

Die Diffusion von radioaktivem Zink in Zink-Eisen-Spinell und Zinkoxyd

ROLAND LINDNER

(Unter experimenteller Mitarbeit von D. Campbell und A. Åkerström)

Abteilung Kristallkinetik, Institut für Silikatforschung, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, Schweden

Die Entstehung von $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ aus den Einzeloxiden im festen Zustand ist als Prototyp einer Spinellbildungsreaktion häufig untersucht worden¹⁻⁴. Dennoch ist der Mechanismus dieser Reaktion nicht aufgeklärt, insbesondere ist die Frage nach der Art der diffundierenden Teilchen noch nicht beantwortet, und der theoretische Ansatz von Wagner^{5,6} nicht experimentell auf seine Brauchbarkeit in diesem Falle geprüft worden.

Dazu ist offenbar nötig die Kenntnis der Beweglichkeit von Zink und Eisen in der Reaktionsschicht Zink-Eisen-Spinell. Hierzu wird in vorliegender Untersuchung mit der Messung der Selbstdiffusion von radioaktivem Zink in $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ein Beitrag geliefert, (entsprechende Untersuchungen mit radioaktivem Eisen sind im Gange). Ausserdem wurde die Diffusion von Zink in Zinkoxyd untersucht, was von Bedeutung ist für die Frage der Oxydation von Zinkmetall, wengleich die bei den hier vorliegenden hohen Temperaturen gewonnenen Werte nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse bei den erheblich tieferen Temperaturen der Metalloxydation übertragen werden dürfen.

Schliesslich soll durch die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zur Kenntnis der gitterenergetischen Verhältnisse und der Fehlordnung des betreffenden Stoffes beigetragen werden⁷.

DIE METHODIK

Es wurden aus analytisch reinem ZnO und $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ Presstabletten (von 10 mm Durchmesser und 1–2 mm Dicke) hergestellt und zwecks Er-

reichen hoher Dichte getempert. Der radioaktive Indikator (Zn-65) wurde dem Diffusionsmedium zugefügt, und die Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, wie im folgenden näher beschrieben wird.

DIE PRÄPARATE

Zinkeisenspinell $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ hat normale Spinellstruktur⁸ und ist nicht ferromagnetisch. Die Dichte wird zu 5,35–5,40⁸, der Schmelzpunkt zu 1590⁹ bzw. 1720°C⁴ angenommen. Die elektrische Leitfähigkeit ist als elektronisch festgestellt und nimmt mit zunehmenden Sauerstoffdruck ab¹⁰.

Unsere Präparate wurden durch gemeinsame Ausfällung äquimolarer Mengen Zink und Eisen mit Ammoniak und anschließendes Erhitzen des sorgfältig (mit ammoniakhaltigem Wasser) gewaschenen Niederschlages erhalten. (Diese Herstellungsart erwies sich als zweckmässig, da ein aus den Oxyden durch Reaktion im festen Zustand bei 1200° hergestellter Spinell keine haltbaren Tabletten ergab.)

Die Fällung wurde im allgemeinen auf 800–1000° erhitzt, was sich als die günstigste Vorhandlungstemperatur mit Hinblick auf die Haltbarkeit der daraus herzustellenden Presstabletten erwies. Es gelangten verschiedene Präparate zur Anwendung.

Die Dichten der Pulver wurden pyknometrisch bestimmt (unter Zuhilfenahme der Vakuumdestillation von Benzol⁸) und ergaben sich zu 5,18–5,26. Analytisch wurde ein Eisenüberschuss festgestellt; der Gehalt an Fe_2O_3 betrug in einem Fall 52–53 Molprozent.

Aus den Pulvern wurden Tabletten mittels Handpresse gepresst und zur Sinterung erhitzt. Hierbei erwiesen sich Temperaturen von 1100° als optimal, höhere Temperaturen hatten Schwellung der Tabletten und Verringerung des Raumerfüllungsgrades zur Folge (wobei an Verdampfung von ZnO sowie an die Abgabe von O_2 und die Entstehung von Magnetit Fe_3O_4 gedacht werden muss¹⁰ — die entsprechenden Tabletten waren ferromagnetisch). (Die Tablettendichten lagen zwischen 4,3 und 5,2.)

Zinkoxyd zeigt in der Literatur die folgenden Konstanten: Dichte 5,70¹¹ Verdampfungswärme ca. 125 Cal¹¹. Verdampfungsgeschwindigkeit (in $\text{g cm}^{-1}\text{h}^{-2}$) $6,3 \cdot 10^9 \exp(-95000/RT)$ ²¹. Zinkoxyd wird als Elektronenleiter gekennzeichnet, die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmendem Sauerstoffdruck ab¹⁰. Die Frage der zum Elektronenüberschuss gehörenden Gitterbausteine, Zinkionen auf Zwischengitterplätzen oder Leerstellen im Sauerstoffteilgitter ist noch nicht geklärt¹³.

Bei unseren Versuchen wurden drei verschiedene Präparate verwendet: das erste Präparat (A) wurde durch Erhitzen eines aus ZnCl_2 - und Na_2CO_3 -Lösungen erhaltenen und intensiv gewaschenen Niederschlages hergestellt¹⁴. Das zweite Präparat (B) ergab sich durch langsame Verbrennung von Zinkstaub p. a. an der Luft, und als drittes Präparat wurde Zinkoxyd p. a. der Powers-Weightman-Rosengarten Corporation (Philadelphia USA) verwendet. Alle Pulver wurden bei 900° vorerhitzt, und die mittels einer Handpresse erhaltenen Tabletten bei 1300° gesintert. Die Dichte der Pulver wurde pyknometrisch bestimmt zu 5,67; 5,60; 5,63. Die Dichte der gesinterten Tabletten lag im allgemeinen zwischen 4,6 und 5,5, was einem Raumerfüllungsgrad von 82 bis 97 % entspricht.

Als *radioaktiver Indikator* wurde Zn-65 verwendet, das 250 Tage Halbwertszeit hat *. Dieses Isotop wandelt sich hauptsächlich durch K-Einfang in den Folgekern Cu-65 um, nur 2,2 % der Zerfälle treten als Positronenstrahlung von 0,47 MeV Maximalenergie in Erscheinung. Der K-Einfang führt zu 45 % zu einer γ -Strahlung von 1,14 MeV ¹⁵.

Der Massenabsorptionskoeffizient der Positronenstrahlung wurde in unserer Messanordnung durch Auflegen von Aluminiumfolien zu 80,5 cm g^{-1} festgestellt (Halbwertsdicke in Al : $32 \cdot 10^{-4}$ cm). In Zählrohren mit Glimmerfenstern ergab sich das Verhältnis von β - zu γ -Strahlung zu 3 : 1. (Zählrohre vom Typ EHM 2 der General Electric Company, London.) Gemessen wurde mit einem GM-Zählverstärker mit bis zu 64-facher Untersetzung, stets unter Verwendung eines radioaktiven Zinkpräparates als »Standard«, um auf etwaige Schwankungen im Zählvermögen der Apparatur korrigieren zu können.

DIE METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER DIFFUSION

Das vorliegende Problem war schon 1946 am hiesigen Institut durch Zimen aufgegriffen worden, wobei sich zeigte, dass die Methode nach dem Vorgang von Stefan-Kawalki ¹⁶ zu unempfindlich war. Daher wurde beim Beginn der vorliegenden Untersuchung zunächst auf die Methode der aktiven dünnen Schicht ¹⁶ zurückgegriffen, wozu allerdings wegen der verhältnismässig starken Absorption der weichen β -Strahlung dünnwandige Zählrohre nötig waren, die seinerzeit noch nicht zur Verfügung gestanden hatten.

Die Methode der radioaktiven dünnen Schicht bei Zinkverbindungen

Bei der Verwendung von Zn-65 sind wegen der komplexen Strahlung zweckmässigerweise stets zwei Aktivitätsmessungen durchzuführen, um die Menge ausgesendeter β -Strahlung zu erhalten. Einmal wird das Präparat mit aufgelegter Absorptionsfolie (etwa 0,5 mm Al) gemessen, was die Menge der γ -Strahlung ergibt. Das andere Mal wird das Präparat ohne Folie gemessen, wobei β - und γ -Strahlung zur Wirkung kommen. Die Differenz beider Messwerte ergibt die Menge der β -Strahlung, deren Schwächung durch zunehmende Absorption bei zunehmender Eindringtiefe der diffundierenden radioaktiven Atome zur Ermittlung der Diffusionskonstanten dient. Hierzu verwendet man zweckmässigerweise eine graphische Darstellung $A/A_0 = f(\mu\sqrt{Dt})$, die anderorts wiedergegeben ist ¹⁶. Was die γ -Strahlung des Zn-65 angeht, so lässt sich hier aus der Not eine Tugend machen, insofern, als durch eine etwaige Verminderung der γ -Aktivität unerwünschte Verluste radioaktiver Substanz angezeigt werden.

* Für die ersten Versuche wurde ein Präparat aus Berkeley (USA) (Prof. Hamilton), für die Hauptversuche eine Lieferung des AERE. (Harwell/England) verwendet.

Solche Verluste treten besonders im Falle des Zinkoxydes bei hohen Temperaturen infolge Verdampfung ein, können allerdings experimentell weitgehend durch Aufeinanderlegen zweier Tabletten mit den (gleich stark) aktiven Schichten zurückgedrängt — oder notfalls durch entsprechende Korrekturen bei der Auswertung des Versuches berücksichtigt werden.

Die Aufbringung der dünnen radioaktiven Schicht von ZnO auf die gesinterten Presstabletten von Zinkeisenpinell und Zinkoxyd geschah auf folgende Art:

Radioaktives Zinkmetall, entweder auf Platin elektrolytisch niedergeschlagen oder in Form von Zinkfeilicht, wurde beim Vakuum einer Ölkapselpumpe in einer geeigneten Apparatur verdampft¹⁷ und auf der Oberfläche der entsprechenden Tablette kondensiert. Es ergaben sich so dünne Schichten von Zinkmetall im Gewicht von ca. 1 mg. (Gelegentlich auftretende gröbere Körner liessen sich durch vorsichtiges Abpinseln entfernen.) Die Schichten sind durch kurzes Erhitzen (800°, 2—3 min.) leicht zu oxydieren.

Ausser durch Messung der im Laufe des Versuches durch Diffusion und Absorption eintretenden Aktivitätsminderung lässt sich die Diffusionskonstante nach durchgeführtem Versuch durch direkte Bestimmung des Konzentrationsgradienten für das aktive Material mittels Abschleifen dünner Schichten bestimmen. Hieraus lässt sich klarer als aus der zeitlichen Inkonzanz des Diffusionskoeffizienten bei der Absorptionsmethode die etwaige Überlagerung verschiedener Diffusionswege entnehmen¹⁸.

Die obere Grenze der Anwendbarkeit der Methode der radioaktiven dünnen Schicht liegt hier bei etwa 10^{-8} , die untere Grenze bei etwa 10^{-12} cm²sec⁻¹. Für noch geringere Diffusionskonstanten wurde die folgende Methode benutzt.

Die Kontaktmethode

Wie an anderer Stelle ausführlich behandelt¹⁹, lässt die Bestimmung der Diffusionskonstante auf Grund des Überganges von radioaktivem Material von einer stark aktiven auf eine dagegen gepresste, ursprünglich inaktive Tablette die Ermittlung recht kleiner Diffusionswerte zu (bis hinab zu 10^{-16} cm²sec⁻¹). Wir benutzten dazu einen Pastillhalter, der in Fig. 1 wiedergegeben ist.

Bei (1) befindet sich das Tablettpaar, durch einen Ausschnitt in den Alundumtiegel (2) eingeführt und zwischen zwei Platinplatten zusammengepresst. An der oberen Platinplatte sind Drähte aus Platin bzw. Platin-Rhodium angeschweisst, zwischen denen bei (3) und (4) die Thermospannung abgenommen werden kann. Der an der unteren Platinplatte befestigte Draht dient zur Messung des Tablettwiderstandes, der so zwischen (3) bzw. (4) und (5) ermittelt werden kann. Die Tabletten werden zusammengepresst durch

den Druck der Feder (6), der durch die Schraube (7) variiert werden kann und auf das Sillimanitrohr (8) wirkt. Der Zusammenhalt des Apparates wird bewirkt durch einen Ring aus Chromnickelstahl (9), der einerseits durch Stahlstäbe mit der Kopfplatte verschraubt ist, andererseits mit Stiften in Aussparungen des Alundumtiegels nach Art eines Bajonettverschlusses eingreift.

Die Ermittlung der Diffusionskonstante geschieht auf Grund der Beziehung $A = qC_0\sqrt{Dt/\pi}$, wobei A die überdiffundierte Aktivität, q die Diffusionskonstante und t die Zeit bedeuten.

Die Gültigkeit dieser Beziehung wird zweckmässigerweise durch wiederholte Aktivitätsmessung nach verschiedenen Diffusionszeiten überprüft; die so erhaltenen Werte müssen, gegen die Wurzel aus der Diffusionszeit aufgetragen, auf einer Geraden liegen, was sich bei den vorliegenden Versuchen ausnahmslos bewahrheitete. Wichtig ist bei dieser Methode eine genaue Bestimmung der Aktivitätskonzentration, welche ja quadratisch in den Ausdruck für die Diffusionskonstante eingeht. Es wurden daher zahlreiche Bestimmungen vorgenommen, teils durch Messung bekannter Lösungsmengen bekannten Gehaltes, auf entsprechender Unterlage, z. B. Spinelltabletten, eingedunstet, teils (und besser) durch Wägung und radioaktive Messung einigermassen kräftiger Schichten (2–3 mg) radioaktiven Zinkmetalls und Zinkoxyds, durch Aufdampfen auf entsprechende Tabletten hergestellt.

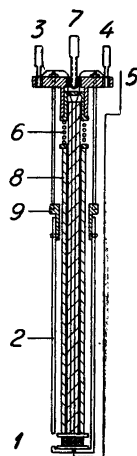


Fig. 1. Apparat zur Durchführung von Diffusionsversuchen nach der »Kontaktmethode« bei hohen Temperaturen. (Oberteil stark verkürzt wiedergegeben.)

DIE VERSUCHE UND IHRE ERGEBNISSE

Die vorliegenden Untersuchungen wurden schon Anfang 1948 begonnen in Form orientierender Versuche mit der Methode der β -Absorption (dünne Schicht)²⁰, konnten aber infolge äusserer Umstände (Mangel an radioaktiver Substanz, die gerade bei den Kontaktversuchen in reichlicher Menge benötigt wird) erst 1950 wieder aufgenommen werden.

Die Erhitzung der Präparate beim Diffusionsversuch geschah in Platinschiffen bzw. geeigneten Pastillhaltern in Platin-Rhodium bewickelten Alundum-Rohröfen. Die Gasatmosphäre war im allgemeinen Luft. Die Ofentemperatur wurde mittels Eisen-Wasserstoffwiderständen im Heizkreis oder mit einem Cambridge Regulator (Typ D, Zweipunktsregulator und -Schreiber) stabilisiert und registriert.

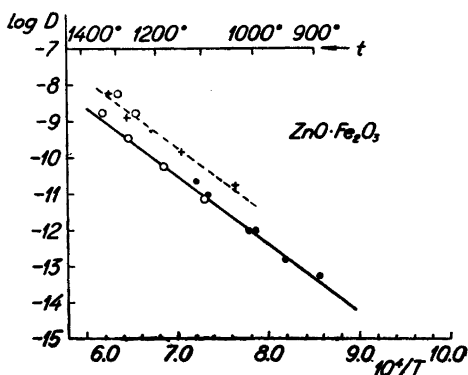


Fig. 2. Die Diffusionskonstante von Zink in Zink-Eisen-Spinell, logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Die obere Linie bezieht sich auf Presskörper geringerer Dichte.

Die Temperaturmessung wurde mit kalibrierten Platin/Platin-Rhodium-Thermoelementen durchgeführt.

ZINKEISENSPINELL

Zunächst seien die Messungen am Spinell behandelt, die ein einigermaßen klares Bild geben und zusammenfassend in Fig. 2 wiedergegeben sind.

Dabei sind zur Konstruktion der Kurve: $\log D = f(1/T)$ insgesamt 10 Messwerte herangezogen worden, von denen 4 mittels der Methode der β -Absorption (dünne Schicht) (offene Kreise) und 6 mittels der Kontaktmethode (volle Kreise) erhalten worden.

Die Lage der Punkte lässt sich durch eine Gerade wiedergeben, die der Beziehung äquivalent ist: $D = 8,8 \cdot 10^2 \exp(-86000/RT) \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$.

Dies ist also der Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Zink in Zinkeisen-spinell-Prestabletten von 80–90 % Raumerfüllungsgrad.

Dabei ist aber folgendes zu beachten:

Bei hohen Temperaturen ($> 1200^\circ$) werden die Werte schlecht reproduzierbar und mitunter zu gross. Wir möchten dies auf die eingangs erwähnte Instabilität des Spinells¹⁰ (Entweichen von ZnO, Zerfall von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 und O_2) zurückführen.

Weiter ist bei derartigen Prestabletten mit einer »Verteilung« der Diffusion auf verschiedene Wege zu rechnen, die als Gitterdiffusion und Diffusion auf inneren Grenzflächen zu bezeichnen sind. Dies kann durch Analyse der durch Abschleifen erhaltenen Konzentrationsverteilungskurven qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden.¹⁸ Bei den spröden und zerbrechlichen Zinkspinelltabletten waren solche Versuche mit Schwierigkeiten verbunden, liessen aber immerhin Konstanten für die Gitterdiffusion erkennen, die im

allgemeinen etwas unterhalb der Werte der Kurve in Fig. 2 lagen. Ausserdem ergaben sich für die Diffusion auf inneren Grenzflächen Werte in der Nähe der in Fig. 2 wiedergegebenen gestrichelten Linie. Jene Linie verbindet ausserdem vier durch Kreuze wiedergegebene Messwerte, die in Vorversuchen an verhältnismässig porösem Material mittels der β -Absorptionsmethode gewonnen wurden²⁰. (Etwa 75 % Raumerfüllungsgrad statt der sonst vorliegenden 80–90 %).

All dies zeigt, dass der genannte Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit nur mit gewissen Einschränkungen als für die Konstante der Gitterdiffusion kennzeichnend anzusehen ist. In der Gleichung $D = A \exp(-E/RT)$ ist offenbar der präexponentielle Faktor A (hier $8,8 \cdot 10^3$) für die Gitterdiffusion niedriger anzusetzen (etwa 1/2-1 Zehnerpotenz), während die Temperaturinkremente E sich für Gitter- und Grenzflächendiffusion offenbar nicht nennenswert voneinander unterscheiden.

Natürlich wäre prinzipiell eine Untersuchung an Einkristallen wünschenswert, doch erschien die Untersuchung von polykristallinen gesinterten Schichten ausreichend für die Frage des Mechanismus von Pulverreaktionen, bei denen ähnliche Verhältnisse vorliegen dürfen.

ZINKOXYD

Erheblich undurchsichtiger als beim Spinell waren die Ergebnisse der Versuche am Zinkoxyd.

Die Methode der aktiven dünnen Schicht liess zunächst wieder den Einfluss der Dichte der Presstabletten auf die resultierende Diffusionskonstante erkennen. In Fig. 3 gibt die obere — gestrichelte — Linie die Temperaturfunktion von Messwerten (Kreuze) wieder, die an Material geringerer Dichte gewonnen wurden. Presstabletten aus dem gleichen Material (Präparat A), zu höherer Dichte gesintert, ergeben Werte der gleichen Temperaturfunktion, die aber beinahe eine Zehnerpotenz tiefer liegen.

Die Gleichung lautet hier: $D = 1,3 \cdot \exp(-73700/RT)$ $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$.

Ausserdem finden sich in der Figur noch einige tief liegende Messwerte (gestrichelte Kreise), die zu Presstabletten extrem hoher Dichte (5,3–5,4), aus Präparat C gewonnen, gehören. Durch Abschleifen und Feststellen der Konzentrationsverteilung in den entsprechenden Tabletten ergibt sich — wie erwartet — dass der Anteil der Diffusion an inneren Grenzflächen im weniger dichtem Material höher ist.

Darüber hinaus aber sind die so erhaltenen Diffusionskonstanten auch einzeln höher als in dem dichteren Material. Es liegt nahe, dies auf spurenweise Verunreinigung des Materiales A zurückzuführen. (Eine Prüfung in der

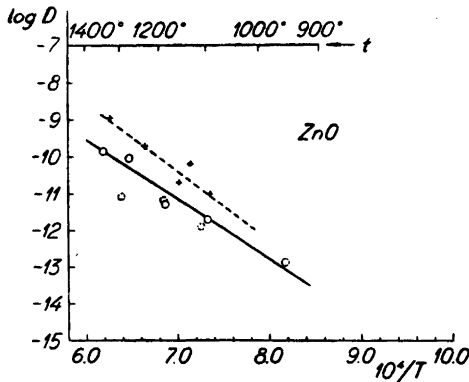


Fig. 3. Die Diffusionskonstante von Zink in Zinkoxyd nach der Methode der dünnen radioaktiven Schicht, logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen.

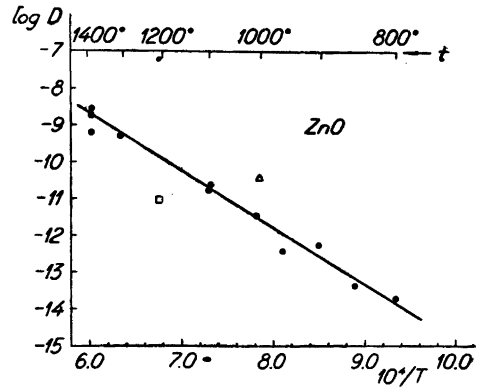


Fig. 4. Die Diffusionskonstante von Zink in Zinkoxyd nach der »Kontaktmethode«, logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen.

Bunsenflamme nach der Diffusion ergab hier eine deutliche Na-Reaktion im Gegensatz zu Material C.) Hiernach wäre aber für reines Zinkoxyd der präexponentielle Faktor in obiger Gleichung noch tiefer anzunehmen.

Die Kontaktmethode!

Hier ergaben sich recht gut reproduzierbare Werte, die zwischen 1370° und 655° der Beziehung folgen: $D = 3,5 \exp(-70400/RT) \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$. Fig. 4.

Dies bedeutet aber, dass bis hinauf zu 1300° die Werte etwa um eine Zehnerpotenz höher liegen als die nach der β -Absorptionsmethode erhaltenen. Zur Besprechung dieser Diskrepanz eine kurze Betrachtung der hauptsächlichsten Faktoren, die auf die Methoden im entsprechenden Sinne einwirken könnten:

1. Verringerung der nach der β -Absorptionsmethode erhaltenen Werte kann eintreten durch: *Kontaktwiderstände* zwischen der aktiven Schicht und dem Presskörper.

Dies erscheint unwahrscheinlich im vorliegenden Fall, da die Schichten sehr gut hafteten und keine zeitliche Erhöhung der Diffusionskonstanten (infolge allmählicher Verbesserung des Kontaktes) festzustellen war.

Die *endliche Dicke* der als unendlich dünn behandelten *Schicht* kann, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, nicht für so grosse Effekte verantwortlich sein. Eine weitere Ausbreitung der Schicht als Folge des Verdampfungs- und Kondensationsprozesses sowie Oxydationsprozesses konnte nicht in nennenswertem Masse nachgewiesen werden. (Ausserdem hätten ähnliche Erscheinungen sich ja auch im Falle des Spinells in vergleichbarem Ausmasse bemerkbar machen müssen. Dies war aber nicht der Fall, und es sind keine ausreichenden experimentellen Gründe dafür vorhanden, dass ein solcher

Effekt etwa beim Spinell durch die lokale Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis (Überschuss von Zinkoxyd durch die aufgedampfte Schicht) kompensiert würde.)

2. Es sind also offenbar die Faktoren zu betrachten, die zu zu hohen Werten mittels der Kontaktmethode führen könnten. Hier ergibt sich an physikalisch-chemischen Faktoren eigentlich nur ein einziger, der Beachtung verdient (Anhaften aktiven Materials kann nach Augenschein ausgeschlossen werden) und das ist die Einwirkung der radioaktiven Strahlung auf den Diffusionsprozess.

Man darf nämlich nicht vergessen, dass die aktive Tablette im Verhältnis zur dünnen Schicht eine ungleich kräftigere Strahlungsquelle darstellt. (Gewichtsverhältnis des aktiven Materials etwa 400 : 1.) Es wäre in erster Linie an die Wirkung der γ -Strahlung bzw. der von ihr verursachten Sekundärelektronen zu denken, da — nach erfolgtem Diffusionsversuch — Abschleifungen von Kontakttabletten keinen nennenswerten Unterschied im spiegelbildlichen Konzentrationsverlauf für die aktive und die ehemals inaktive Tablette zeigten.

Es bieten sich offenbar zunächst zwei Wege der experimentellen Untersuchung dar: Zunächst kann die Aktivitätskonzentration des aktiven Materials bei Kontaktversuchen verringert werden. Eine Verringerung auf 20 % ergab allerdings keine markierte Senkung der Diffusionswerte, wohin gegen eine Verringerung auf etwa 8 % einen erheblich tieferen Wert ergab, in Fig. 4 als Quadrat wiedergegeben. (Versuch bei 1200°.) (Das Dreieck in der gleichen Figur gibt den einzigen Wert wieder, den wir der Literatur entnehmen konnten ²¹.)

Dann könnte man versuchen, durch Einwirkung einer äusseren γ -Strahlungsquelle auf dünne aktivierte Tabletten während der Diffusion diese zu beeinflussen. Zu diesem Zwecke wurden bei einem Diffusionsversuch nach gewisser Zeit die Pastillen der Einwirkung von 15 Millicurie Co-60 ausgesetzt. Von diesem Zeitpunkt ab schien ausserhalb der Streuung der Masspunkte eine beschleunigte Abnahme der an der Tablettenoberfläche gemessenen β -Aktivität vorzuliegen.

Zusammenfassend können wir sagen, dass zumindest qualitativ eine diffusionsbefördernde Wirkung von γ -Strahlung bei Zinkoxyd wahrscheinlich erscheint. Dies hat für unsere Probleme (Mechanismus von Festkörperreaktionen) zunächst nur die Folge, dass im Falle des Zinkoxydes die mit der β -Absorptionsmethode gewonnenen tieferen Werte als die anwendbaren erscheinen. Der Erscheinung im »strahlungskemischen« Sinne weiter nachzugehen ist hier nicht die Aufgabe, wenn auch die Einwirkung radioaktiver Strahlung auf die Fehlordnung fester Stoffe im Zeitalter der Kernenergiegewinnung von erheblicher Bedeutung ist, daher aber auch sicher an den betreffenden Stellen nicht nur theoretisch ²², sondern auch in vielen, wenn auch unzugänglichen, Experimenten untersucht werden dürfte.

DIE FRAGE DER OXYDATION VON METALLISCHEM ZINK

Es scheint die Annahme berechtigt, die Diffusion von Zink durch Zinkoxyd als den zeitbestimmenden Teilprozess der Oxydation von Zinkmetall anzusehen. Doch hat der Oxydationsprozess eine erheblich verschiedene

Temperaturabhängigkeit (45 Cal²³ statt 74, wie hier für die Diffusion gefunden). Darüber hinaus liegt der von Wagner und Grünwald²⁴ gefundene Wert für die Diffusionskonstante (aus der Anlaufkonstante berechnet) viele Zehnerpotenzen höher als der aus unseren Werten zu extrapolierende. Dafür kann offenbar nicht eine Umwandlung von ZnO verantwortlich gemacht werden, jedenfalls nicht oberhalb 655°, der tiefsten Temperatur, bei der uns ein Diffusionsversuch möglich war, der auch den erwarteten Wert zeigte (allerdings bei unverhältnismässig geringer elektrischer Leitfähigkeit, was auf unzureichenden Kontakt deutet).

Die Untersuchung der Diffusion während der Oxydation des Metalles (von Moore²³ am Kupfer durchgeführt) stösst hier auf Schwierigkeiten wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Zinkmetall.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde nach verschiedenen Methoden die Diffusion von radioaktivem Zink in Presskörpern aus Zink-Eisen-Spinell (zwischen 900° und 1350°) und Zinkoxyd (zwischen 800° und 1370°) untersucht.

Die Ergebnisse der Messungen lassen sich durch folgende Ausdrücke wiedergeben:

$$\begin{array}{ll} \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3: & D = 8,8 \cdot 10^2 \exp \left(-86000/RT \right) \text{ cm}^2\text{sec}^{-1} \\ \text{ZnO}: & D = 1,3 \exp \left(-73700/RT \right) \text{ cm}^2\text{sec}^{-1} \end{array}$$

(Diese Ausdrücke sind aber nicht ohne weiteres als für die Gitterdiffusion massgeblich anzusehen, da in den untersuchten Probekörpern eine Überlagerung der Diffusionen im Gitter und auf Grenzflächen vorliegt. Doch ergab sich kein Anhalt dafür, dass die experimentellen Aktivierungsenergien für die beiden Fällen sich nennenswert voneinander unterscheiden. — Die Spinellpräparate wiesen einen geringen Überschuss an Eisenoxyd auf, während eins der Zinkoxydpräparate Spuren von Natrium enthielt.)

Es ergaben sich Anhaltspunkte für die diffusionsbefördernde Wirkung radioaktiver Strahlung im Falle des Zinkoxyds.

Die experimentelle Aktivierungsenergie für die Diffusion von Zink in Zinkoxyd im Temperaturbereich 800—1300° unterscheidet sich erheblich von derjenigen des zeitbestimmenden Teilprozesses bei der Oxydation von Zinkmetall (unterhalb 419°).

Herrn Prof. J. A. Hedvall danke ich für sein Interesse an der Untersuchung, *Statens Tekniska Forskningsråd* sowie der Fa *Werner und Carlström, Göteborg*, für die Bereitstellung von Mitteln.

LITERATUR

1. Fricke, R., Dürr, W. *Z. Elektrochem.* **45** (1939) 254.
2. Hüttig, G. F. in Schwab: *Handbuch der Katalyse.* **6** (1943) 457. Wien.
3. Jander, W., und Hermann, H. *Z. anorg. Chem.* **241** (1939) 225.
4. Schröder, W. *Z. Elektrochem.* **46** (1940), 687; *ibidem* **49** (1942) 38.
5. Wagner, C. *Z. physik. Chem.* **B 34** (1936) 309.
6. Hauffe, K. *Z. anorg. Chem.* **262** (1950) 147.
7. z. B. Mott, N. F., und Gurney, R. W. *Electronic Processes in Ionic Crystals.* (1940) 29 ff. Oxford.
8. Berger, Sv. V. *Hedvall Festschrift.* (1948) 31.
9. Anderson, J. S. *Disc. Faraday Soc.* **4** (1948) 165.
10. Bevan, D. J. M., Shelton, J. P., und Anderson, J. S. *J. Chem. Soc.* (1948) 1729.
11. Hüttig, G. F. *Z. anorg. Chem.* **207** (1932) 273.
12. Hedvall, J. A., und Jagitsch, R. *Z. anorg. Chem.* **262** (1950) 49.
13. Hauffe, K. *Z. anorg. Chem.* **196** (1950) 160.
14. Jellinek, K., und Krebs, W. *Z. anorg. Chem.* **130** (1923) 313.
15. z. B. Mattauich, J., und Flammersfeld, A. *Isotopenbericht.* (1949). Tübingen.
16. Lindner, R., und Johansson, G. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 307.
17. Lindner, R. *Z. Elektrochem.* **54** (1950) 430.
18. Lindner, R. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 735.
19. Lindner, R. *Chem. Soc.* **1949**, 395.
20. Campbell, D. *Examensarbeit.* (1948). Göteborg.
21. Miller, A. H. *Phys. Rev.* **60** (1941) 894.
22. z. B. Seitz, F. *Disc. Faraday Soc.* **5** (1949) 271.
23. Moore, W. J. *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 231.
24. Wagner, C., und Grünwald, K. *Z. physik. Chem.* **B 40** (1938) 455.

Eingegangen am 5. Juli 1951.