

## Selbstdiffusion in Bleisilikaten

ROLAND LINDNER

*Abteilung „Kristallkinetik“, Institut für Silikatforschung, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, Schweden*

(Unter experimenteller Mitarbeit von F. Karnik und P. Löwenhard)

Verbindungen zwischen Bleioxyd und Kieselsäure haben Bedeutung als Bestandteil vieler Gläser und ihre Bildung aus den Komponenten, sei es oberhalb<sup>1</sup>, sei es unterhalb des Schmelzpunktes<sup>2,3</sup> ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.

Bei der Reaktion im festen Zustand ist zu einer vollständigen Erfassung der Vorgänge die Kenntnis der Beweglichkeit der reagierenden Partikel nötig. Hierzu ist die Methode der radioaktiven Indikatoren das geeignete Verfahren.

Zunächst wurden in vorliegender Arbeit die Diffusionskonstanten für Blei in Bleimetasilikat  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  und Bleiorthosilikat  $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  gemessen, während die reaktionskinetische Auswertung nach ergänzenden Untersuchungen (der elektrischen Leitfähigkeit, der etwaigen Beweglichkeit von Silicium u.s.w.) für eine spätere Mitteilung geplant ist.

### DIE VERSUCHSMETHODIK

Es wurden die Silikate durch Reaktion im festen Zustand dicht unterhalb des Schmelzpunktes gebildet und aus ihnen Presstabletten (von 8 mm Durchmesser und 1,5 mm Dicke) hergestellt, die zum Erreichen hoher Dichte bei möglichst hoher Temperatur getempert, dann aber auf die Temperatur des jeweils geplanten Versuches gebracht und bei dieser einige Zeit gehalten wurden.

Der radioaktive Indikator ThB (Pb-212), aus der Emanation eines »hochemanierenden« Radiothoriumpräparates nach O. Hahn an einem elektrisch geladenen Platinblech niedergeschlagen, wurde auf geeignete Weise dem Diffusionsmedium zugefügt und die Diffusion verfolgt nach verschiedenen Methoden, die weiter unten näher beschrieben werden.

## DIE PRÄPARATE

Bei der Herstellung des *Bleimetasilikates* wurde folgender Weg beschritten (nachdem die Rekrystallisation des glasigen Metasilikates unbefriedigende Präparate ergeben hatte).

Analytisch reines PbO und analytisch reines (zur Konstanz geglühtes) SiO<sub>2</sub> wurden sorgfältig gemischt und zu Pastillen gepresst, die eine Stunde auf etwa 710° gebracht wurden, wobei Reaktion erfolgte unter starker Schrumpfung der Pastillen. Die Pastillen wurden gemörsert, neu gepresst und diesmal 6 Stunden auf etwa 730° gebracht, wobei mitunter feuchte Flecken (offenbar auf Bildung geringer Mengen eutektischer Schmelzen zurückzuführen) auftraten, die allmählich aber wieder verschwanden. Gleichzeitig ging die gelbe Farbe des Reaktionsgemisches in weiss über. Nach nochmaligem Ummörsern wurden die Tabletten im Laufe einer Stunde auf 745° und danach auf 750° gebracht, bei welcher Temperatur sie 24 Stunden gehalten wurden. Danach wurde das Silikat fein gepulvert und einer Schmelzpunktsbestimmung mittels der Methode der Differentialthermoanalyse<sup>4</sup> unterzogen (Vergleichssubstanz KCl : Fp = 770°).

Es ergab sich für PbO · SiO<sub>2</sub> : Fp = 767 ± 2° C, was gut mit den Angaben der Literatur<sup>5</sup> übereinstimmt.

Die Dichte des Pulvers wurde pyknometrisch unter Verwendung einer von 165 bis 185° siedenden Petroleumfraktion im Mittel zu 6,26 bestimmt, was wiederum gut mit neueren Literaturangaben übereinstimmt<sup>6</sup>. Das Röntgendiagramm nach Debye-Scherrer gab deutliche Metasilikatlinien.

Analog wurde bei der Herstellung und Untersuchung des *Orthosilikates* verfahren. Hier war die erste Erhitzung 4 Stunden auf 650°, die zweite 12 Stunden auf 700° und die dritte 12 Stunden auf 725° C. (Jedesmal nach Mörsern und Umpressen der Pastillen.)

Nach der ersten Erhitzung war die dunkelgelbe Farbe in hellgelb übergegangen; nach der zweiten war die Farbe des Pulvers weiss; nach der dritten grauweiss, eine Färbung, die auch nach weiteren Erhitzungen beibehalten wurde.

Unter dem Polarisations-Mikroskop waren keine glasigen Bestandteile zu sehen, die Schmelzpunktsbestimmung ergab 740 ± 2° C (in der Literatur<sup>5</sup> 743 ± 3°), die Dichtebestimmung im Mittel 7,40. (Hier war keine Literaturangabe zugänglich, aus dem Biltz'schen<sup>6</sup> Theorem der Volumenadditivität mit Berücksichtigung der gefundenen Dichte des Metasilikats folgt ein Wert von 7,42.)

Die zu den Diffusionsversuchen verwendeten Tabletten hatten beim Metasilikat im allgemeinen Dichten zwischen 5,2 und 5,5 (max.: 88 % Raumerfüllung), beim Orthosilikat Werte zwischen 6,8 und 7,0 (max.: 94 % Raumerfüllung).

## BESTIMMUNG DER DIFFUSION

Wie an anderer Stelle ausgeführt<sup>7</sup>, gibt es über einen weiten Grössenordnungs-Bereich hinweg stets mindestens eine Methode, den Selbstdiffusionskoeffizienten in festen Stoffen zu messen. Bei Bleiverbindungen bieten sich die von Hevesy<sup>8</sup> eingeführten Methoden der  $\alpha$ -Strahlungsabsorption sowie der Absorption der Rückstossstrahlung dar, die zweckmässigerweise durch die in der Empfindlichkeit dazwischen liegende »Kontaktmethode«<sup>9</sup> ergänzt werden.

Im folgenden werden diese drei Methoden im einzelnen bezüglich der Auswertungsverfahren und der hier verwendeten experimentellen Anordnungen besprochen wie auch die direkte Ermittlung der nach der Diffusion eingetretenen Konzentrationsverteilung mittels Abschleifen dünner Schichten.

Vorausgeschickt sei ein Hinweis auf die Tatsache, dass das Verhalten des Elementes Blei bei den vorliegenden Indikatorversuchen angezeigt wird durch die Strahlung der radioaktiven Folgeprodukte des Bleiisotopes ThB (mit 10,6 h Halbwertszeit), nämlich hauptsächlich des Wismutisotopes ThC (mit 60,5 min Halbwertszeit), das seinerseits dualen Zerfall erleidet und sich rasch ins Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten ThC' (Po-212) und ThC'' (Tl-208) setzt.

ThC ist der Träger der Rückstosstrahlung, die durch die resultierende Aktivität des ThC'' bestimmt werden kann; ThC' ist der Träger der weitreichenden  $\alpha$ -Strahlung, deren Absorption in den vorliegenden Versuchen benutzt wird; ThC und ThC'' sind die Träger der harten  $\beta$ -Strahlung (und  $\gamma$ -Strahlung), die die Hauptmenge der in üblichen Zählrohren registrierten Impulse ausmacht.

Aus all diesem geht hervor, dass bei unsern Versuchen vor den Messungen stets eine gewisse Zeit zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts (gegeben durch die Nachbildung von ThC) veranschlagt werden muss, wenn jenes Gleichgewicht durch einen Vorgang (wie Diffusion oder Verdampfung) gestört worden war, an dem sich ThB (Blei) und ThC (Wismut) in verschiedenem Ausmasse beteiligen.

Zu dieser Einstellung wurde nach Aufdampfungen meist etwa 12 Stunden, nach Diffusionen meist etwa 3 Stunden gewartet, welcher letzterer Wert sich als ausreichend erwies, da hier das Mengenverhältnis Blei/Wismut im allgemeinen nicht sehr erheblich verschoben wurde, (was durch laufende Messung der Aktivität kontrolliert werden konnte).

1. Die Bestimmung der Selbstdiffusionskonstanten auf Grund der *Absorption von  $\alpha$ -Rückstosstrahlung* ist die empfindlichste der zur Verfügung stehenden Methoden und erlaubt, Diffusionskonstanten zwischen etwa  $10^{-14}$  und  $10^{-18}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  zu messen. Dies beruht auf der ausserordentlich geringen Reichweite der Rückstosstrahlung in festen Stoffen (Grössenordnung  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  cm).

Die Ausgangsbedingung ist die der sehr dünnen radioaktiven Schicht, die auf dem Probekörper durch Kondensation aus der Dampfphase erzeugt wird. Hierzu wird das in Thoriumemanation aktivierte Platinblech durch direkten Stromdurchgang erhitzt und so das ThB zum Verdampfen gebracht. Eine einfache hierzu verwendete Apparatur ist an anderer Stelle<sup>10</sup> beschrieben.

Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts ThB/ThC wird eine Messung der harten Eigenstrahlung der Tablette am Geiger-Müller Zählrohr mit 64-fachem Untersetzter vorgenommen, um die Möglichkeit zur Kontrolle etwaiger Verdampfungsverluste im Laufe des Diffusionsversuches zu haben.

Dies ist ein wichtiges Prinzip für Diffusionsmessungen mit der »dünnen aktiven Schicht« als Ausgangsbedingung: Die weiche Strahlung kann durch Diffusion, aber auch

durch Verdampfung abnehmen; die harte Strahlung dagegen nur durch Verdampfung, und daher ist ihre Messung geeignet zur Kontrolle von etwaigen, das Versuchsergebnis fälschenden Verdampfungsverlusten, für die notfalls eine Korrektur bei der Auswertung eingeführt werden kann.

Die Ermittlung der Rückstossaktivität vor und nach den jeweiligen Diffusionsabschnitten wurde folgendermassen durchgeführt:

Eine bis zwei »Diffusionstabletten« wurden zusammen mit einer »Standardtablette« (einer Tablette, die nicht zur Diffusion gelangte, aber sonst gleichermassen aktiviert war) in die Ausbohrungen einer geerdeten Metallplatte eingesetzt. Auf die Grundplatte wurde ein Ring aus Isolationsmaterial aufgesetzt in dessen Durchbohrungen eine der Tablettenanzahl (2–3) entsprechende Zahl Metallstempel so eingehängt wurden, dass sie nur etwa 1 mm von der Oberfläche der betreffenden Tablette entfernt waren.

Die Metallstempel wurden mit Hilfe einer aufgelegten Metallplatte auf etwa -300V gebracht und sammelten so die aus der Tablette austretenden Rückstossatome des ThC – Folgeproduktes ThC'' (3,1 m Halbwertszeit) an ihrer Oberfläche. Diese »Exposition« wurde 15 Minuten lang durchgeführt, meist bei vermindertem Druck, was zweckmässig, aber nicht nötig ist. In dieser Zeit hat sich die maximale Menge ThC'' auf den Stempeln gesammelt, die nun am Zählrohr abwechselnd während 10–15 Minuten gemessen werden. Man erhält so die Abfallskurven für ThC'', die, auf eine »Nullzeit« extrapoliert, Werte für die Rückstossaktivität ergeben. Bei kleinen Rückstossaktivitäten ist zwecks Erreichung ausreichender Genauigkeit die Messung über einen längeren Zeitraum (z. B. 10 Minuten) nötig, wobei jeweils nur ein Stempel an einem Zähler gemessen werden kann.

Die so gewonnenen Werte der jeweiligen Rückstossaktivität, bezogen auf die Anfangsaktivität und als Funktion der Diffusionszeit angegeben, führen zu Werten für die Diffusionskonstante, wie nachstehend gezeigt.

Die mathematische Behandlung des Diffusionsvorganges (seinerzeit durch Fürth<sup>8</sup> vorgenommen) ergibt folgenden Ausdruck für die Aktivität der nach einer gewissen Diffusionszeit aufgefangenen Rückstossatome relativ zur Aktivität vor der Diffusion (selbstverständlich unter Berücksichtigung des ThB-Zerfalles):

$$A = \psi \left( \frac{a}{2\sqrt{Dt}} \right) - \frac{1}{\sqrt{\pi} \left( \frac{a}{2\sqrt{Dt}} \right)} \left( 1 - \exp \left( - \frac{a^2}{4Dt} \right) \right)$$

( $a$ : = Reichweite der Rückstossstrahlung in dem untersuchten Stoff.)

Diese Funktion wird zweckmässigerweise wiedergegeben in einer graphischen Darstellung, wie z. B. in Fig. 1, die zur Berechnung der Diffusionskonstante benutzt werden kann.

2. Die Bestimmung der Selbstdiffusionskonstanten auf Grund der Absorption von  $\alpha$ -Strahlung hat auf Grund der grösseren Reichweite der  $\alpha$ -Strah-

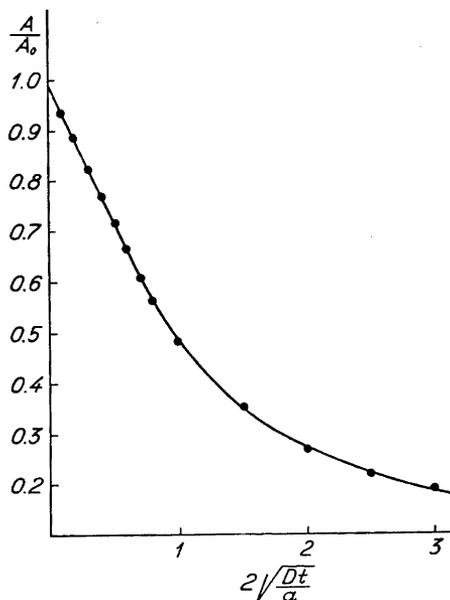


Fig. 1. Graphische Darstellung zur Ermittlung der Diffusionskonstante  $D$  (bei bekannter Versuchszeit  $t$  und Rückstossreichweite  $a$ ) aus der Änderung der relativen Aktivität  $A/A_0$  bei der Rückstossmethode.

lung in festen Stoffen (für den hier verwendeten Strahlungsanteil etwa  $10^{-3}$  cm) eine geringere Empfindlichkeit; der Anwendungsbereich liegt zwischen etwa  $10^{-13}$  und  $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/sec.

Die Ausgangsbedingungen (Aufdampfung der dünnen Schicht) sind die gleichen wie bei der Rückstossmethode. Noch wichtiger als dort ist bei den hier vorliegenden höheren Versuchstemperaturen die Kontrolle etwaiger Verdampfung. Allgemein gelangten hier Tablettpaare zur Diffusion, bei denen die Tabletten mit den (gleich stark) aktiven Seiten aufeinandergelegt wurden, was die unerwünschte Verdampfung der aktiven Schicht erschwerte. Die radioaktiven Messungen wurden in einem Goldblattelektroskop kleinen Kammervolumens durchgeführt und auf eine »Standardtablette« bezogen, die einerseits Aufschluss über den ThB-Zerfall und Schwankungen in der Wirksamkeit des Elektroskopes, andererseits auch über den geringen Anteil Ionisation gab, der durch härtere Strahlung (hauptsächlich  $\beta$ -Strahlung) hervorgerufen und nicht durch Diffusion geschwächt wurde. Dieser Anteil (in den auch die »Isolation« oder »Nulleffekt« einging, herrührend von der Einwirkung von Strahlung im Messzimmer) ist offenbar von den gemessenen Aktivitäten abzuziehen, um ein korrektes Mass für die Wirkung der  $\alpha$ -Strahlung zu erhalten.

Die Verminderung der  $\alpha$ -Aktivität durch Diffusion führt zu einem Wert für die Diffusionskonstante <sup>8</sup>, wobei allerdings ziemlich umständliche Rech-

nungen durchzuführen sind, die wir im folgenden kurz skizzieren wollen mit Rücksicht darauf, dass die Methode bei der wachsenden Anzahl nun zur Verfügung stehender künstlich-radioaktiven  $\alpha$ -Strahler steigende Verwendung finden könnte.

Der Ausdruck für die im Elektroskop gemessene Aktivität als Funktion der Diffusionszeit lautet <sup>9</sup>:

$$A = \psi \left( \frac{a-b}{2\sqrt{Dt}} \right) - \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{a-b} \varphi(x) \exp \left( -\frac{x^2}{4Dt} \right) dx$$

Hierbei ist  $a$  die Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen im Bleisilikat und  $b$  eine Strecke im Bleisilikat, die der Luftschicht zwischen Präparat und Elektroskop und der das Elektroskop verschliessenden Aluminiumfolie äquivalent ist. Der Abstand zwischen Präparat und Elektroskop wurde nach dem Vorgang von Hevesy <sup>8</sup> so gewählt, dass nur die  $\alpha$ -Strahlen des ThC' (Reichweite in Luft 8,62 cm), nicht aber die des ThC' (Reichweite in Luft 4,79 cm) das Elektroskop erreichen.

Um das Integral in obiger Formel auswerten zu können muss die Verminderung  $\psi(x)$  der integralen Ionisation gemessen werden. Diese Werte sind für verschieden gewählte Werte von  $x$  (etwa von  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  cm im vorliegenden Fall) in den Integranden einzusetzen, wonach der Wert des Integranden für verschiedene  $x$ -Werte aufgetragen und das Integral graphisch (etwa durch Ausschneiden und Wägen) ausgewertet werden kann.

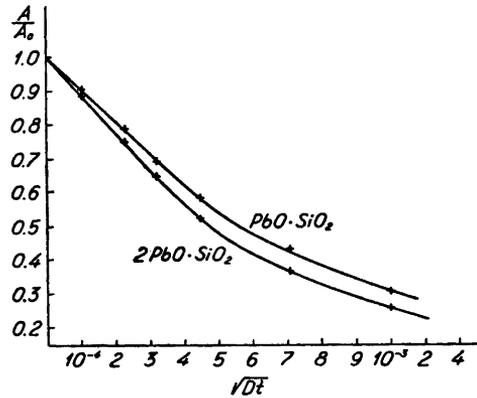
Im vorliegenden Fall war die Kurve für die integrale Ionisation eine Gerade (wohl auf ungenügende Kanalisation der  $\alpha$ -Strahlung zurückzuführen, da der theoretische Verlauf eine Verzögerung der Ionisationsverminderung kurz vor der Reichweite zeigt), was zu willkommenen Vereinfachungen in der Berechnung führte, da dann das Integral rechnerisch zu:

$2Dtc (1 - \exp(-(a-b)^2/4Dt))$  ausgewertet werden konnte. ( $(a-b)$  war im vorliegenden Fall bei  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ :  $1,16 \cdot 10^{-3}$  cm, also  $c = 0,86 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ; bei  $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ :  $1,00 \cdot 10^{-3}$  cm,  $c = 1,00 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ).

Mit den so gewonnenen Werten für das Integral kann  $A$  für beliebige Werte von  $Dt$  (hier zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-6}$   $\text{cm}^2$  gewählt) ermittelt werden. Dies führt zu den in Fig. 2 wiedergegebenen Kurven, die zur Auswertung der Diffusionsversuche benutzt wurden, wobei bei  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  (Tablettendichte 5,25) sowohl die graphische als auch die rechnerische Integralauswertung angewendet wurden, die sich nicht nennenswert voneinander unterscheiden.

3. Wie schon seinerzeit von Hevesy <sup>8</sup> festgestellt, klafft zwischen den Anwendungsbereichen der beiden Absorptionsmethoden eine Lücke bei etwa  $10^{-14}$  bis  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$ . Dies führte uns seinerzeit — bei der Aufgabe, die Selbstdiffusion von Blei in PbO zu untersuchen — zur Einführung der *Methode des Aktivitätsüberganges bei idealem Kontakt* <sup>11</sup> die in ihrem Anwendungsbereich gerade diese Lücke deckt. Der Grundgedanke mag nicht neu sein (Groh und Hevesy <sup>12</sup> stellten einen ähnlichen Versuch bei metallischem Blei an, allerdings mit negativem Erfolg), neu ist aber die grosse Anwendungsmöglichkeit der

Fig. 2. Graphische Darstellung zur Ermittlung der Diffusionskonstante  $D$  in Bleimetasilikattabletten von der Dichte 5,25 und Bleiorthosilikattabletten von der Dichte 6,9 aus der Änderung der relativen Aktivität, gemessen mit dem in vorliegender Arbeit verwendeten  $\alpha$ -Elektroskop.



Methode, die sich ausser bei den Bleisilikaten bei so verschiedenen Stoffen wie  $Ag_2SO_4$ <sup>12</sup>,  $PbO$ ,  $ZnO$ ,  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $CaO \cdot SiO_2$ ,  $2CaO \cdot SiO_2$  zu bewähren scheint.

Die Ausführung des Versuches und die benutzte Apparatur ist an anderer Stelle beschrieben<sup>9</sup>; hier ist daher nur eine kurze Beschreibung der Besonderheiten bei der Herstellung der homogen aktiven Bleisilikattabletten nötig:

ThB wird mit mittelstarker Salpetersäure vom exponierten Gold- oder Platinblech gelöst und die Lösung im Platintiegel zur Trockne gedampft. Einige Tropfen destillierten Wassers ergeben dann eine neutrale Lösung, in die das fein gepulverte Bleisilikat (etwa 2 g) eingetragen und verrührt wird. Anschliessend wird die Mischung unter dem Wärmestrahler getrocknet und dann im Tiegelofen einige Stunden auf etwa 700° erhitzt, danach im Mörser fein zerrieben und nochmals einige Stunden auf die gleiche Temperatur gebracht zur völligen Homogenisierung, die durch Aktivitätskonzentrationsbestimmung von Parallelproben innerhalb der Fehlergrenze nachgewiesen werden konnte. Hiernach wurden aus dem aktiven Bleisilikat Tabletten von 8 mm Durchmesser und 1,5–2 mm Dicke gepresst, die über Nacht auf etwa 700° erhitzt, dann allmählich auf die Versuchstemperatur hinabgebracht worden. Im Diffusionsversuch wurden diese Tabletten mittels Federdruck gegen inaktive Tabletten gepresst und auf die Versuchstemperatur erhitzt. Nach dem Versuch wurden die Tabletten wieder voneinander getrennt und die Aktivitäten der vordem inaktiven Tabletten am Zählrohr gemessen.

Die Messungen ergaben nach entsprechender Wartezeit (zwecks Einstellung des ThB/ThC Gleichgewichtes) Aktivitäten, die bei idealem Kontakt mit der Wurzel aus der Diffusionszeit zunahmen und aus denen die Diffusionskonstante gemäss

$$D = A^2/t \cdot \pi/c^2 \cdot q^2$$

ermittelt wurde ( $c_2$  ist die ursprüngliche Konzentration in Impulsen/cm<sup>3</sup>,  $q$  die Kontaktfläche in cm<sup>2</sup>).

4. Als letzte hier verwendete Untersuchungsmethode sei die der *direkten Untersuchung der durch Diffusion eintretenden Konzentrationsverteilung* mittels Abschmirgeln dünner Schichten<sup>7</sup> besprochen.

Die folgende Ausführung stellte sich als bequem und einigermaßen zuverlässig heraus:

Auf eine rauhe runde Glasplatte von etwa 2 cm Durchmesser, die durch einen Messingring mittels Schrauben auf einer Messingunterlage befestigt war, wurden etwa 5 mg feines Karborundum-Schleifpulver gebracht und das Ganze gewogen. Auf dieser Unterlage wurden von der aktiven Seite der Tablette mit mässigem Fingerdruck und rotierenden Bewegungen Fraktionen von 1 bis 5 mg Gewicht abgeschmirgelt. Nach jeder Abschmirglung wurde die Tablettenfläche behutsam von anhaftendem Pulver befreit, und das abgeschmirgelte Pulver in die Mitte der Schleifplatte gebracht. Tablette und Schleifplatte wurden gewogen und am Zählrohr auf Radioaktivität untersucht. Ausserdem wurde in regelmässigen Abständen die Höhe der Tablette mit einer »Indikatoruhr« an mehreren Punkten gemessen, um zu kontrollieren, dass parallel zur Oberfläche abgeschliffen worden war. Aus den Wäge- und Messdaten ergeben sich die Konzentrationen der einzelnen Fraktionen (etwa in Impulsen/10<sup>-4</sup> cm Tablettenhöhe) sowie deren Verlauf als Funktion des Abstandes von der ursprünglichen aktiven Oberfläche. Man erhält je eine Kurve für die Tablette und das abgeschmirgelte Pulver, die im allgemeinen gut übereinstimmen.

Trägt man den Konzentrationsverlauf als  $\ln c = f(x^2)$  auf, so erhält man bei durch eine Konstante bestimmten Diffusionsvorgängen Gerade, aus deren Neigung diese Konstante ermittelt werden kann.

$$(D = x_2 - x_1 / t \cdot 4 \ln \frac{c_1}{c_2})$$

#### DIE VERSUCHE UND IHRE ERGEBNISSE

Die Erhitzung der Tabletten auf die Diffusionstemperatur geschah in mit Chromnickelband bewickelten Öfen aus Supremaxglas, deren Temperatur durch Vorschalten von Eisenwasserstofflampen auf  $\pm 2^\circ$  konstant gehalten werden konnte.

Die Temperatur wurde mittels kalibrierten Pt/Pt-Rh Thermoelementen bestimmt und nötigenfalls mit einem schreibenden Millivoltmeter registriert.

Bei allen Versuchen wurde die Diffusionszeit in mehrere Abschnitte geteilt um durch schrittweise Verfolgung der Diffusion Auschluss über die zeitliche Konstanz des Diffusionskoeffizienten zu erhalten. Die Länge der Diffusionszeiten ist durch die Lebensdauer von ThB (Halbwertszeit 10,6 Stunden) begrenzt.

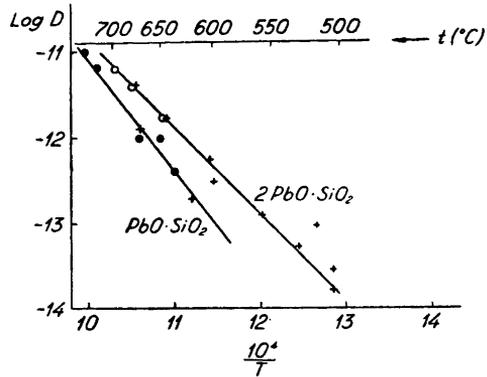


Fig. 3. Die Diffusionskonstante  $D$  von radioaktivem Blei in Bleimetasilikat und Bleiorthosilikat als Funktion der Temperatur  $T$ .

### 1. Die Diffusionskonstanten bei hohen Temperaturen

Bisher ist die Bleisilikatbildung hauptsächlich im Temperaturbereich zwischen etwa 600 und 700° C untersucht worden. Daher ist die Kenntnis der Diffusionskonstanten in den Bleisilikaten bei diesen Temperaturen von hauptsächlichem Interesse für die reaktionskinetische Behandlung.

Unsere Messungen in diesem Temperaturbereich sind in üblicher Weise ( $\log D = f(1/T)$ ) in Fig. 3 dargestellt.

Punkte bezeichnen Werte, die nach der Methode der  $\alpha$ -Strahlungsabsorption, Kreuze solche, die nach der »Kontaktmethode« erhalten wurden.

Die beiden Methoden stimmen in ihren Ergebnissen gut überein; die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (in  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ) lässt sich folgendermassen wiedergeben:

$$\text{Blei in Bleimetasilikat: } D = 8,5 \cdot 10^1 \exp(-59500/RT)$$

$$\text{Blei in Bleiorthosilikat: } D = 2 \cdot 10^{-1} \exp(-47000/RT)$$

Die Werte für das Temperaturinkrement dürften schätzungsweise eine Genauigkeit von 5 % haben, die präexponentiellen Faktoren sind naturgemäss erheblich unsicherer.

Bei den hier betrachteten Temperaturen liegt also normalerweise die Diffusionskonstante für Blei im Orthosilikat höher als im Metasilikat, was sich gut mit der bevorzugten Bildung von Orthosilikat<sup>3</sup> bei der Reaktion zwischen Bleioxyd und Kieselsäure verträgt.

## 2. Anomalien in der Temperaturfunktion des Diffusionskoeffizienten

Wir müssen nun auf einige Erscheinungen zu sprechen kommen, die im Laufe der Diffusionsmessungen innerhalb begrenzter Temperaturbereiche auftraten. Es zeigten sich nämlich sowohl bei Bleimetasilikat bei etwa  $585^\circ$  als auch bei Bleiorthosilikat bei etwa  $620^\circ$  »Spitzen« oder relative Maxima für die Werte des Diffusionskoeffizienten.

Diese Erscheinungen sind reproduzierbar und durch mehrere Versuche sowohl nach der  $\alpha$ -Absorptionsmethode wie nach der Kontaktmethode belegt.

Die Werte für das Metasilikat sind in Fig. 4 wiedergegeben (beim Orthosilikat ist das Verhalten etwa das gleiche, aber nicht durch soviel Punkte belegt).

Beim Versuch die Natur dieses Phänomens zu klären, mussten verschiedene Möglichkeiten untersucht werden:

Zunächst könnte man an »Einfrieren« hoher reversibler Fehlordnung denken, da die Tabletten ja ursprünglich oberhalb  $700^\circ$  gesintert worden waren.

Doch waren die meisten Tabletten schon bei niedrigeren Temperaturen (ca  $600$ — $650^\circ$ ) angewendet worden, ehe sie zu den fraglichen Versuchen gelangten, und orientierende Messungen der elektrischen Leitfähigkeit gaben keinen Anhalt für eine langsame Einstellung der reversiblen Fehlordnung in diesem Temperaturgebiet. Aufschlussreich in diesem Zusammenhang sind auch die Ergebnisse eines in Fig. 4 enthaltenen Diffusionsversuches bei  $567^\circ$  ( $10^4/I = 11,9$ ).

Hier gibt ein Tablettpaar, nach der Hochtemperaturesinterung 24 Stunden auf etwa  $580^\circ$  gehalten, einen hohen Diffusionswert, ein anderes Paar, nach der Sinterung 4 Stunden auf  $500^\circ$  gehalten, einen tiefen Wert. Dies spricht offenbar gegen »eingefrorene« Fehlordnung, die sich im zweiten Fall ebenfalls hätte bemerkbar machen müssen. —

Ein anderer Gedanke, der sich sofort ergibt, ist der einer Umwandlung des Diffusionsmediums im fraglichen Temperaturbereich. Hedvall<sup>13</sup> hat viele Beispiele angegeben, bei denen im Temperaturbereich von Umwandlungen verschiedener Art Anomalien in der Ausbeute von Reaktionen auftreten, an denen feste Stoffe beteiligt sind.

Dabei müssen offenbar sekundäre Veränderungen des festen Stoffes wie etwa Rissbildungen in Betracht gezogen werden; erst nach dem Ausscheiden solcher Möglichkeiten kann ein »Hedvall-Effekt« im engeren Sinne vorliegen.

Bei den vorliegenden Diffusionsversuchen lässt nun sich der Diffusionsvorgang in (mindestens) zwei Teilvorgänge aufspalten, die wir als

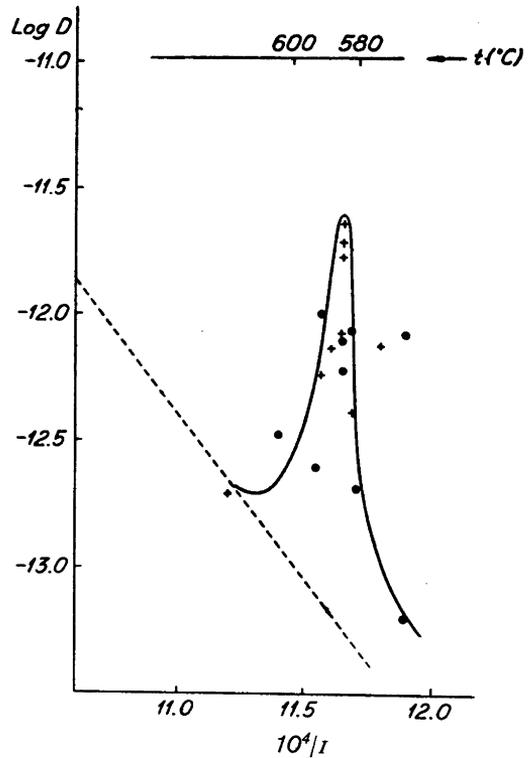


Fig. 4. Diffusionsanomalien bei Bleimetasilikat.

Gitterdiffusion einerseits und als Diffusion auf inneren Grenzflächen (kurz »Kanaldiffusion») andererseits bezeichnen.

Dies ergab sich sowohl aus dem Aktivitätsverlauf als Funktion der Eindringtiefe bei den »Abschleifungsversuchen» — wie weiter unten ausgeführt — als auch aus »radioautographischen» Aufnahmen der Tablettenoberfläche nach sukzessiven Abschleifungen.

Der Anteil der »Kanaldiffusion» ist jedoch bei den hier betrachteten Versuchen *nicht* soviel höher als bei anderen Temperaturen als dass so die hohen Diffusionswerte erklärt werden könnten.

Dies lässt Vorgänge im Kristallgitter als verantwortlich für die anomal hohe Beweglichkeit erscheinen, und es wurde daher versucht, mit den uns zur Zeit zur Verfügung stehenden Mitteln näheren Aufschluss über diese Vorgänge zu erhalten, wie im folgenden besprochen.

### 3. Die Diffusionskoeffizienten bei tieferen Temperaturen

Beim *Orthosilikat* lässt sich auch unterhalb 620° mit den Methoden der  $\alpha$ -Absorption bzw. des Aktivitätsüberganges bei idealem Kontakt ein geradliniger Verlauf  $\log D = f(1/T)$  feststellen (Fig. 3).

Beim *Metasilikat* liegt indessen der „normale“ Wert des Diffusionskoeffizienten so niedrig ( $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>sec<sup>-1</sup>), dass die  $\alpha$ -Absorptions-Methode für genaue Messungen zu unempfindlich ist. Auch die Kontaktmethode war hier bei den seinerzeit zur Verfügung stehenden Aktivitäten nicht sehr empfindlich und hat bisher keine klare Entscheidung über die Diffusion bei tiefen Temperaturen zugelassen.

Es verbleibt die Methode der Absorption der Rückstosstrahlung, mit der zahlreiche Versuche durchgeführt wurden.

Die Diffusionswerte sind stark von der Vorbehandlung des Materials abhängig, wobei irreversible Fehlorderungserscheinungen offenbar eine Rolle spielen.

Im allgemeinen tritt schon bei der Aufdampfung der dünnen radioaktiven Schicht sowie in den ersten Augenblicken der Diffusion eine unverhältnismässig rasche Ausbreitung der Radioaktivität ein, was sowohl die nötige Anfangsbedingung der »unendlich« dünnen Schicht beeinträchtigt als auch die Konstanz des Diffusionskoeffizienten.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände lässt sich zur Zeit nur die vorläufige Aussage treffen, dass eine markante Richtungsänderung der  $\log D = f(1/T)$ -Kurve nicht mit Sicherheit festzustellen ist.

### 4. Die Untersuchung der Silikate nach der Methode der thermischen Differentialanalyse

Es kann auf eine kürzlich erschienene Veröffentlichung verwiesen werden <sup>4</sup> betreffend der Methodik, die jedoch im vorliegenden Fall vielleicht zu unempfindlich war.

Beim Bleimetasilikat konnte kein thermischer Effekt festgestellt werden. Beim Bleiorthosilikat dagegen wurde beim Erhitzen ein thermischer Effekt bei  $625 \pm 10^\circ$  gefunden, beim Abkühlen ein solcher bei  $530 \pm 10^\circ$ .

Krakau und Vachrameev <sup>14</sup> gaben die Andeutung einer Umwandlung bei 620° mittels Erhitzungskurven an; Geller, Creamer und Bunting <sup>5</sup> dagegen konnten keinen solchen Effekt finden (benutzten allerdings die verhältnismässig geringe Erhitzungsgeschwindigkeit 1,8° C/min).

Zusammenfassend ist zur Frage der Umwandlungen bei den hier untersuchten Bleisilikaten zu bemerken, dass zwar Andeutungen vorliegen (zumindest beim Orthosilikat), dass jedoch weitere Ergebnisse von Diffusionsversuchen, thermischen Analysen (Hochtemperaturthermostat) und Röntgenanalysen (Heizkamera) abzuwarten sind.

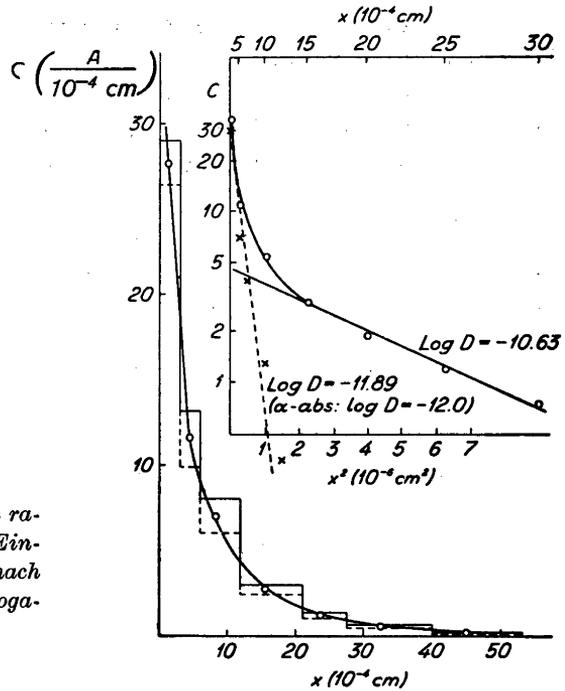


Fig. 5. Der Verlauf der Konzentration radioaktiven Bleies ( $C$  in willkürlichen Einheiten) in einer Bleimetasilikattablette nach erfolgter Diffusion in linearer bzw. logarithmischer Darstellung.

## 5. Die Aufspaltung des Diffusionsvorganges in gleichzeitig verlaufende Transportvorgänge

Die Analyse der Tablette nach erfolgter Diffusion mittels Abschleifen dünner Fraktionen führte durchgehend zu dem Ergebnis, dass die Konzentrationsverteilung in der logarithmischen Darstellung nicht durch eine Gerade darzustellen ist, sondern durch eine zusammengesetzte Kurve, die sich in 2 Geraden aufspalten lässt.

Ein Beispiel, die Analyse einer Metasilikattablette, die im Laufe eines  $\alpha$ -Absorptionsversuches 14,25 Stunden auf  $650^\circ$  erhitzt worden war, ist in Fig. 5 wiedergegeben.

Links, in der linearen Darstellung, die Konzentration des radioaktiven Indikators als Funktion der Eindringtiefe. Dabei sind sowohl die Messungen an der Tablette (ausgezogene Stufen) als am abgeschliffenen Pulver (gestrichelte Stufen) eingetragen.

Rechts, in der logarithmischen Darstellung, die resultierende zusammengesetzte Kurve, aus der sich zwei annähernd gerade Linien erhalten lassen, die zwei Diffusionskonstanten entsprechen, deren kleinere ( $\log D = -11,89$ )

nahe bei dem mittels der  $\alpha$ -Strahlungsabsorptionsmethode erhaltenen ( $\log D = -12,0$ ) Werte liegt.

Es liegt nahe, diesen Wert als die Konstante für die Gitterdiffusion anzusprechen, während der höhere Wert ( $\log D = -10,63$ ) einer Diffusion auf inneren Grenzflächen zuzuordnen ist. —

Diese Auffassung wird durch zwei weitere Befunde gestützt:

Erstens nimmt die Aktivität bei den Absorptionsmethoden mitunter im Anfang rasch ab, um erst dann eine Abnahme entsprechend einem konstanten Diffusionskoeffizienten zu zeigen.

Diese Erscheinung verschwindet nach einer verhältnismässig kurzen Erhitzung, die daher bei den meisten  $\alpha$ -Absorptionsversuchen vor Beginn des eigentlichen Versuches durchgeführt wurde, da die Gitterdiffusionskonstante gemessen werden sollte.

Die Aktivitätsabnahme ohne Vorbehandlung zeigt einen Verlauf, der sich durch Zusammensetzen zweier Kurven erhalten lässt, entsprechend zwei Diffusionskonstanten, die sich um den Faktor 20 voneinander unterscheiden.

(Um diesen Faktor nämlich liegen durchschnittlich die Werte für den Koeffizienten der »Kanaldiffusion« höher, wie aus Abschleifungen bei verschiedenen Versuchen erschlossen.) —

Zweitens lassen sich lokale Anhäufungen der radioaktiven Substanz auch radiographisch nachweisen, wie aus Fig. 6 hervorgeht.

Der homogenen Schwärzung einer frisch aufgedampften Tablette (A) stehen die Inhomogenitäten nach der Diffusion gegenüber (B), die nach Abschleifen — bis über die »Reichweite« der Gitterdiffusion hinaus — klar hervortreten (C).

(Expositionen auf Kodak-Röntgenfilm ca 1 Stunde (A und B) bzw. 12 Stunden im Falle C, da hier das Präparat durch radioaktiven Zerfall erheblich schwächer geworden war.) —

Quantitativ ist zur Aufspaltung des Diffusionsvorganges folgendes zu sagen (wobei ein Austausch »Kanal«-Gitter unberücksichtigt bleibt):

Die Temperaturinkremente für beide Diffusionsarten sind etwa die gleichen, ein Befund, der sich auch bei einigen in Untersuchung befindlichen Oxyden ( $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Silikaten ( $\text{CaSiO}_3$ ) ergeben hat.

(Ähnliche Erscheinungen sind auch bei Metallen beobachtet worden<sup>15</sup>.)

Der präexponentielle Faktor, in erster Hand mit der Fehlstellenkonzentration zu identifizieren, liegt bei der Kanaldiffusion um etwa den Faktor 20 höher als bei der Gitterdiffusion.

Die radioaktive Substanz verteilt sich zu ungefähr gleichen Teilen auf die beiden Diffusionsmöglichkeiten.

Daraus könnte man den Schluss ziehen, dass das wirksame »Volumen« der Kanäle etwa  $1/20$  des Gesamtvolumens beträgt, ein überraschend hoher

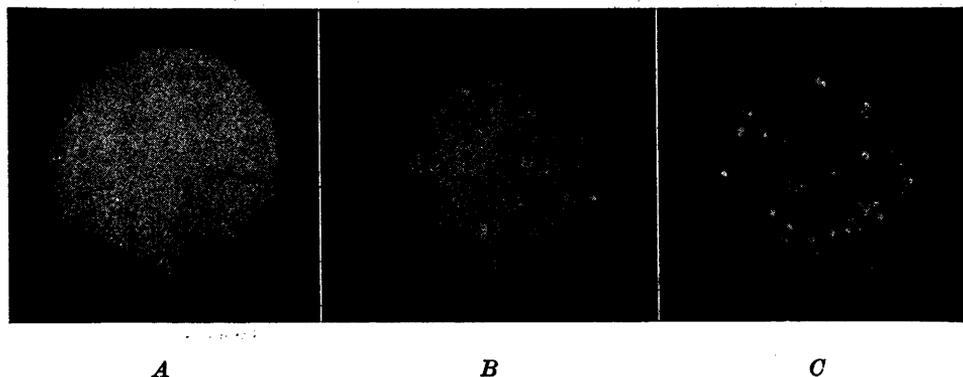


Fig. 6. Radioautographien von Bleimetasilikattabletten:

A: nach der Aufdampfung

B: nach erfolgter Diffusion

C: B nach Abschleifung einer Schicht von ca  $25 \cdot 10^{-4}$  cm.

Wert verglichen mit dem geometrischen Anteil der inneren Oberflächen in dem dicht gesinterten Material. Offenbar sind die »Kanäle« nicht als Röhren im geometrischen Sinne aufzufassen, sondern als Zonen, in denen Gradienten der Fehlstellenkonzentration vorliegen, wie das z.B. allgemein bei gesinterten Metallpulver angenommen wird<sup>16</sup>.

Selbstverständlich wäre es wünschenswert, reine Fälle von Gitterdiffusion (und Grenzflächendiffusion) zu untersuchen, etwa an Einkristallen.

Doch scheint uns die ausführliche Behandlung der Vorgänge an Sinterkörpern gerechtfertigt mit Rücksicht auf die tatsächlichen Verhältnisse bei Festkörperreaktionen, insbesondere solchen zwischen Pulvern.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene Methoden zur Messung der Selbstdiffusion in Bleisilikaten werden in ihren experimentellen Einzelheiten besprochen.

Im Temperaturbereich von etwa 550—700° C gilt für die Diffusion von radioaktiven Blei in Presstabletten von:

$$\text{Bleimetasilikat: } D = 8,5 \cdot 10^1 \exp(-59500/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$\text{Bleiorthosilikat: } D = 2 \cdot 10^{-1} \exp(-47000/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Es ergaben sich Anomalien (relative Maxima) mit bis um den Faktor 30 erhöhten Werten für die Diffusionskonstante. Diese Maxima liegen bei Blei-

metasilikat bei etwa 585° C, bei Bleiorthosilikat bei etwa 620° C und scheinen auf Vorgänge im Kristallgitter zurückzuführen zu sein.

Kristallographische Umwandlungen bei den fraglichen Temperaturen konnten zunächst nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, doch wurde beim Bleiorthosilikat mittels thermischer Differentialanalyse ein Effekt bei 625° C beobachtet in Übereinstimmung mit Literaturangaben.

Bei den untersuchten gesinterten Presstabletten überlagern sich zwei Diffusionsvorgänge, die als Gitterdiffusion bzw. als Diffusion auf inneren »Grenzflächen« (»Kanaldiffusion«) anzusprechen sind.

Herrn Prof. J. A. Hedvall danke ich für sein Interesse an der Untersuchung, *Statens Tekniska Forskningsråd* für die Bereitstellung von Mitteln.

#### LITERATUR

1. Preston, E., und Turner, W. E. S. *Trans. Soc. Glass Technol.* 25 (1941) 136.
2. Hedvall, J. A., und Eldh, Å. *Z. anorg. Chem.* 226 (1936) 192.
3. Jägitsch, R., und Bengtsson, B. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* A 22 (1946) No. 6.
4. z. B. Hedvall, J. A., Lindner, R., und Hartler, N. *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 1099.
5. Geller, R. F., Creamer, A. S., und Bunting, E. N. *J. Research Natl. Bur. Standards* 13 (1934) 237.
6. Biltz, W., und Lemke, A. *Z. anorg. Chem.* 303 (1932) 332.
7. Lindner, R., und Johansson, G. *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 307.
8. z. B. de Hevesy, G., und Seith, W. *Z. Physik* 56 (1929) 790.
9. Lindner, R. *J. Chem. Soc.* 1949, 395.
10. Lindner, R. *Z. Elektrochem.* 54 (1950) 430.
11. Gróh, I., und de Hevesy, G. *Ann. phys.* 65 (1921) 216.
12. Johansson, G., und Lindner, R. *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 782.
13. Hedvall, J. A. *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe.* Leipzig (1938).
14. Krakau, K. A., und Wachramejew, N. A. *Keram. i Steklo* 8 (1) (1932) 42.
15. Kê, T. S. *Phys. Rev.* 73 (1948) 267.
16. z. B. Kuczynski, G. C. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.* 185 (1949) 169.

Eingegangen am 4. März 1951.