

hat dann bei der Reduktion auf das Wärmeleitvermögen für die translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade der Molwärme den Anteil zur Wärmeleitung λ mit

$$\lambda_{\text{trans+rot}} = \frac{1,90}{1,25 \cdot 3 \pi} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M} \frac{C_{\text{trans+rot}}}{N_L \cdot \sigma T^2}} \quad (7)$$

anzusetzen⁸, wo $C_{\text{trans+rot}}$ mit 4,96 cal/Mol einzusetzen ist, während der Schwingungsanteil wegen des schlechten Austauschs der Schwingungsquanten beim Stoß⁹ als Diffusion der Schwingungsquanten angesehen werden kann und mit

$$\lambda_{\text{Schw.}} = \frac{N_L}{D C_S \cdot N} \quad (7a)$$

$$(\lambda = \lambda_{\text{trans+rot}} + \lambda_{\text{Schw}})$$

⁸ Vgl. EUCKEN⁴, insbes. S. 324 u. S. 346.

⁹ A. EUCKEN u. H. JAACKS, Z. physik. Chem. (B) **30**, 85 [1935].

in Rechnung geht (D = Selbstdiffusionskoeffizient und C_S = Schwingungsanteil der Molwärme). Das gesamte Wärmeleitvermögen wird dann durch die Summe von Gl. (2) und Gl. (7a) gegeben.

Man erhält so die Wärmeleitwerte von CO_2 : $3,74 \cdot 10^{-5}$ (0°C); $5,59 \cdot 10^{-5}$ (100°C) und $7,75 \cdot 10^{-5}$ (210°C) cal/grad cm, die mit den experimentellen Werten $3,56 \cdot 10^{-5}$; $5,52 \cdot 10^{-5}$ und $7,71 \cdot 10^{-5}$ cal/grad cm bei den gleichen Temperaturen im Einklang stehen¹⁰.

Der Bucher-Forschungsförderung, dem Fonds der Chemie und der Badischen Anilin & Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh., sind wir für die Unterstützung der Arbeit mit Chemikalien und Hilfsmitteln, die zur Durchführung der Untersuchung erforderlich waren, dankbar.

¹⁰ H. GEIER u. K. SCHÄFER, Allgemeine Wärmetechnik **10**, 70 [1961].

Selbstdiffusion adsorbierter Moleküle in porösen Systemen

Von R. HAUL und M. MÜLLER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. **18 a**, 192–196 [1963]; eingegangen am 9. Dezember 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Als Modell-System wird ein poröses SiO_2 -Adsorbens (Preßling aus Aerosil) verwendet, in dem CO_2 adsorbiert wird. In einer Versuchsreihe A wird aus Messungen von Adsorptionsgeschwindigkeiten ein Diffusionskoeffizient D ermittelt, der den Stofftransport unter dem Einfluß eines Druckgradienten beschreibt. In einer Serie B wird das Adsorbens von vornherein bei demselben Gleichgewichtsdruck mit CO_2 belegt und dann die Gasphase mit $^{13}\text{CO}_2$ indiziert. Aus den Austauschgeschwindigkeiten ergibt sich ein Selbstdiffusionskoeffizient D^* . Unter Verwendung der Adsorptionsisotherme kann gezeigt werden, daß in dem untersuchten Bereich der Oberflächenbelegung $\Theta = 0,5$ bis 0,85 die thermodynamisch zu erwartende Beziehung zwischen D und D^* erfüllt ist.

Der Stofftransport adsorbierbarer Gase in porösen Festkörpern kann als Diffusionsvorgang behandelt werden, wenn die freie Weglänge der Moleküle im Vergleich zum Durchmesser der Poren hinreichend groß ist. Unter diesen Umständen kann die viskose (POISEUILLE) Strömung unberücksichtigt bleiben und man hat es nur mit molekularer (KNUDSEN) und gegebenenfalls Oberflächendiffusion zu tun. Der Gesamttransport kann dann durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben werden, dessen Ermittlung mit Hilfe einer Reihe von stationären und nichtstationären Methoden möglich ist¹. Bei derartigen Messungen ist stets die Anwen-

dung einer Druckdifferenz erforderlich, was insofern prinzipielle Schwierigkeiten mit sich bringt, als der Diffusionskoeffizient der adsorbierten Moleküle stark von dem Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängt. Zwar ist es durch geeignete empfindliche Meßvorrichtungen möglich, den Konzentrationsgradienten relativ klein zu halten², aber erst die Anwendung von Isotopen gestattet es, den Diffusionsvorgang bei jeweils konstanter Oberflächenbelegung zu untersuchen³.

Der Zusammenhang zwischen der unter dem Einfluß eines Gradienten des chemischen Potentials erfolgenden Diffusion (D) und der mit Hilfe isotoper

¹ Vgl. P. C. CARMAN, Flow of Gases through Porous Media, Butterworth Scientific Publications, London 1956.

² R. HAUL, H. MOESTA u. B. BODDENBERG, Z. Elektrochem. **66**, 754 [1962].

³ R. HAUL u. D. JUST, Untersuchung der Selbstdiffusion von adsorbiertem Äthylen in porösen Preßlingen aus Zinkoxyd durch Austausch mit deuteriertem Äthylen in der Gasphase; vorgetragen auf der Bunsentagung, Bonn 1960. Angew. Chem. **72**, 630 [1960].



Markierung meßbaren Selbstdiffusion (D^*) ist von DARKEN⁴ sowie von HARTLEY und CRANK⁵ für den Fall binärer Systeme behandelt worden. In einer Reihe von Arbeiten haben sich CARMAN und MILLER kürzlich mit der Gültigkeit dieser Beziehungen für Flüssigkeitsgemische beschäftigt. So wurde beispielsweise im System Heptan–Hexadekan durch Messung des gegenseitigen Diffusionskoeffizienten und der beiden in diesem Fall erheblich unterschiedlichen Selbstdiffusionskoeffizienten die DARKEN–HARTLEY–CRANK-Theorie bestätigt⁶. An fest/flüssig Systemen liegen diesbezügliche Untersuchungen von PARK⁷ vor, in welchen der Transport von Flüssigkeiten und Dämpfen in Hochpolymeren gemessen wurde. BARRER und FENDER⁸ haben unter diesem Gesichtspunkt den Mechanismus der Beweglichkeit von Wasser in Zeolithen mit Hilfe des D_2O/H_2O -Austausches untersucht.

Im folgenden wird über die Diffusion von CO_2 in einem porösen SiO_2 -Adsorbens berichtet, wobei Diffusionskoeffizienten einerseits aus Adsorptionsgeschwindigkeiten⁹, andererseits auf Grund von Austauschversuchen mit Kohlenstoff-13 markiertem Kohlendioxyd ermittelt wurden. Es handelt sich hierbei um ein besonders übersichtliches System, an dem ein Vergleich der „chemischen“ Diffusion und der Selbstdiffusion vorgenommen werden kann.

Experimentelles

Versuchsanordnung

Die Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit und der damit gleichzeitig aufgenommenen Adsorptionisotherme erfolgten mit Hilfe einer üblichen volumetrischen Apparatur, die im linken Teil der Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Der zylindrische, beiderseits offene Aerosil-Preßling befand sich in diesem Fall in dem Glas-kölbchen C bei einer Temperatur von $(194,7 \pm 0,2)^\circ K$.

Zur Messung der Selbstdiffusion diente das Glasgefäß E von etwa 100 cm^3 , in dem sich der gleiche, in diesem Fall jedoch nur einseitig offene Aerosil-Preßling befand. Die intensive Durchmischung der Gasphase erfolgte mit einem Metallblättchen F, das durch eine von außen angebrachte zylindrische Spule N mit einem Multivibrator zum Schwingen gebracht werden konnte. Das mit Quecksilber gefüllte U-Rohr I diente zur In-

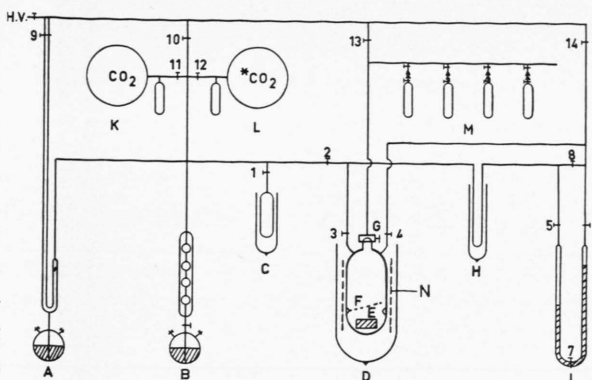


Abb. 1. Versuchsanordnung.

jektion von $^{13}CO_2$ in das in der Austauschzelle befindliche Kohlendioxyd. Der Hahn G mit einer nicht-durchgehenden Bohrung von $0,25\text{ cm}^3$ ermöglichte die Entnahme von Gasproben, die in die Analysengefäße M einkondensiert werden konnten. Die Isotopenanalyse erfolgte mit einem Massenspektrometer der Atlas-Werke, Bremen, Typ CH4 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$.

Substanzen

Das Adsorbens wurde durch Einpressen von Aerosil in eine zylindrische Hülse aus gehärtetem Silberstahl hergestellt. Aerosil (Degussa, Frankfurt) besteht aus nicht-porösen, im wesentlichen kugelförmigen Teilchen mit einer relativ schmalen Teilchengrößenverteilung um 200 Å . Daten des Adsorbens: Länge $11,2\text{ mm}$, Durchmesser $7,0\text{ mm}$, Gewicht $0,415\text{ g}$, Porosität $0,56$, N_2 -BET Oberfläche $172\text{ m}^2/\text{g}$.

Kohlendioxyd wurde mit Perchlorsäure aus $BaCO_3$ p. a. (Merck, Darmstadt) entwickelt und nach Umsublimieren im Vakuum massenspektrometrisch auf seine Reinheit geprüft. Als Ausgangsmaterial für das markierte CO_2 diente $BaCO_3$ mit $44,5\text{ Atomprozent }^{13}C$ (20th Century Electronic Ltd., New Addington, Surrey, England).

Versuchsdurchführung

Bei der Aufnahme der Adsorptionisothermen, die in bekannter Weise erfolgte, wurde gleichzeitig die Druckabnahme bei konstantem Volumen des Adsorptionssystems bis zur Einstellung des Gleichgewichtes zeitlich verfolgt. Die Meßzeiten lagen je

⁴ L. S. DARKEN, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **175**, 184 [1948].

⁵ G. S. HARTLEY u. J. CRANK, Trans. Faraday Soc. **45**, 801 [1949].

⁶ L. MILLER u. P. C. CARMAN, Trans. Faraday Soc. **58**, 1529 [1962].

⁷ G. C. PARK, Trans. Faraday Soc. **53**, 107 [1957]; J. Chim. Physique **55**, 134 [1958].

⁸ R. M. BARRER u. B. E. F. FENDER, J. Phys. Chem. Solids **21**, 12 [1961].

⁹ R. HAUL u. F. R. L. SCHÖNING, Naturwiss. **40**, 507 [1953].

nach dem Bedeckungsgrad der Oberfläche zwischen 5 und 50 Minuten.

Die Austauschversuche verliefen wie folgt: Nach Entgasen des Adsorbens im Hochvakuum und der Einstellung einer Niveaudifferenz im U-Rohr J wurde bei geöffneten Hähnen 2, 3, 6 und 8 CO₂ bis zu dem jeweils gewünschten Gleichgewichtsdruck bei $(194,7 \pm 0,2)^\circ\text{K}$ adsorbiert. Dann wurden die Hähne 3 und 8 geschlossen und das CO₂ aus der Apparatur in K zurückkondensiert. Nach Öffnen von Hahn 5 wurde über Hahn 12 aus L ¹³CO₂ eingelassen bis wieder der Druck erreicht war, der auch in der Austauschzelle herrschte. Durch Einstellung des Quecksilberspiegels auf die im rechten Schenkel des Manometers A befindliche Glasspitze war dies auf einfache Weise exakt möglich. Nun wurde Hahn 2 geschlossen, der Multivibrator eingeschaltet und nacheinander die Hähne 3, 4 und schließlich 7 unter gleichzeitiger Ingangsetzung einer Stoppuhr geöffnet. Durch Ausgleich des Quecksilberniveaus im U-Rohr gelang es so unter Konstanthaltung des Druckes in der Meßzelle sehr rasch etwa 20 cm³ des unmarkierten Kohlendioxids durch die gleiche Menge von 44,7% ¹³CO₂ zu ersetzen. Vor Eintreten in die Meßzelle wurde das markierte CO₂ in der Kühlfalle H vorgekühlt. Blindversuche ohne Anwesenheit des Adsorbens zeigten, daß bereits nach etwa 40 Sek. eine homogene Verteilung der isotopen Moleküle in der Gasphase vorlag. Nachdem die Hähne 3 und 4 geschlossen waren, wurden durch Drehen des Hahnes G Gasproben aus der Meßzelle zu Versuchszeiten entnommen, die so gewählt waren, daß zwischen 50 und 80% des vollständigen Austausches der isotopen Moleküle erfolgt war. Nach Beendigung der Probeentnahme, die insgesamt nur etwa 1% des Volumens der Zelle ausmachte, wurde ohne vollständiges Gleichgewicht abzuwarten das gesamte im Gasraum und im Adsorbens befindliche CO₂ aus der Meßzelle in das Glaskölbchen C inkondensiert. Diese Menge wurde gasvolumetrisch bestimmt und ebenso wie die vor Versuchsbeginn entnommene Probe des unmarkierten Ausgangsgases massenspektrometrisch analysiert.

Unter Berücksichtigung der Genauigkeit mit der die Messungen von Temperatur, Druck und Isotopengehalt erfolgten, können folgende maximale Fehler der einzelnen Bestimmungen der Diffusionskoeffizienten abgeschätzt werden: D (aus der Adsorptionsgeschwindigkeit) $\pm 10\%$, D^* (aus Isotopenaustausch) $\pm 5\%$.

Auswertung

Die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten aus den Geschwindigkeitsmessungen der Adsorption und des Isotopenaustausches erfolgt in prinzipiell gleicher Weise. In einem Fall wird die Abnahme des Druckes, im anderen die des Kohlenstoff-13-Gehaltes in der Gasphase zeitlich verfolgt. Das Diffusionsproblem ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge des Adsorbates bzw. der isotopen Moleküle im System konstant bleibt, die Durchmischung der Gasphase so rasch erfolgt, daß diese als homogen angesehen werden kann und jederzeit das Adsorptions- bzw. Austauschgleichgewicht an der Oberfläche des Adsorbens eingestellt ist.

Lösungen des obigen Diffusionsproblems sind von CARMAN und HAUL¹⁰ angegeben worden. Für den vorliegenden Fall eines plattenförmigen, nur an den beiden Stirnflächen zugänglichen Adsorbens ergibt sich:

$$1 - \frac{w}{w_\infty} = \frac{p - p_\infty}{p_2 - p_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1+\lambda)}{1+\lambda+\lambda^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{4 q_n^2 D t}{L^2}\right), \quad (1)$$

wobei die q_n positive, aufeinander folgende Wurzeln der Gleichung

$$\tan q_n = -\lambda q_n \quad (2)$$

sind. λ ist das Verhältnis der Mole des Adsorbates im Gas (n_g) und im Adsorbens (n_s),

$$\lambda = \frac{n_g}{n_s} = \frac{p_\infty - p_1}{p_2 - p_\infty}; \quad (3)$$

p_2 , p und p_∞ bedeuten die Drucke am Beginn, zur Zeit t und im Gleichgewicht; p_1 den Gleichgewichtsdruck des vorangegangenen Meßschrittes. w und w_∞ sind die bei t und im Gleichgewicht adsorbierten Gasmengen, D der Diffusionskoeffizient und L die Länge des Adsorbens.

Für die vorliegenden Messungen, bei denen $\lambda > 1,5$ war, ist es oberhalb eines Austauschgrades w^*/w_∞^* von 0,55 innerhalb einer Genauigkeit von 2% ausreichend, nur das erste Glied der Summe in Gl. (1) zu verwenden. Damit ergibt sich als Lösung:

$$\log(p - p_\infty) = \log \frac{2(1+\lambda)}{1+\lambda+\lambda^2 q_1^2} (p_2 - p_\infty) - \frac{4 q_1^2 D t}{2,3 L^2}. \quad (4)$$

Diese Beziehung gilt auch für die Austauschversuche mit isotopen Molekülen, lediglich tritt an Stelle

¹⁰ P. C. CARMAN u. R. HAUL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **222**, 109 [1954].

der Drucke p die massenspektrometrisch gemessene relative Intensität des $^{13}\text{CO}_2$:

$$p^* = \frac{\text{Peakhöhe Masse 45}}{\text{Peakhöhe Masse 44}} \times 100; \quad (5)$$

w^*/w_∞ bedeutet in diesem Fall den Austauschgrad.

Trägt man entsprechend Gl. (4) $\log(p - p_\infty)$ bzw. $\log(p^* - p_\infty^*)$ gegen t auf, so sollten sich Geraden ergeben, aus deren Neigung der betreffende Diffusionskoeffizient berechnet werden kann.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Ein typisches Beispiel für die Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten aus Messungen der Austauschgeschwindigkeit der isotopen Moleküle nach Gl. (4) ist in Abb. 2 veranschaulicht. Man erkennt hieraus, daß die Meßpunkte wie gefordert oberhalb eines Austauschgrades w^*/w_∞ von etwa 0,5 auf einer Geraden liegen, die durch den aus λ , p_2^* und p_∞^* berechneten Achsenabschnitt verläuft. Hierbei ist p_2^* ,

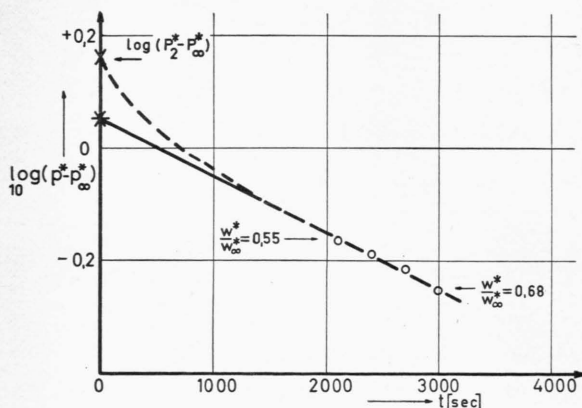


Abb. 2. Beispiel für die Bestimmung eines Selbstdiffusionskoeffizienten. Ausgezogene Gerade nach Gl. (4), gestrichelte Kurve nach Gl. (1), * berechneter Achsenabschnitt.

der unmittelbar nach Injektion des $^{13}\text{CO}_2$ in die Austauschzelle herrschende relative $^{13}\text{CO}_2$ -Gehalt, nicht direkt meßbar. Dieser kann jedoch nach Gl. (3) aus dem Isotopengehalt des Gases vor Injektion mit markiertem CO_2 (p_1^*), dem Isotopengehalt im Gleichgewicht (p_∞^*) und λ ermittelt werden. λ gewinnt man aus der Messung der insgesamt in der Austauschzelle im Gas und Adsorbens vorhandenen CO_2 -Menge ($n_g + n_s$). Außerdem kann aus der Adsorptionsisotherme die bei dem betreffenden Gleichgewichtsdruck vorhandene Menge des adsorbierten CO_2 (n_s) entnommen werden. Der auf diese Weise

unabhängig von den Geschwindigkeitsmessungen berechenbare Achsenabschnitt kann daher als Kontrolle für die Güte der Messungen dienen (Abb. 2). Mit Hilfe des aus der Neigung ermittelten Diffusionskoeffizienten wurde zur Veranschaulichung des gesamten zeitlichen Verlaufs des Austauschvorganges der gestrichelt gezeichnete Anfangsteil nach Gl. (1) unter Berücksichtigung höherer Glieder der Summe berechnet. Bei der Auswertung der Adsorptionsgeschwindigkeitsmessungen wurden analoge Diagramme $\log(p - p_\infty)$ gegen t erhalten.

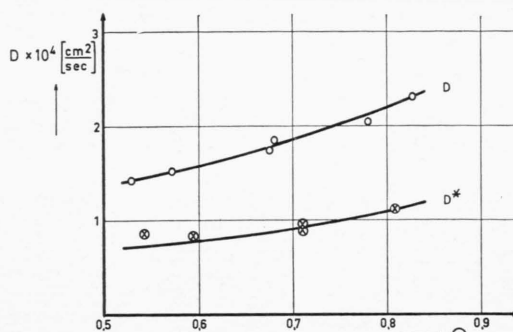


Abb. 3. Vergleich der Diffusionskoeffizienten D aus Adsorptionsgeschwindigkeiten und der Selbstdiffusionskoeffizienten D^* aus Isotopenaustauschversuchen. Untere ausgezogene Kurve aus der oberen nach Gl. (11) berechnet.

Die so ermittelten Diffusions- (D) und Selbstdiffusionskoeffizienten (D^*) sind in Abb. 3 in Abhängigkeit von der im Gleichgewicht vorhandenen Oberflächenbelegung Θ , dem Bruchteil der vollbesetzten Monoschicht, dargestellt. Der Bereich $\Theta = 0,5$ bis $0,85$ wurde gewählt, da unter diesen Umständen die Versuchsbedingungen für die Messung der Selbstdiffusion besonders günstig sind. Einerseits war der Gasdruck groß genug, so daß die Entnahme jeweils einer Gasprobe für die massenspektrometrische Analyse ausreichte. Andererseits durfte der Druck nicht zu groß gewählt werden, damit die freie Weglänge hinreichend groß blieb. Außerdem war bei $\Theta = 0,85$ der Diffusionsvorgang im Adsorbens langsam, so daß im Vergleich hierzu die Durchmischung der Gasphase ausreichend schnell verlief. In der Nähe der vollbesetzten Monoschicht nimmt dagegen die Diffusionsgeschwindigkeit stark zu, so daß diese Bedingung unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht mehr hinreichend erfüllt wäre.

Bei der Diskussion des Zusammenhanges zwischen D und D^* geht man von der allgemein für binäre Systeme geltenden Theorie von HARTLEY und

CRANK⁵ aus. Im vorliegenden Fall kann das im Porenraum und an den Porenwänden vorhandene CO₂ als Komponente A und das SiO₂-Gerüst als Komponente B aufgefaßt werden. Damit liegt ein Spezialfall der allgemeinen Theorie vor, insofern als erstens der Diffusionskoeffizient der Komponente B

$$D_B = 0 \quad (6)$$

ist und zweitens das Gesamtvolumen V des Systems durch den Preßling gegeben ist und sich bei der CO₂-Adsorption nicht ändert. Dies bedeutet, daß das partielle Molvolumen der Komponente A

$$\frac{\partial V}{\partial n_A} = V_A = 0 \quad (7)$$

und $V = n_B V_B$ bzw. $\frac{n_B}{V} \cdot V_B = C_B^V V_B = 1$ (8)

ist, wobei n_A und n_B die Molzahlen der Komponenten A und B sind. Das partielle Molvolumen V_B ist gleich dem Molvolumen des Preßlings V_B^0 :

$$V_B = V_B^0. \quad (9)$$

Unter diesen Umständen wird der hier gemessene Diffusionskoeffizient D identisch mit dem sog. „intrinsic“ Diffusionskoeffizienten D_A , wie er von HARTLEY und CRANK⁵ definiert wurde. Zwischen D_A und dem zugehörigen Selbstdiffusionskoeffizienten besteht die DARKENSche Beziehung⁴:

$$D = D_A = D_A^* \frac{d \ln a_A}{d \ln c_A}. \quad (10)$$

Die Aktivität des adsorbierten CO₂ (a_A) ist durch den relativen Gleichgewichtsdruck p/p_0 gegeben, wobei p_0 den Sättigungsdruck des Adsorbates bei der betreffenden Temperatur bedeutet. Die Konzentration c_A [Mole/cm³] ist proportional der adsorbierten CO₂-Menge y [Mole/g Adsorbens]. Somit ist:

$$D = D^* \frac{d \ln p}{d \ln y}. \quad (11)$$

Zur Berechnung des Aktivitätsbeitrages aus der Adsorptionsisotherme (Abb. 4) trägt man $\log p$ gegen $\log y$ auf, wie dies Abb. 5 zeigt. In dem untersuchten Bereich der Oberflächenbelegung $\Theta = 0,5$ bis 0,85 resultiert eine Gerade, aus deren Steigung sich der Faktor $d \ln p / d \ln y$ zu 2,0 ergibt. Bei kleineren Θ -Werten würde man im HENRYSchen Bereich ($y \sim p$) den Faktor 1 erhalten, während das Verhalten bei höheren Belegungen vom Typ der Adsorptionsisotherme abhängt.

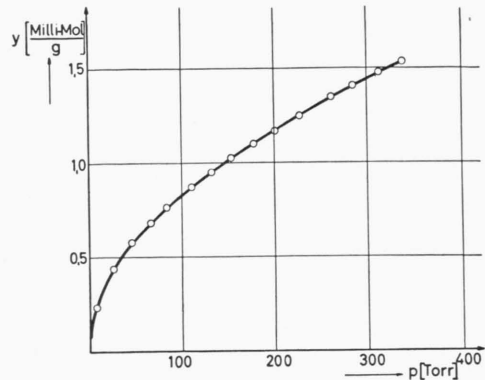


Abb. 4. Adsorptionsisotherme: CO₂ an SiO₂-Adsorbens. $T = 194,7^\circ \text{K}$.

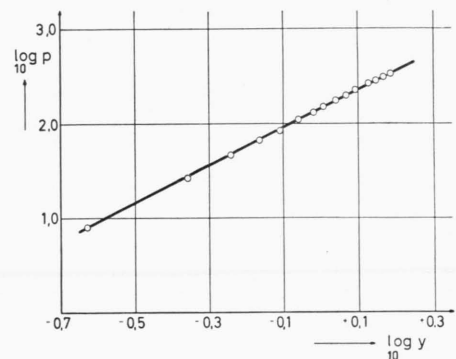


Abb. 5. Berechnung des Aktivitäts-Beitrages $d \ln p / d \ln y$ zur Diffusion.

In Abb. 3 ist mit Hilfe des Faktors $d \ln p / d \ln y = 2$ aus den Diffusionskoeffizienten D der untere Kurvenverlauf für die Selbstdiffusionskoeffizienten D^* berechnet worden. Man erkennt, daß die mit Kreuzen eingetragenen Meßwerte aus den Isotopenaustauschversuchen auf der so berechneten Kurve liegen. Wie oben erwähnt, würden sich bei geringerer Oberflächenbelegung die beiden Diffusionskoeffizienten nähern und im HENRYSchen Bereich identisch werden. Die Übereinstimmung der gemessenen mit den aus Adsorptionsgeschwindigkeiten berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten zeigt die Gültigkeit der DARKENSchen Beziehung für das vorliegende System. Dies ist zugleich ein Hinweis dafür, daß der Mechanismus des Stofftransportes bei der unter dem Einfluß eines Gradienten des chemischen Potentials erfolgenden Diffusion und bei der Selbstdiffusion der gleiche ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.