

## Zur Messung von Diffusionskoeffizienten heterovalenter Zusätze in Ionenkristallen

Von H. SCHMALZRIED und H. WEFING

Institut für Theoretische Hüttenkunde der Technischen Universität Clausthal

*Professor Walter Feitknecht gewidmet*

### Summary

An experimentally simple method is outlined which allows to measure chemical diffusion coefficients of heterovalent ions in ionic crystals with the help of resistivity measurements. After the deduction of the pertinent equations for an evaluation of the resistivity measurements, the chemical diffusion coefficients of  $\text{Sr}^{2+}$  in KCl and of  $\text{Pb}^{2+}$  in AgCl are determined. From these values the corresponding selfdiffusion coefficients are calculated. Results are:  $D_{\text{Sr}}^0(\text{KCl}, 580^\circ\text{C}) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$  and  $D_{\text{Pb}}^0(\text{AgCl}, 270^\circ\text{C}) = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$  at the solubility limits of  $\text{SrCl}_2$  and  $\text{PbCl}_2$ , respectively. The possibilities and limits of application of the proposed method for measuring chemical diffusion in ionic crystals are discussed.

### 1. Einleitung

Zu den Grundlagen der Festkörperreaktionen gehören unsere Kenntnisse über die Diffusion in festen Phasen und über Vorgänge an den Phasengrenzen. Ist bei heterogenen Festkörperreaktionen an den Phasengrenzen lokal thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt, so ist der Reaktionsfortgang nur durch Diffusionsvorgänge bestimmt. Da Diffusion in fester Phase eine Fehlordnung des Kristallgitters zur Voraussetzung hat, bedeutet das Studium von Diffusionsvorgängen gleichzeitig eine Vertiefung unseres Wissens über die Realstruktur der Kri-

stalle, die durch Punktfehler, Versetzungen, Klein- und Großwinkelkorngrenzen, Phasengrenzen und Einschlüsse bzw. Hohlräume beschrieben wird.

Es gibt eine Anzahl verschiedener Methoden, um Diffusionsvorgänge im allgemeinen und die Volumendiffusion im besonderen zu untersuchen. Zunächst erhält man aus einer Analyse von Konzentrationsprofilen bzw. Reaktionsschichten den phänomenologischen «chemischen Diffusionskoeffizienten», der bei Kenntnis der partiellen thermodynamischen Energiegrößen des Systems aus den Komponentendiffusionskoeffizienten aufgebaut werden kann, wie das im einfachsten Fall binärer idealer Metaldiffusion in der sogenannten Darkenschen Gleichung<sup>1</sup>  $\tilde{D} = N_1 D_2 + N_2 D_1$  zum Ausdruck kommt ( $N_i = \text{Molenbrüche}$ ). Eine unabhängige Messung von Komponentendiffusionskoeffizienten geschieht häufig mit Hilfe von Tracer-Methoden, wobei hauptsächlich die radioaktiven Tracer weiteste Verbreitung gefunden haben. Um die Tracer-Diffusionskoeffizienten  $D_i^*$  auf Komponentendiffusionskoeffizienten (die man auch Selbstdiffusionskoeffizienten nennt) umzurechnen, hat man zu beachten, daß die Elementarschritte der Tracer-Diffusion je nach Diffusionsmechanismus (Leerstellen, Zwischengitterstoß) Gedächtnis zeigen, d.h. korreliert sind<sup>2</sup>. Man muß dann einen Korrelationsfaktor  $D_i^* = f_i \cdot D_i$  einführen, dessen Größe von Gitterstruktur und Diffusionsmechanismus in bekannter Weise abhängt.

In Ionenkristallen sind die diffundierenden Teilchen im allgemeinen elektrisch geladen. Somit kann auf Grund von Messungen der elektrischen Teilleitfähigkeit die elektrochemische Beweglichkeit und daraus mit Hilfe der Nernst-Einstein-Beziehung der Komponentendiffusionskoeffizient mit einfachen Hilfsmitteln bestimmt werden. In der folgenden Mitteilung wird eine weitere einfache elektrische Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten heterovalenter Zusätze in Ionenkristallen erläutert und auf mögliche Systeme angewendet, wobei auch die Grenzen ihrer Anwendbarkeit diskutiert werden.

## 2. Ableitung der Gleichungen

2.1. Man betrachte einen Ionenkristall AX, der als thermische Fehlordnung bei vorgegebener Temperatur entweder Schottky- oder Frenkel-Fehlordnung aufweist. Durch Dotierung mit einem heterovalenten Zusatz  $BX_2$ , der genügende Löslichkeit in AX besitzt, läßt sich die Konzentration einer Fehlstellenart durch die Konzentration gelöster  $B^{2+}$ -Ionen eindeutig vorgeben, solange diese genügend höher als die thermische Fehlstellenkonzentration liegt und keine Assoziationen auftreten<sup>3,4</sup>. So

<sup>1</sup> L.S. DARKEN, *A. I. M. E. Met. Technol., Techn. Publ.* 2311 (1948).

<sup>2</sup> J.R. MANNING, *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, D. van Nostrand Comp., Inc., Toronto 1968.

<sup>3</sup> E. KOCH und C. WAGNER, *Z. physik. Chem. Abt. B* 38 (1937) 295.

<sup>4</sup> A. B. LIDIARD, in *Handbuch der Physik*, XX, Verlag Springer, Berlin 1957.

ist beispielsweise die Konzentration von Kationenleerstellen ( $V_K'$ ) in KCl oder NaCl gleich der Konzentration gelöster Erdalkalitionen ( $B_K^*$ ) unter den genannten Voraussetzungen oder die Konzentration von Kationenleerstellen ( $V_K'$ ) im AgCl bzw. AgBr gleich der Konzentration gelöster  $Pb^{2+}$ - oder  $Cd^{2+}$ -Ionen\*. Schreibt man unter der Annahme der Gültigkeit der Gesetze ideal verdünnter Lösungen für Fehlstellen im Kristall AX die Gleichgewichtsbedingungen für die Fehlstellenreaktionen

$$A_K + X_X = V_K' + V_X^* + AX \quad (1)$$

$$A_K = V_K' + A_i^* \quad (2)$$

auf (wobei die Indices K und X reguläre Kationen- und Anionenplätze anzeigen, i für einen Zwischengitterplatz und V für eine Leerstelle steht) und beachtet ferner die Bedingung der Elektroneutralität, so erhält man nach kurzer Rechnung für die Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration von der Dotierungskonzentration ( $B_K^*$ )

$$(V_K') = \frac{1}{2} (B_K^*) + \sqrt{\frac{1}{4} (B_K^*)^2 + K_\beta} \quad (3)$$

Die Fehlstellensymbole in Klammern bedeuten auf ein Gittermolekül bezogene Konzentration. Für  $(B_K^*) \gg K_\beta$ , der Gleichgewichtskonstanten für Gl. (1) oder (2), ergibt sich die oben schon erwähnte Beziehung  $(V_K') \cong (B_K^*)$ .

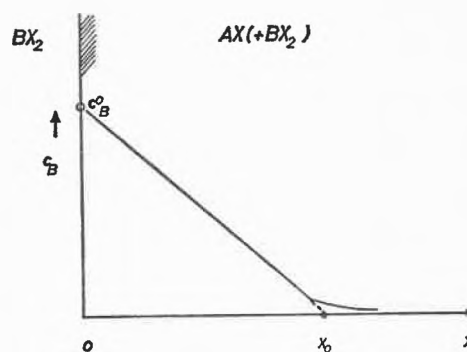


Abb. 1. Diffusionsprofil (schematisch) für die Lösung von  $BX_2$  in AX, falls der Diffusionskoeffizient  $D_B$  linear von der Lösungskonzentration  $c_B$  abhängt und an der Stelle  $x = 0$   $c_B = c_B^0$  für alle Zeiten festgehalten wird.  $x_0 = 1,62 \sqrt{D_B^0 t}$

Die Diffusion der Kationen in den dotierten Ionenkristallen geht über Kationenleerstellen. Der Komponentendiffusionskoeffizient ist proportional der Leerstellenkonzentration, sofern keine Fehlstellenassoziate vorliegen. Läßt man nach dem Schema der Abb. 1  $B^{2+}$ -Ionen in einen AX-Kristall eindiffundieren, indem man an der Oberfläche von AX die Sättigungskonzentration von  $B^{2+}$  vorgibt (durch Koexistenz mit  $BX_2$ ), so ergeben sich wegen  $(V_K') \cong (B_K^*)$  in AX die Flüsse

\* ' und · deuten negative und positive Überschlußladungen gegenüber dem Idealgitter an.

$$j_B = - \frac{(B_K^*) \cdot D_B}{V_m \cdot RT} \text{grad } \eta_B \quad (4)$$

$$j_V = - \frac{(V_K') \cdot D_V}{V_m \cdot RT} \text{grad } \eta_V \quad (5)$$

mit  $\eta_i = \mu_i + z \cdot F \cdot \varphi$ ,  $(B_K^*) \cong (V_K')$ ;  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$  und den Komponentendiffusionskoeffizienten  $D_i = D_i^0 \cdot c_i / c_i^0$ .  $V_m$  ist das Molvolumen von AX. Die Aufrechterhaltung der lokalen Elektroneutralität fordert, daß  $j_B = j_V$  ist. Eliminiert man mit Hilfe dieser Beziehung den Gradienten des Diffusionspotentials  $\varphi$  aus Gleichungen (4) und (5), so erhält man für den Fluß  $j = j_B = j_V$

$$j = - \frac{2D_B \cdot D_V}{D_B + D_V} \cdot \frac{1}{V_m} \cdot \frac{d(B_K^*)}{dx}, \quad (6)$$

falls ein eindimensionales Problem vorliegt. Da die  $B^{2+}$ -Ionen einen Diffusionsschritt nur ausführen können, wenn ihnen Leerstellen auf dem Weg durch den Kristall begegnen, ist im allgemeinen  $D_V \gg D_B$ , so daß wegen  $c_B = (B_K^*)/V_m$

$$j = - 2 \cdot D_B^0 \cdot \frac{c_B}{c_B^0} \cdot \frac{dc_B}{dx} \quad (7)$$

wird. Man erkennt hieraus, daß der chemische Diffusionskoeffizient für das Eindiffundieren der B-Ionen in den AX-Kristall  $\tilde{D} = 2D_B^0 \cdot c_B / c_B^0$  ist. Um das Diffusionsprofil von B in AX zu erhalten, muß das zweite Ficksche Gesetz  $\partial c_B / \partial t = \partial / \partial x (\tilde{D} \cdot \partial c_B / \partial x)$  unter den gegebenen Randbedingungen  $c_B = c_B^0$  für  $x = 0$  und  $c_B = 0$  für  $x = \infty$ ,  $t \geq 0$ , integriert werden. Es ergibt sich in guter Näherung<sup>5</sup>

$$\frac{c_B}{c_B^0} = 1 - \xi / \xi_0 \quad (8)$$

mit  $\xi = x / 2 \sqrt{D_B^0 t}$  und  $\xi_0 = \xi (c_B = 0) = 0,81$ , d. h. man findet für den Fall, daß der chemische Diffusionskoeffizient linear von der Konzentration abhängt, ein lineares Diffusionsprofil, wie schon in Abb. 1 dargestellt, dessen Punkte gleicher Konzentration proportional  $\sqrt{D_B^0 \cdot t}$  vorrücken.

2.2. Für die Ableitung des chemischen Diffusionskoeffizienten und die darauf aufbauende Lösung des 2. Fickschen Gesetzes in Abschnitt 2.1 wurde Wechselwirkungsfreiheit zwischen den Fehlstellen vorausgesetzt. Diese Annahme wird für hohe Temperaturen am ehesten zutreffen. Für niedrige Temperaturen wurden Abweichungen vom idealen Verhalten bei Messungen fehlordnungsbedingter Eigenschaften festgestellt<sup>6</sup> und durch Fehlstellenassoziate zu erklären versucht<sup>4</sup>. Da  $B^{2+}$ -Ionen in AX nur diffundieren können, wenn Leerstellen als Nachbarn zur Verfügung stehen, ist der Fluß von B

in diesem Fall durch den Gradienten neutraler Komplexe  $[V_K, B_K]$  bestimmt, deren Beweglichkeit als konzentrationsunabhängig angenommen werden kann. Bezeichnet man mit  $p$  den Assoziationsgrad  $([V_K, B_K]) / N_{Bx_2}$  (mit  $N_{Bx_2}$  als dem Molenbruch des heterovalenten Zusatzes), der durch das Gleichgewicht  $V_K' + B_K^* = [V_K, B_K]$  explizit gegeben ist, so ergibt sich aus der Flußgleichung für die Komplexe  $j_B = -D_B^+ \cdot \frac{d}{dx} (p \cdot N_{Bx_2})$  nach kurzer Umrechnung

$$j_B = -D_B^+ \cdot \frac{d}{dN_{Bx_2}} (p \cdot N_{Bx_2}) \cdot \frac{dN_{Bx_2}}{dx}, \quad (9)$$

und unter Beachtung des Komplexgleichgewichtes wird der chemische Diffusionskoeffizient

$$\tilde{D} = D_B^+ \cdot \frac{d}{dN_{Bx_2}} (p \cdot N_{Bx_2}) = D_B^+ \cdot \frac{2p}{1+p}. \quad (10)$$

Ist der Assoziationsgrad noch klein gegenüber 1, so wird auch im Falle der Diffusion von B über Komplexe der chemische Diffusionskoeffizient

$$\tilde{D} \simeq 2D_B^+ \cdot K \cdot N_{Bx_2} = 2D_B^0 \cdot \frac{N_{Bx_2}}{N_{Bx_2}^0}, \quad (11)$$

also proportional der lokalen Konzentration des heterovalenten Zusatzes, und die Lösung des Diffusionsproblems entspricht wieder Gl. (8).  $K$  ist die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildungsreaktion  $V_K' + B_K^* = [V_K, B_K]$ .

2.3. Prinzipiell ließe sich der Diffusionskoeffizient  $D_B$  und damit der Komponentendiffusionskoeffizient von B in AX für jede beliebige Dotierungskonzentration bestimmen, indem man analytisch das Diffusionsprofil ausmißt und nach Gl. (8) auswertet. Im vorliegenden Fall ist jedoch die Messung des elektrischen Widerstandes der Diffusionszone und seiner zeitlichen Abhängigkeit von Vorteil, da in den betrachteten Ionenkristallen die elektrische Leitfähigkeit ebenfalls linear von der Dotierungskonzentration  $c_B$  abhängt. Unterteilt man nach Abb. 2 die Diffusionsanordnung in 3 Zonen, so ist

$$R_I = \text{const.},$$

$$R_{II} = \frac{1}{F} \cdot \int_0^{x_{II}} \sigma^{-1} dx$$

und

$$R_{III} = \frac{1}{\sigma_{AX}} \cdot \frac{1}{F} (1 - x_{II}).$$

$x_{II}$  ergibt sich nach Gl. (8) zu  $1,62 \sqrt{D_B^0 t}$ . Addiert man die Teilwiderstände zum Gesamtwiderstand der Diffusionszone auf und setzt die angegebenen Beziehungen ein, so erhält man durch elementare Rechnung die zeitliche Änderung des elektrischen Widerstandes zu

<sup>5</sup> C. WAGNER, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 1227.

<sup>6</sup> H. W. ETZEL und R. J. MAURER, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 1003.

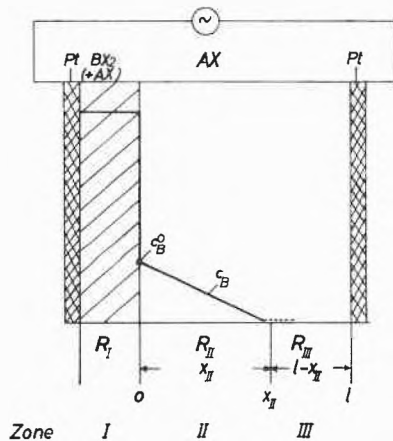


Abb. 2. Aufbau der Anordnung zur Bestimmung von  $\tilde{D}_B$  mit Hilfe elektrischer Widerstandsmessungen

$$\frac{dR}{d\sqrt{t}} = -k \cdot \sqrt{D_B^0}; \quad k = \frac{1,62}{F} \left[ \frac{1}{\sigma_{AX}} - \frac{\ln \sigma^0 / \sigma_{AX}}{\sigma^0 - \sigma_{AX}} \right]. \quad (12)$$

$\sigma^0$  ist die Leitfähigkeit von AX für die Sättigungskonzentration  $c_B^0$  ( $N_{BX_0}$ ) und  $\sigma_{AX}$  für reines AX.  $F$  ist der Diffusionsquerschnitt. Ist  $\sigma_{AX} \ll \sigma^0$ , so vereinfacht sich Gl. (12), und  $k$  wird  $1,62/F \cdot \sigma_{AX}$ , so daß der gesuchte Diffusionskoeffizient aus der meßbaren Änderung des Widerstandes mit  $\sqrt{t}$  einfach zu errechnen ist. Es gilt

$$D_B^0 = k^{-2} \cdot \left( \frac{dR}{d\sqrt{t}} \right)^2. \quad (13)$$

### 3. Experimente

Für die in Abb. 2 dargestellte Anordnung wurden KCl (spektralrein, Merck) bzw. AgCl (p. a.) zu zylindrischen Tabletten (10 mm Durchmesser, 2 bis 3 mm Dicke) gepreßt, hierauf Mischungen von KCl + SrCl<sub>2</sub> (15 bis 25 Mol-% SrCl<sub>2</sub>) bzw. AgCl + PbCl<sub>2</sub> (dito) aufgepreßt und zuletzt Pt-Bleche unter leichtem Federdruck als Elektroden aufgebracht. Mit Hilfe einer geeigneten Probenhalterung wurde die Anordnung in einen elektrisch beheizten Widerstandsofen geschoben, dessen Temperatur (mit einem Pt/Pt-Rh-Thermoelement gemessen) auf  $\pm 2^\circ\text{C}$  genau geregelt wurde. Der Wechselstromwiderstand wurde in einer Brückenschaltung bei 1,592 und 3,0 kHz auf 0,1% genau gemessen. Die Widerstandsänderungen mit der Zeit wurden für KCl(+SrCl<sub>2</sub>) zwischen 450°C und 590°C, für AgCl(+PbCl<sub>2</sub>) zwischen 250°C und 290°C bestimmt. Außerdem wurden die Leitfähigkeiten  $\sigma_{AX}$  der hier benutzten reinen Substanzen KCl und AgCl getrennt gemessen. Der Übergang vom Fremdleitungs- in den Eigenleitungsbereich lag für KCl bei 530 bis 540°C, für AgCl bei 130°C. Die Löslichkeitsgrenzen für SrCl<sub>2</sub> in KCl und für PbCl<sub>2</sub> in AgCl sind aus der Literatur bekannt<sup>5,7</sup>.

### 4. Ergebnisse

In Abb. 3 ist eine experimentelle Kurve  $R/\sqrt{t}$  für das Diffusionspaar SrCl<sub>2</sub> (+ KCl)/KCl bei 580°C dargestellt. Ähnliche Kurvenverläufe wurden bei 590°C und 560°C erhalten. Die von der Theorie geforderte lineare Ab-

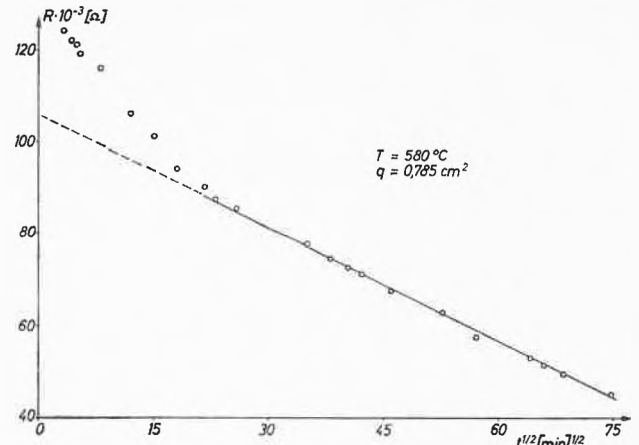


Abb. 3. Der Widerstand  $R$  der Kette Pt/SrCl<sub>2</sub>(+KCl)/KCl/Pt als Funktion der Quadratwurzel aus der Zeit  $\sqrt{t}$ .  $T = 580^\circ\text{C}$ , Querschnitt  $F = 0,79 \text{ cm}^2$ , Dicke  $d$  etwa 2,5 mm

hängigkeit des Widerstandes  $R$  von  $\sqrt{t}$  ist über lange Zeiten gut erfüllt. Die anfängliche Abweichung kann eindeutig auf das Ausheilen von zusätzlichen Kontaktwiderständen zurückgeführt werden, wie aus der Rückextrapolation des geraden Kurventeils auf  $\sqrt{t} = 0$  und dem Vergleich mit der bekannten Leitfähigkeit des reinen Kaliumchlorids<sup>7,8</sup> klar hervorgeht. Bei 520°C geht das Ausheilen der Kontaktwiderstände jedoch schon so langsam vonstatten, daß die Reproduzierbarkeit der Messungen leidet und die Werte deshalb nicht mehr als zuverlässig gelten können.

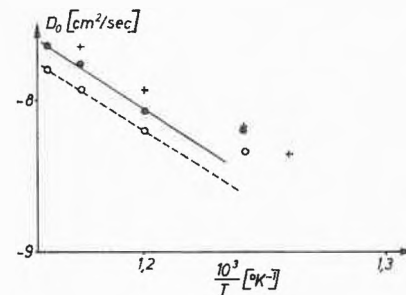


Abb. 4. Aus Widerstandsmessungen und Tracer-Diffusionskoeffizienten  $D_B^*$  nach ROGALLA<sup>8</sup> berechnete Werte  $D_B^0$  für gleiche Dotierung. a) Annahme vernachlässigbarer Assoziation,  $f = 1$  (O) b) Annahme teilweiser Assoziation, nach <sup>8</sup> abgeschätzt (●) c)  $D_B^*$  nach ROGALLA (+)

In Abb. 4 sind die aus den Widerstandsmessungen nach Gl. (12) berechneten Komponentendiffusionskoeffizienten  $D_B^0$  den von ROGALLA<sup>8</sup> gemessenen Tracer-Diffusionskoeffizienten zum Vergleich gegenübergestellt. Die Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit noch befriedigend miteinander überein, wenn auch eine systematische Abweichung der aus den Widerstandsmessungen folgenden Diffusionskoeffizienten nach kleineren Werten hin nicht zu verkennen ist. An dieser Stelle

<sup>7</sup> A. R. ALLNATT und P. W. JAKOBS, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 116.

<sup>8</sup> W. ROGALLA und H. SCHMALZRIED, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 72 (1968) 615.

muß jedoch bemerkt werden, daß beim Vergleich zwischen Tracer-Diffusionskoeffizient und Komponenten-diffusionskoeffizient 1) Korrelationseffekte vernachlässigt wurden, was für den Fall der Assoziation der Fehlstellen gerechtfertigt ist<sup>4</sup>, und daß 2) beim Vorliegen der Diffusion des Sr über Komplexe das Verhältnis von  $\tilde{D}_{Sr}/D_{Sr}$  nicht 2 [wie im Falle der Gl. (7)], sondern  $2/1 + p$ , also etwas kleiner als 2, wird. Auf Grund dieser Ergebnisse erscheint eine teilweise Assoziation des gelösten Strontiums mit Kationenleerstellen am wahrscheinlichsten.

Analoge Messungen wurden am Diffusionspaar  $PbCl_2(+AgCl)/AgCl$  durchgeführt. Für 270°C (0,63 Mol-%  $PbCl_2$  Sättigungskonzentration) beträgt der Wert  $D_{Pb}^0 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , für 290°C wurden  $7,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$  ermittelt. Diese Diffusionskoeffizienten sind Mittelwerte aus jeweils fünf Versuchen. Die Einzelwerte schwanken um  $\pm 20\%$ . Zum Vergleich sei der von WAGNER<sup>5</sup> bei 270°C angegebene Wert  $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$  zitiert.

## 5. Diskussion, Beurteilung der Methode

Die im Abschnitt 4 vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die hier vorgeschlagene Methode der Widerstandsmessung an Ionenkristallen grundsätzlich in der Lage ist, Diffusionskoeffizienten heterovalenter Ionen zu liefern. Der Vorteil gegenüber anderen Methoden ist die große Einfachheit im experimentellen Aufwand und in der Versuchsausführung. Der Nachteil ist die Be-

schränkung auf Systeme, deren elektrische Leitfähigkeit eine bekannte Funktion ihrer Zusammensetzung ist. Im Falle der Alkalihalogenide bzw. Silberhalogenide, deren elektrische Leitfähigkeit und deren Kationendiffusionskoeffizienten proportional zur Konzentration des heterovalenten Zusatzelementes sind, lagen die Dinge für die Auswertung der Versuche ganz besonders einfach. Für die Bestimmung etwa der Diffusionskoeffizienten von  $Cr^{3+}$ -Ionen bzw.  $Al^{3+}$ -Ionen in Oxiden, wie  $MgO$ ,  $NiO$  oder  $CoO$ , bei welchen gleichfalls lineare Diffusionsprofile nach Art der Gl. (8) in den Diffusionspaaren  $B_2O_3(+AB_2O_4)/AO$  gefunden werden<sup>9</sup>, die auf einen linear von der Dotierungskonzentration abhängigen Diffusionskoeffizienten hinweisen<sup>10</sup>, kann nicht erwartet werden, daß die elektrische Leitfähigkeit linear von der eindiffundierten Menge dreiwertiger Ionen abhängt und damit Gl. (12) anwendbar ist<sup>11</sup>. Solange jedoch (siehe

Abb. 2)  $R_{II} = \frac{1}{F} \int_0^{x_{II}} \sigma^{-1} \cdot dx$  bei modellmäßig oder experi-

mentell bekannter Abhängigkeit  $\sigma = f(N_{B_2O_4})$  integriert werden kann, ergibt sich wiederum eine Abhängigkeit des Widerstandes  $R$  von der Zeit analog zu Gl. (12) nur mit veränderten Konstanten.

Herrn Dr. SOCKEL danken wir für wertvolle Ratschläge.

<sup>9</sup> C. GRESKOVICH und V. S. STUBICAN, *J. Physic. Chem. Solids* 30 (1969) 909.

<sup>10</sup> C. GRESKOVICH, Institut für Theoretische Hüttenkunde, Clausthal, erscheint demnächst.

<sup>11</sup> N. F. MOTT, *Advances in Physics (Phil. Mag. Suppl.)* 16 (1967) 49.