

Der Aktivitätskoeffizient von Zink in verdünnten flüssigen Lösungen von Zink in Zinn im Temperaturbereich von 470—540 °K nach der Torsions-Effusionsmethode*

Von

M. Lathrop**, Y. A. Chang und T. Tefelske

Aus dem Materials Department, College of Applied Science and Engineering,
University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, WI 53201, U.S.A.

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 29. März 1971)

Activity Coefficient of Zinc in Dilute Zinc-Tin Liquid Solutions in the Temperature Interval 470—540 °C by the Method of Torsion-Effusion

The problem of the concentration depletion at the bulk-vapor interface during the course of a torsion-effusion experiment was tackled quantitatively by Chang et al.¹ by solving the Fick's second law diffusion equation. It was also shown experimentally that their theoretical method was successful in accounting for the difference between the interface and bulk concentrations of Zn vaporizing from dilute ZnSn liquid alloys at 500 °C. In the present study, extensive measurements are made using this approach for studying the volatilization of Zn from dilute ZnSn alloys as a function of temperature using several torsion-effusion cells with varying orifice sizes. The experimental results are evaluated and reported in terms of the activity coefficient of Zn at infinite dilution as a function of temperature.

Chang und Mitarb.¹ haben das Problem der Konzentrationsverarmung in der Grenzfläche Dampfraum—Legierungsinneses im Laufe eines Torsions-Effusionsversuches quantitativ behandelt, indem sie die Diffusionsgleichung aus dem zweiten Fick'schen Gesetz lösten. Es wurde auch experimentell gezeigt, daß ihre theoretische Methode erfolgreich den Unterschied der Zn-Konzentrationen in der Grenzfläche und im Legierungsinnesen erklären kann, der auftritt, wenn Zn bei 500 °C aus verd. flüss. ZnSn-Legierungen verdampft. In der vorliegenden

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Diese Arbeit beruht auf der von M. Lathrop an der Universität von Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, WI 53201, eingereichten Dissertation als teilweise Erfüllung der Anforderungen für die Verleihung des Titels eines Master of Science in Metallurgical Engineering.

Arbeit wird diese Vorgangsweise in ausgedehnten Messungen der Verdampfung von Zn aus verd. ZnSn-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur angewendet. Es werden Effusionszellen mit verschiedenen großen Effusionsöffnungen verwendet. Die Meßergebnisse werden ausgewertet und der Aktivitätskoeffizient von Zn bei unendlicher Verdünnung als Funktion der Temperatur dargestellt.

Einleitung

Da die Torsions-Effusionsmethode ihrer Natur nach auf einem dynamischen Vorgang basiert, muß die Diffusionsgeschwindigkeit der effundierenden Komponente im Innern der Legierung hinreichend groß im Vergleich zur Effusionsgeschwindigkeit sein, wenn kein merklicher Konzentrationsgradient an der Grenzfläche zwischen Dampfraum und Lösung entstehen soll. Dieser Gradient, mag er auch beliebig klein sein, muß jedoch bei allen Torsions-Effusionsmessungen zur Aktivitätsbestimmung an Legierungen auftreten. *Chang* und Mitarb.¹ zeigten, daß man bei kleinen Konzentrationsgradienten den Unterschied zwischen Grenzflächen- und Innenkonzentration durch Lösen der Diffusionsgleichung aus dem zweiten *Fickschen* Gesetz erfassen kann. Messungen der Verdampfung von Zink aus verdünnten flüssigen Lösungen von Zink in Zinn bei 500 °C zeigten, wie verläßlich die Diffusionsberechnung ist. In der vorliegenden Arbeit wollen wir die Torsions-Effusionsmethode verwenden, um den Aktivitätskoeffizienten von Zn in unendlicher Verdünnung in Zinn als Funktion der Temperatur zu ermitteln. Dabei soll die Diffusion rechnerisch berücksichtigt werden.

Da im Verlauf eines Effusionsexperiments die Menge des flüchtigen gelösten Stoffes mit der Zeit ständig abnimmt, ist der verbleibende Anteil des gelösten Stoffes in der Legierung zum Zeitpunkt t

$$n_i = n_i^0 - K \int_0^t \phi dt, \quad (1)$$

wobei

$$K \equiv K_1 K_2 \quad (1a)$$

$$K_1 \equiv 44,331 (A_1 f_1 + A_2 f_2) \left(\frac{M_i}{T} \right)^{1/2} \text{ g/sec atm} \quad (1b)$$

$$K_2 \equiv \frac{2\tau}{A_1 q_1 f_1 + A_2 q_2 f_2} \text{ atm}/\phi. \quad (1c)$$

Dabei bedeutet α den Winkel der Verdrehung, n_i die Menge in Gramm der flüchtigen Komponente zu einem beliebigen Zeitpunkt t , K_1 und K_2 die *Knudsen-* bzw. die Torsions-Effusionskonstanten, ϕ den Verdrehungswinkel in Grad, A_1 und A_2 Öffnungsflächen in cm^2 , f_1 und f_2 Korrekturfaktoren für die endliche Dicke der Öffnungsflächen²⁻⁵, q_1 und q_2

Momentarme in cm, M_i das Atomgewicht der verdampfenden Komponente, T die absol. Temperatur in °K und τ die Torsionskonstante des Aufhängungsdrahtes in dyn cm/radian.

Da der Verdrehungswinkel ϕ für die Verdampfung von Zn aus verdünnten, flüssigen ZnSn-Legierungen bei jeder Temperatur mit der Zeit exponentiell abnimmt, liefert die Integration der Gl. (1)

$$n_1 = n_1^0 - \frac{K \phi^0}{K'} (1 - e^{-K't}) \quad (2)$$

dabei ist K' die exponentielle Konstante in sec⁻¹. Aus dieser Gleichung läßt sich mit Hilfe der folgenden Gl. (3) die durchschnittliche Konzentration \bar{x}_i in Atombrüchen berechnen

$$\bar{x}_i = \frac{n_i/M_i}{n_i/M_i + n_s^0/M_s},$$

wobei n_s^0 und M_s die Anfangsmenge des Lösungsmittels und sein Atomgewicht sind. Der Index 0 bedeutet in allen Gleichungen den Ausgangszustand, wenn nichts anderes gesagt wird.

Da zu jedem Zeitpunkt t der gemessene Dampfdruck der Konzentration der Legierung an der Grenzfläche zum Dampfraum entspricht, müssen wir wie früher¹ die Gleichung aus dem zweiten *Fickschen* Gesetz lösen, um einen Ausdruck für die Konzentrationsverteilung von Zn in Abhängigkeit einer Abstandskoordinate zu erhalten. Wegen der geometrischen Beschränkungen durch die verwendeten Effusionszellen ist es vernünftig, einen eindimensionalen Diffusionsstrom anzunehmen und die partielle Differentialgleichung folgendermaßen anzuschreiben

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 x_i}{\partial y^2},$$

Dabei bedeutet x_i den Atombruch der effundierenden Komponente, ausgedrückt in gAtom gelöster Stoff pro gAtom Legierung, D den Diffusionskoeffizienten in cm²/sec und y die Abstandskoordinate in cm. Setzt man den Boden der Effusionszelle $y = 0$ und die Grenzfläche zum Dampfraum $y = 2$, so gelten folgende drei Randbedingungen

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & x_i(t=0, y=y) = x_i^0 \\ \text{(b)} \quad & \left. \frac{\partial x_i}{\partial y} \right|_{t=t, y=0} = 0 \\ \text{(c)} \quad & \left. \frac{\partial x_i}{\partial y} \right|_{t=t, y=l} = -K'' x_i \end{aligned}$$

$$\text{mit } K'' = \frac{K_1 \gamma_i p_i^0 M}{DA \rho M_i}.$$

Dabei bedeutet γ_i den Aktivitätskoeffizienten, p_i^0 den Dampfdruck der reinen flüchtigen Komponente, A die Querschnittsfläche, durch die die flüchtige Komponente aus dem Inneren an die Oberfläche diffundiert und ρ die Dichte der Legierung. Über einen schmalen Konzentrationsbereich kann man sowohl γ_i als auch ρ als konstant betrachten, wie das bei der Verdampfung von Zn aus verdünnten ZnSn-Lösungen der Fall ist. Verwendet man dimensionslose Parameter, so ist die Lösung der Gl. (4) mit den obenstehenden Randbedingungen⁶

$$\frac{x_i}{x_i^0}(t, \xi) = 2 \sum_{m=1}^{\infty} (\exp - \delta_m^2 N_F) \left(\frac{\sin \delta_m}{\delta_m + \sin \delta_m \cos \delta_m} \right) \cdot \cos(\delta_m \xi), \quad (8)$$

dabei bedeutet δ_m die m -te Wurzel von

$$\delta_m \tan \delta_m - N_B = 0 \quad (9)$$

y/l ist der dimensionslose Lageparameter, $N_F \equiv Dt/l^2$ der dimensionslose Zeitparameter und $N_B \equiv K''l$ ein weiterer dimensionsloser Parameter.

Aus den Gl. (2), (3), (8) und (9) erhalten wir in einem einzigen Experiment die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten der flüchtigen Komponente, wenn ihr Diffusionskoeffizient bekannt ist. Im Falle, daß der Wert von D unbekannt ist, kann, wie *Chang* und Mitarb.¹ zeigten, ein Näherungswert für D in der hier angegebenen Weise erhalten werden.

Experimentelle Methode

Torsions-Effusionsapparatur

Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur wurde an anderer Stelle gegeben⁷. In kurzen Worten kann man sie an Hand von Abb. 1 beschreiben. Der Apparat besteht aus einem am unteren Ende angebrachten Hochtemperaturofen, einem Pyrexmantel in der Mitte und einem mechanischen System am Kopf. Dieses mechanische System mißt während des Experiments den Verdrehungswinkel. Die Temperatur im Ofen wird durch eine Barber-Colman-Einheit mit einem Signal von einem Chromel-Alumel-Thermoelement auf jeden gewünschten Wert im Bereich $400-900^\circ \pm 0,5^\circ \text{C}$ gehalten. Die Einheit ist unmittelbar unter der Torsions-Effusionszelle angebracht. Um eine gleichmäßigere Temperaturverteilung im Ofen zu erzielen, ist im Heizelement ein 30 cm langes Tantalrohr mit einem Durchmesser von 5 cm angebracht. Durch ein CVC-6-Inch-Öldiffusionspumpensystem wird auch bei schwankender Temperatur stets ein Vak. $< 10^{-6}$ Torr erzielt.

Zur Messung des Verdrehungswinkels bedienen wir uns einer Nullpunkt-methode. Wie man am Kopf der Abb. 1 sieht, sind zwei Untersetzungsgetriebe, und zwar ein Schneckengetriebe mit einer Untersetzung von 200 : 1 und ein elektrischer Motor mit einer Untersetzung von 180 : 1, sowie ein Drehzahlmesser mit dem Aufhängungssystem verbunden. In dieser Vorrichtung entspricht eine Verdrehung der Aufhängungsvorrichtung um $0,01^\circ$

einer Umdrehung des Drehzahlmessers. Das Getriebe und die Aufhängungsvorrichtung werden durch ein ebenfalls in Abb. 1 gezeigtes Universalgelenk ein- und ausgekoppelt. Die Schwingungsdämpfung erfolgt durch eine Aluminiumdämpfscheibe und einen unmittelbar bei ihr, jedoch außerhalb des Pyrexgehäuses befestigten Hufeisenmagneten.

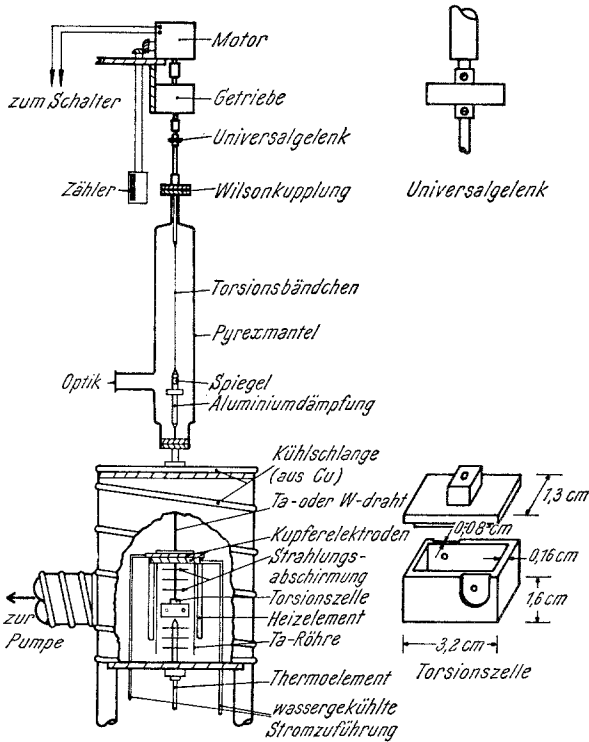


Abb. 1. Bauweise einer Experimentalvorrichtung der Torsions-Effusionsapparatur

Tab. 1 enthält Angaben über die fünf verschiedenen, durchwegs aus hochdichtem ZTA-Graphit hergestellten Effusionszellen (die allgemeine Bauweise entnimmt man Abb. 1). Die Ausmaße der Zelle wurden mit einem beweglichen Mikroskop gemessen. Wie Abb. 1 zeigt, dient ein Torsionsfaden (in diesem Fall ein 1×3 mm-Wolframband) zur Aufhängung der Effusionszelle. Das Torsionselement bezogen wir von der Kulite Tungsten Co., Ridgefield (N.J.); es hatte einen τ -Wert = $0,7584 \pm 0,0035$ dyn cm/radian. Dieser Wert wurde aus den Schwingungsperioden von Kupferscheiben bekannter Trägheitsmomente berechnet, die an dem Drehfaden befestigt wurden.

Reagentien

Die Proben für die Aktivitätsmessungen an verdünnten ZnSn-Legierungen wurden aus 99,999% reinem Sn der Vulcan Metals Co., Clark (N. J.), und 99,999% reinem Zn von Cominco hergestellt. Zur Überprüfung der

Tabelle 1. Kritische Größen der Torsionszellen

Konstante	0,50 mm	0,75 mm	0,85 mm	1,00 mm	1,50 mm
$A_1(\text{cm}^2)$	0,001757	0,005166	0,005299	0,008908 \pm 0,00003	0,017620
A_2	0,001750	0,004453	0,005245	0,008925	0,017851
$q_1(\text{cm})$	0,5082	0,77765	0,75358	0,7403 \pm 0,0020	0,74949
q_2	0,5051	0,75385	0,76763	0,7192	0,81508
f_1	0,50557	0,5529	0,56603	0,5790 \pm 0,002	0,667
f_2	0,50126	0,5649	0,55760	0,5726	0,675
τ	0,7584	0,7584	0,7584	0,7584 \pm 0,0035	0,7584
$p_1(\text{atm})$	2,9209 $\cdot 10^{-5} \phi^*$	6,3453 $\cdot 10^{-6} \phi$	5,7991 $\cdot 10^{-6} \phi$	3,4865 $\cdot 10^{-6} \phi$	1,3539 $\cdot 10^{-6} \phi$

* ϕ (in Grad), Verdrehungswinkel.

Apparatur verwendeten wir 99,999% reines Blei von den Cominco Products, Inc., Spokane (Wash.).

Arbeitsweise

Vor jedem Versuch wurde die Effusionszelle etwa 1 Stde. bei mindestens um 100° höherer Temperatur, als bei der die Dampfdruckmessungen durchgeführt werden sollten, entgast. Die Reinelemente, aus denen die erwünschte Menge Legierung hergestellt werden sollte, wurden erst mechanisch (Feile) und dann chemisch (Benzol) gereinigt und schließlich in die Effusionszelle gebracht. Dann wurde die gesamte Apparatur 30 Min. bei 100 °C und anschließend 15 Min. bei 250° evakuiert. Dann wurde die Temperatur der Effusionszelle auf die gewünschte Höhe gebracht. Die Zeitdauer zur Stabilisierung der Zelltemperatur betrug 1 bis 5 Min.

Die Zelltemperatur wurde, wie man im unteren Teil der Abb. 1 sieht, mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement gemessen. Dieses Thermoelement wurde in regelmäßigen Abständen gegen ein geprüftes L & N-Pt/Pt-10%-Rh-Thermoelement geeicht. Die Eichung erfolgte durch Einbringen des Pt/Pt-10%-Rh-Thermoelements in eine identische Graphitzelle. Diese Zelle wurde dann in den Ofen in eine Umgebung identisch mit der bei einem Effusionsexperiment gebracht. Die Temperatur vom Boden der Zelle bis zum Kopf wich um etwa 0,7 °C ab. Da die Genauigkeit des Pt/Pt-10%-Rh-Thermoelements nur $\pm 0,5$ °C beträgt, ist die Temperaturmessung mit einem Fehler von etwa ± 1 °C behaftet.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Die Leistungsfähigkeit und die Verlässlichkeit der Apparatur und der fünf Graphiteffusionszellen bestimmten wir, indem wir den Dampfdruck von reinem Blei im Temperaturbereich 950—1100 °K bestimmten. Wie man Tab. 2 entnimmt, erhielten wir unter Verwendung der Freien Energie-Funktionen von *Hultgren*, *Orr* und *Kelley*⁸ für $\Delta H_{v,298}$ Werte von 46 416 bis 46 470 cal/gAtom. Dieser Wert stimmt gut mit dem von *Hultgren* und Mitarb.⁸ auf Grund von Dampfdruckmessungen zahlreicher Autoren ausgewählten Wert $\Delta H_{v,298} = 46\ 620 \pm 300$ cal/gAtom und dem kürzlich von *Chang* und Mitarb.¹ in derselben Apparatur bestimmten Wert $\Delta H_{v,298} = 46\ 610 \pm 100$ cal/gAtom überein.

Tabelle 2. Verdampfungsenthalpie von reinem Blei bei 298 °K

Öffnungsdurchmesser der verwendeten Zelle, mm	Temperaturbereich, °K	Durchschn. $\Delta H_{v, 298}$ cal/g Atom
0,50	1000—1100	46 430
0,75	950—1100	46 440
0,85	950—1100	46 470
1,00	950—1100	46 420
1,50	950—1050	46 470

Wie Abb. 2 zeigt, nimmt für mehrere typische Versuche der Drehwinkel ϕ bei der Verdampfung von Zn aus verd. ZnSn-Legierungen tat-

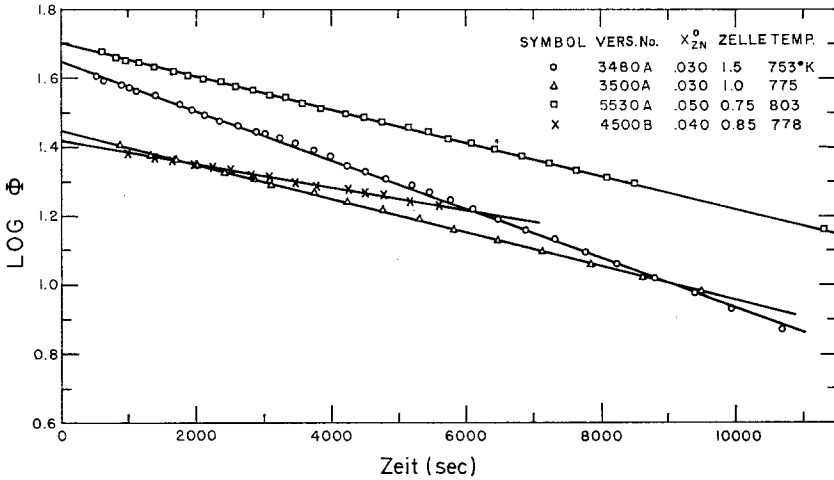


Abb. 2. Exponentieller Abfall des Verdrehungswinkels als Funktion der Zeit

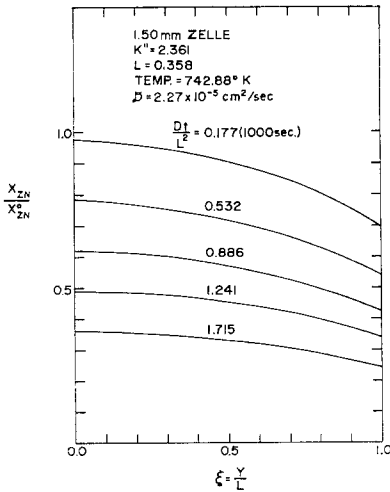


Abb. 3

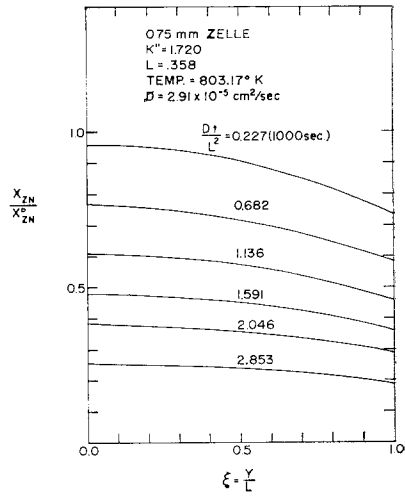


Abb. 4

Abb. 3 und 4. Konzentrationsverteilung von Zn im Verlauf der Torsion-Effusion

sächlich exponentiell mit t ab. Der Wert der Abfallkonstante K' wurde durch eine Näherung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten, wobei nicht eine Gerade, sondern eine exponentielle Kurve ver-

wendet wurde. Die Streuung der Werte in Abb. 2 wird vor allem durch die geringen Temperaturschwankungen im Verlaufe eines Experiments verursacht. (Darüber wurde schon ausführlich in einer früheren Arbeit berichtet¹.) Aus K' konnten wir nach den Gl. (2) und (3) die Durchschnittskonzentration von Zn im Legierungsinernen \bar{x}_{Zn} als Funktion von t berechnen. Diese Information in Verbindung mit den gemessenen

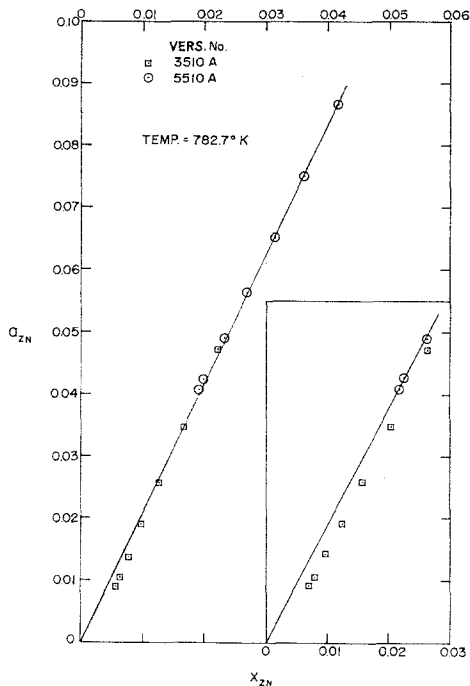


Abb. 5

Werten von ϕ als Funktion von t liefert den Partialdruck von Zn als Funktion von \bar{x}_{Zn} . Somit können wir die Aktivität a_{Zn} und den Aktivitätskoeffizienten γ_{Zn} als Funktion von \bar{x}_{Zn} erhalten, wenn wir den Dampfdruck von reinem Zn⁸ einsetzen. Wie wir jedoch schon vorher unterstrichen haben, sollte man a_{Zn} mit x_{Zn} in der Phasengrenze Legierung—Dampf in Zusammenhang bringen, da der Dampfdruck von Zn über der Legierung eher von der Zink-Konzentration in der Grenzfläche als von der Durchschnittskonzentration \bar{x}_{Zn} im Legierungsinernen bestimmt wird.

Mit den von *Ma* und *Svalin*⁹ bestimmten Diffusionskoeffizienten von Zn in verd. ZnSn-Legierungen kann man aus den Gl. (8) und (9) die Konzentrationsverteilung von Zn als Funktion von $\xi = y/l$ berechnen.

Da in allen Versuchen die Konzentration von Zn kleiner als 5% war, nahmen wir für die Dichte den Wert von reinem Zinn¹⁰. Die numerische Berechnung erfolgte durch einen Digitalcomputer. Abb. 3 und Abb. 4 zeigen typische Verläufe der Abhängigkeit x_{Zn}/x_{Zn}^0 gegen $\xi = y/l$, wie wir sie mit den beiden Effusionszellen mit 0,75 mm bzw. 1,5 mm Öffnungsquerschnitt erhielten. Man ersieht aus diesen Abbildungen, daß

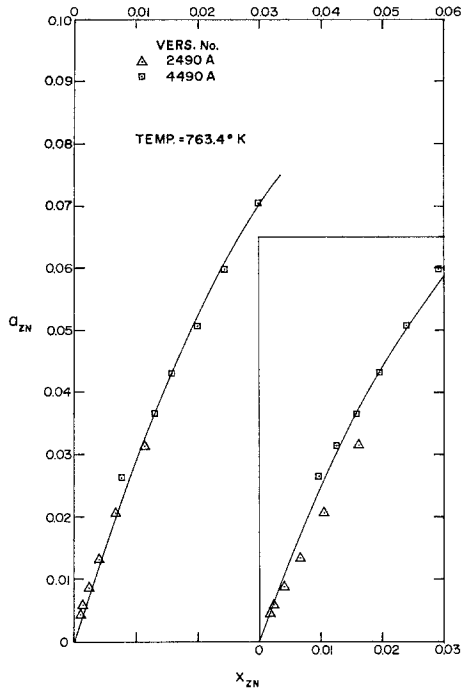


Abb. 6

bei Werten von ξ nahe Null x_{Zn} langsam abnimmt und dann steil abfällt, wenn sich ξ dem Wert 1 nähert. Dieses Verhalten läßt sich nach früheren theoretischen Überlegungen erwarten. Kennt man die ursprüngliche Zinkkonzentration, so kann man aus dieser Art der Darstellung Werte von a_{Zn} als Funktion von ξ erhalten. Die Werte von x_{Zn} an der Phasengrenze werden mit den gemessenen Partialdrücken und daher auch mit a_{Zn} korreliert. Typische Kurven a_{Zn} gegen x_{Zn} sind für drei verschiedene Temperaturen in den Abb. 5, 6 und 7 dargestellt. In der rechten unteren Ecke dieser Abbildungen ist a_{Zn} , wie wir es aus den Gl. (2) und (3) erhielten, aufgetragen. Man sieht in diesen Darstellungen deutlich, daß die beiden mit verschiedenen großen Austrittsöffnungen gemessenen Versuchsreihen unterschiedliche Resultate ergeben. Mit der größeren

Austrittsöffnung erhielten wir niedrigere a_{Zn} -Werte. In Tab. 3 sind alle Angaben über die Versuchsbedingungen der einzelnen Messungen angegeben. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen bei Verwendung von Effusionszellen mit verschiedenen großen Austrittsöffnungen ist auf Grund vorhergegangener Überlegungen zu erwarten. Die Diskrepanz verschwindet jedoch, wenn wir a_{Zn} gegen x_{Zn} entsprechend der Ober-

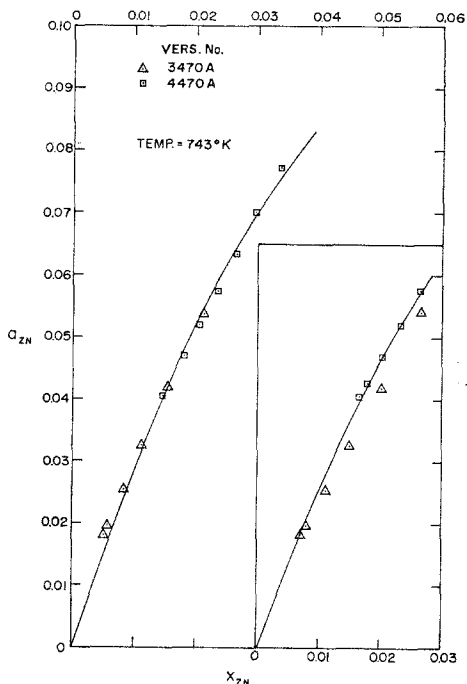


Abb. 7

Abb. 5—7. Aktivität von Zink als Funktion der Zn-Konzentration

flächenkonzentration auftragen, wie das für drei typische Temperaturen im linken Teil der Abb. 5—7 geschah. Dieses Ergebnis zeigt, wie verlässlich die Diffusionsberechnung die Konzentrationsunterschiede zwischen Grenzfläche und Phaseninnerem erfasst.

Eine weitere Überprüfung der Verlässlichkeit der exper. Ergebnisse ist die Möglichkeit, auf zwei voneinander unabhängigen Wegen die Gewichtsabnahmen der Legierungen bei jedem Versuch zu ermitteln. In der neunten Spalte der Tab. 3 findet man den durch direkte Wägung der Legierungen vor und nach dem Torsions-Effusionsexperiment erhaltenen Gewichtsverlust, in der nächsten Spalte den nach der *Knudsen*gleichung berechneten Gewichtsverlust. Die Werte stimmen bei allen 23 Ver-

Tabelle 3. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse an verdünnten ZnSn-Legierungen

Vers. Nr.	T, °K	n_{Zn} g	x_{Zn}	Öffnungsdurch- messer der ver- wendeten Zelle mm	ρ_{Sn} g/cm ³	φ°	$K' \cdot 10^4$ (sec) ⁻¹	Gewichtsabnahme,		% Diff.
								gef.	ber.	
3470 A	742,8	0,1144	0,03013	1,5	6,804	36,81	1,254	0,0812	0,0874	— 7,7
4470 A	743,3	0,1526	0,03999	1,0	6,804	19,17	0,495	0,0803	0,0912	— 13
3480 A	753,3	0,1140	0,03006	1,5	6,797	44,16	1,606	0,0929	0,0950	— 2,3
5480 A	753,2	0,1914	0,04997	1,0	6,797	27,82	0,628	0,1183	0,1207	— 2,0
3500 A	775,8	0,1136	0,03000	1,0	6,784	28,26	1,144	0,0744	0,0755	— 1,5
4500 A	777,8	0,1520	0,03995	0,85	6,784	26,30	0,770	0,0571	0,0530	7,1
G 3530	803,8	0,1139	0,03492	0,75	6,761	29,34	1,123	0,1012	0,1019	— 0,7
G 4530	803,7	0,1575	0,04023	0,75	6,761	42,72	1,169	0,1148	0,1183	— 3,0
3530 A	801,4	0,1132	0,03000	0,75	6,761	30,64	1,124	0,0712	0,0736	— 3,4
5530 A	803,3	0,1903	0,04995	0,75	6,761	49,86	1,099	0,1363	0,1392	— 2,1
2540 A	813,0	0,0741	0,01975	1,0	6,754	40,87	2,352	0,0663	0,0698	— 5,3
4540 A	811,5	0,1516	0,04002	0,75	6,754	58,32	1,448	0,1286	0,1449	— 12,7
2490 A	763,2	0,0754	0,01997	1,5	6,790	39,72	2,121	0,0687	0,0690	— 0,4
4490 A	763,6	0,1499	0,03854	1,0	6,790	30,40	0,8137	0,1016	0,1147	— 12,9
5500 F	773,2	0,1898	0,04968	0,85	6,784	30,24	0,7471	0,0837	0,0810	3,2
3510 A	782,7	0,1138	0,03008	1,0	6,776	34,46	1,506	0,0948	0,0877	7,4
5510 A	782,7	0,1904	0,04988	0,75	6,776	32,14	0,7100	0,1050	0,1105	— 5,2
2B *	771,4	0,0777	0,02010	0,75	6,784	10,24	0,567	0,0587	0,0583	0,7
3A *	771,7	0,1217	0,03128	0,75	6,784	16,22	0,536	0,0619	0,0618	0,2
3E *	771,6	0,1132	0,02915	1,0	6,784	24,04	0,848	0,0452	0,0452	0
3F *	770,8	0,1151	0,02961	1,0	6,784	25,14	0,956	0,0727	0,0750	3,2
4A *	771,8	0,1517	0,03885	0,75	6,784	19,64	0,554	0,1011	0,1007	0,4
5K *	771,2	0,1934	0,04927	0,75	6,784	24,51	0,539	0,1205	0,1221	— 1,3

* Ergebnisse aus 1.

suchen mit Ausnahme von dreien, wo die Abweichung größer als 10% war, gut überein. Das arithmetische Mittel der proz. Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Gewichtsabnahmen für alle 23 Messungen betrug nur 4%.

Aus den typischen Darstellungen von Aktivitäten gegen Zinkkonzentration, wie sie in Abb. 5 bis 7 gegeben werden, erhält man den Aktivitätskoeffizienten von Zink bei unendlicher Verdünnung γ^0 für verschiedene Temperaturen. Der Wert für γ^0 bei 500 °C, den wir in

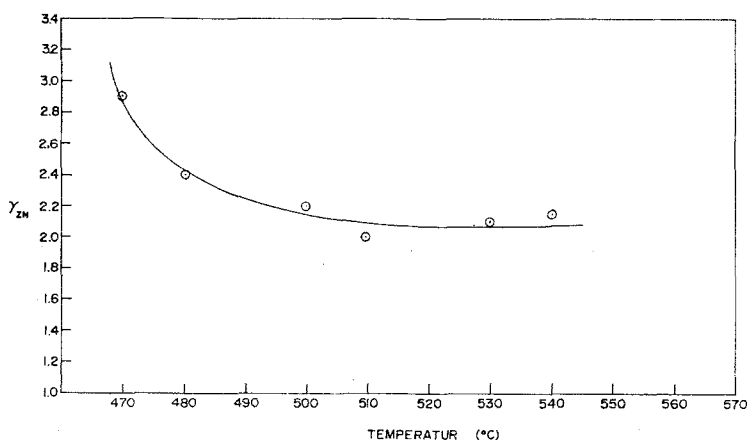


Abb. 8. Aktivitätskoeffizient von Zn bei unendlicher Verdünnung als Funktion der Temperatur

dieser Arbeit aus den Versuchen Nr. 3500 A und 4500 B erhielten, stimmt gut mit den Arbeiten von *Chang* und Mitarb.¹ überein, deren Ergebnisse ebenfalls in Tab. 3, und zwar als letzte sechs Versuche angegeben sind. Abb. 8 zeigt γ_{Zn}^0 als Funktion der Temperatur. Man sieht, daß sich γ_{Zn}^0 für steigende Temperatur einem konstanten Wert nähert.

Die Fehlergrenzen für die gemessenen Werte des Partialdrucks von Zn, p_{Zn} , wurden in üblicher Weise nach der Standardmethode den Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet, wobei alle Fehler der entsprechenden Größen ϕ , τ , A_1 , A_2 , q_1 , q_2 , f_1 und f_2 berücksichtigt wurden. Die Schätzwerte der Fehler in den letztgenannten sieben Größen ersieht man in Tab. 1. Der Fehler bei der Messung von ϕ ist hauptsächlich auf den Fehler der Temperaturmessung zurückzuführen. Bei 500 °C verursacht ein Fehler in der Temperaturmessung um 1 °C einen Fehler von ϕ um 2,6%. Berücksichtigt man alle Fehler, so wird der Gesamtfehler der p_{Zn} -Messung, d. h. $\Delta p_{Zn}/p_{Zn} \pm 2,7\%$. Der Fehler für γ_{Zn} , also

$\Delta \gamma_{\text{Zn}}/\gamma_{\text{Zn}}$ ist 3,3%, wenn man einen Fehler von $\pm 2\%$ für x_{Zn} und $\pm 2,7\%$ für p_{Zn} annimmt.

Die Autoren danken der UWM Graduate School für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ Y. A. Chang, G. C. Wilhelm, M. Lathrop und I. Gyuk, *Acta Met.* **19**, 939 (1971).
- ² R. D. Freeman und A. W. Searcy, *J. Chem. Physics* **22**, 762 (1954).
- ³ R. D. Freeman und A. W. Searcy, *J. Chem. Physics* **22**, 1137 (1954).
- ⁴ D. A. Schulz und A. W. Searcy, *J. Chem. Physics* **36**, 3099 (1962).
- ⁵ R. D. Freeman und J. G. Edwards, Transmission Probabilities and Recoil Force for Conical Orifices, in: *The Characterization of High-temperature Vapors* (J. L. Margrave, ed.), S. 508. New York: Wiley. 1967.
- ⁶ A. J. Chapman, *Heat Transfer*, S. 113. New York: Macmillan Co. 1960.
- ⁷ G. C. Wilhelm, M.S. Thesis, University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, Wisconsin, USA (1970).
- ⁸ R. Hultgren, R. L. Orr und K. K. Kelley, Supplement to Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, 1964-present, Inorganic Materials Research Division, Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley, California.
- ⁹ C. H. Ma und R. A. Swalin, *Act. Met.* **8**, 388 (1960).
- ¹⁰ H. R. Thresh, A. F. Crawley und D. W. G. White, *Trans. Met. Soc. AIME* **242**, 819 (1968).
- ¹¹ W. Volk, *Applied Statistics for Engineers*. New York: McGraw-Hill. 1958.