. MOTT u. R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University Press, Oxford 1940, S. 29—31.

<sup>19</sup> G. H. VINEYARD u. G. J. DIENES, Phys. Rev. 93, 265 [1954].

<sup>20</sup> W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press Inc., New York 1960, S. 149—150.

scher Beanspruchung (fortgesetztes Mörsern ergibt die kleinste Korngröße mit dem größten  $F_0$ ) scheint die Zahl der Defekte zu steigen. Für diese Annahme spricht weiterhin, daß durch eine Spaltung der schwerspaltbaren Fluoride der nichtreguläre Anteil auf  $10^{-3}$  gesteigert werden konnte.

Da nach Art der Experimente nur aus der Diffusionskinetik Rückschlüsse auf die Diffusion gezogen werden können, ist die Zuordnung dieses Diffusionstyps zu einem speziellen mehrdimensionalen Defekt nicht möglich. Deshalb wird weiterhin von Nichtvolumendiffusion gesprochen werden. Der direkte Nachweis müßte mit autoradiographischen Methoden geführt werden. Aus der Literatur sind Arbeiten in dieser Richtung bekannt<sup>21, 22</sup>.

Für die nun folgende diffusionskinetische Analyse müßte die genaue Diffusionsgeometrie bekannt sein; es läßt sich jedoch die Annahme einer eindimensionalen Diffusion aus einem Zylinder mit undurchlässiger Mantelfläche rechtfertigen. Für größere Verluste gilt nach JOST<sup>23</sup>:

$$F = 1 - k \exp(-Bt); \quad k = 8\pi^2, \quad B = \pi^2 D h^{-2}.$$

Für die experimentell ermittelte Kurve 19-IV wurde diese Gleichung angesetzt; Tab. 4 zeigt die berechneten Werte.

Nr.	$F_{\text{NV}} \cdot 10^5$	$t(h)$	$F_{\text{NV}}/F_{\text{NV}}^0$	$B(\text{sec}^{-1})$	$k$
1	5,47	0,4	0,615	$2,97 \cdot 10^{-4}$	0,50
2	6,90	0,9	0,775	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,40
3	7,63	2,0	0,858	$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,52
4	8,70	6,4	0,977	$1,80 \cdot 10^{-4}$	0,64

Tab. 4. Analyse der Kurve IV-19.

Probe	15-IV	16-IV	19-IV	17-IV	18-IV
$a^2$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$k$	0,67	0,75	0,64	0,43	0,32
$B$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
$D_{\text{KG}}/h^2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
$f$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$f^2$	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$7,9 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
$D_{\text{KG}}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
$D_s$	$1 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$f^2 D_{\text{KG}}$	$6 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$D_v$	$9,7 \cdot 10^{-19}$	$8,6 \cdot 10^{-19}$	$5,9 \cdot 10^{-19}$	$6,7 \cdot 10^{-19}$	$7,5 \cdot 10^{-19}$

Tab. 5. Ergebnisse der Analysen der Kurven aus Abb. 6.

<sup>21</sup> J. F. LAURENT u. J. BENARD, Phys. Chem. Sol. **7**, 218 [1958].

<sup>22</sup> G. LÜCK, Diplomarbeit, Labor für Technische Physik der Technischen Hochschule, München 1959/60.

<sup>23</sup> W. JOST, s. Anm.<sup>20</sup>, S. 35 f.

Die Gesamtmenge der NV-Diffusion beträgt  $F^0_{\text{NV}} = 8,9 \cdot 10^{-5}$  der Gesamtmenge, die im Volumen enthalten ist.

Es ergibt sich  $D_{\text{NV}}/h^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Wird nun  $h$  mit der Kantenlänge des Kristalls angesetzt, so ergibt sich mit  $h = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$  der Wert  $D_{\text{NV}} = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Die Volumendiffusionskonstante bei der gleichen Temperatur beträgt  $6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ; unter diesen Verhältnissen brauchen keine kombinierten Korngrenzen- und Volumendiffusionsformeln angewendet werden, wie sie von FISHER aufgestellt worden sind<sup>24</sup>.

Von HARRISON wird für den Fall, daß die Menge im Kristallvolumen praktisch unbeweglich im Vergleich zu der in den Korngrenzen ist, eine Beziehung zwischen der scheinbaren Diffusionskonstanten  $D_s$ , die auf das gesamte Kristallvolumen bezogen ist, und der Diffusionskonstanten der Korngrenzen  $D_{\text{KG}}$  angegeben<sup>25</sup>:

$$D_s = f^2 D_{\text{KG}}, \quad f = V_{\text{KG}}/V_0;$$

wobei  $f$  der Quotient aus dem wirklichen Korngrenzenvolumen und dem Kristallvolumen ist.

Nehmen wir eine homogene Argonverteilung über den ganzen Kristall an, so ergibt sich  $f = 8,9 \cdot 10^{-5}$ . Einsetzen ergibt:

$$10^{-16} \approx 7,9 \cdot 10^{-9} \cdot 3,0 \cdot 10^{-8} \approx 2 \cdot 10^{-16}.$$

Die Tab. 5 zeigt die entsprechenden Werte für alle Versuchsreihen. Zur Berechnung der Werte der Reihe 17 und 18 standen wegen des steileren Anstiegs der Entgasungskurve weniger Meßpunkte zur Verfügung; deshalb sind die Werte ungenauer.

<sup>24</sup> J. C. FISHER, J. Appl. Phys. **22**, 634 [1951].

<sup>25</sup> L. G. HARRISON, Trans. Faraday Soc. **57**, 1191 [1961].

Die Übereinstimmung der Werte von  $D_S$  und  $\sqrt{2} D_{KG}$  ist erstaunlich gut. Trotz der Willkür in der Wahl von  $h$  scheint das verwendete Modell geeignet zu sein, den Unterschied von  $10^8$  in  $D_S$  und  $D_{KG}$  richtig wiederzugeben.

Weiterhin haben Versuche gezeigt, daß schnelles Abkühlen erhitzter Proben und nachfolgendes Messen bei niedriger Temperatur zu erhöhten Diffusionskonstanten führt, die durch eine Aktivierungsenergie von 25 kcal/Mol ausgezeichnet sind (Abb. 7). Wie die Analyse im  $t^{1/2}$ -F-Diagramm ergab, waren die Defektvolumina durch diese Behandlung zum Teil

wieder gefüllt worden, so daß bei niederen Temperaturen erneut die schon beobachteten Erscheinungen auftraten.

Dem Institutedirektor, Herrn Prof. W. GENTNER, möchte ich herzlich für die Unterstützung und Beratung danken, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit zuteil wurde. Ich verdanke Herrn Prof. C. WAGNER (Göttingen) manche wertvolle Anregung und kritische Beurteilung wichtiger Fragen. Für die freundliche Überlassung von Sr-dotierten KCl-Kristallen danke ich Herrn Prof. R. HILSCH (Göttingen). Ich möchte der T.H. München für alle Bestrahlungen danken.

## Selbstdiffusion in geschmolzenem Kaliummetall

Von J. ROHLIN und A. LODDING

Aus dem Institut für Physik der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforsch. 17 a, 1081—1085 [1962]; eingegangen am 11. September 1962)

Der Selbstdiffusionskoeffizient von flüssigem Kalium ist zwischen  $67^\circ\text{C}$  und  $217^\circ\text{C}$  mittels einer Kapillar-Reservoir-Methode gemessen worden. Die aus den Meßwerten berechnete mittlere Arrhenius-Gerade gab  $D = 1,7 \cdot 10^{-3} \exp(-2550/R T) \text{ cm}^2/\text{s}$ . Die Ergebnisse weisen eine signifikante Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser auf.

Die Diskussion über den Mechanismus der Selbstdiffusion in Flüssigkeiten ist während der letzten Jahre lebhaft gewesen. Mehrere Modelle sind vorgeschlagen worden. Leider ist die Möglichkeit, die Richtigkeit der Theorien zu prüfen, durch ungenügende experimentelle Daten beschränkt. Bisher ist Selbstdiffusion in mehreren Metallen gemessen worden, die Genauigkeit der Messungen und die Weite des untersuchten Temperaturbereiches ist aber, mit wenigen Ausnahmen, zu klein gewesen, um theoretische Folgerungen zu erlauben. Es bestehen außerdem Zweifel über die Anwendbarkeit der bisher verwendeten Meßmethoden. Fast überall sind Methoden angewendet worden, bei denen radioaktiv indizierte Flüssigkeiten in oder aus engen Kapillaren diffundieren; es ist aber (bei Indium) eine Abhängigkeit der erhaltenen Werte vom Kapillardurchmesser beobachtet worden<sup>1</sup>. Die Ergebnisse verschiedener Autoren an gleichen Metallen unterscheiden sich und deshalb ist eine systematische Untersuchung dieser Abhängigkeit erwünscht.

Bei der vorliegenden Arbeit bestand ursprünglich nur die Absicht, zu untersuchen, inwiefern sich die „effektive Selbstdiffusion“ bei Stromdurchgang in flüssigem Kalium<sup>2</sup> von der wahren Selbstdiffusion unterscheidet, und wie weit also der HAEFFNER-Effekt für Selbstdiffusionsmessungen brauchbar ist<sup>3</sup>. Weiter konnte aber auch die Richtigkeit der Selbstdiffusionstheorie nach SWALIN<sup>4</sup> geprüft werden; bei Kalium liegt  $D$  nach dieser Theorie viel höher als bei anderen untersuchten Metallen. Schließlich konnte erneut gezeigt werden, wie die Meßwerte bei der konventionellen Methode vom Durchmesser der Proben abhängen.

### 1. Experimentelles

Die Versuchsanordnung war im Prinzip mehreren früher angewandten<sup>5, 6</sup> ähnlich. Eine Kapillare der Länge  $l$ , an einem Ende geschlossen, enthielt radioaktiv indiziertes Metall. Während der Zeit  $t$  wurde die Kapillare unter der Oberfläche eines inaktiven Metallbades gehalten, wobei das aktive Metall durch das of-

<sup>1</sup> G. CARERI, A. PAOLETTI u. M. VICENTINI, Nuovo Cim. **10**, 1088 [1958].

<sup>2</sup> A. LODDING, Gothenburg Stud. Phys. **1** [1961].

<sup>3</sup> A. LODDING u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **17 a**, 1085 [1962]; nachstehend.

<sup>4</sup> R. A. SWALIN, Acta Met. **7**, 736 [1959]. — C. H. MA u. R. A. SWALIN, J. Chem. Phys. **36**, 3014 [1962].

<sup>5</sup> J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc., Suppl. 381 [1949].

<sup>6</sup> A. LODDING, Z. Naturforsch. **11 a**, 200 [1956].