

des Blasendurchmessers genau parallel geführt werden, hoffen wir später zu berichten.

Abschließend gibt Abb. 11 eine Probe der Abhängigkeit von der Zugrichtung. Die Bewegungen sind im allgemeinen verwickelter, wenn der Zug nicht senkrecht, sondern parallel der Dreieckskante wirkt, die bevorzugten Gleitrichtungen also nicht unter  $60^\circ$  — wie in allen hier gegebenen Beispielen, sondern unter  $120^\circ$  gegen die Zugrichtung liegen.

Sie zeigt zugleich die Anwendung der inzwischen eingeführten gleichförmig zerhackten Beleuchtung, die den Zeitablauf genau zu verfolgen erlaubt.

Die hier wiedergegebenen Bilder sind zum größten Teil von Herrn R. Fischer für seine Staatsexamensarbeit aufgenommen worden. Herr Fischer hat dabei die Beleuchtungsmethode durchgeführt, die jede Blase nur als einen Punkt zeigt. Das letzte Bild stammt von Herrn P. Schnabel.

## NOTIZEN

### Zur Durchtrittsüberspannung an Redoxelektroden bei mehreren aufeinanderfolgenden Durchtrittsreaktionen

Von Klaus J. Vetter

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,  
Berlin-Dahlem<sup>1</sup>

(Z. Naturforschg. 8a, 823—824 [1953]; eingeg. am 1. Oktober 1953)

Die vorliegende Notiz ist als Korrektur einer unter dem gleichen Thema erschienenen Arbeit<sup>2</sup> aufzufassen, in der leider bei verschiedenen Gleichungen ein Faktor 2 bzw.  $n$  nicht enthalten ist, worauf mich P. Drossbach freundlicherweise aufmerksam machte.

Es handelt sich bei dem vorliegenden Problem um die Abhängigkeit der Durchtrittsüberspannung von der Stromdichte an einem Redoxsystem, bei dem mehrere Elektronen der Elektrodenbruttoreaktion hintereinander in 2 bzw.  $n$  verschiedenen Durchtrittsreaktionen ausgetauscht werden, wie es z. B. für  $n = 2$  bei  $S_o + e^- \rightleftharpoons S_m$ ,  $S_m + e^- \rightleftharpoons S_r$  der Fall ist. Beim  $Mn^{4+}/Mn^{2+}$ -Redoxsystem<sup>3</sup> läuft dagegen eine Reaktion der Art  $S_o + S_r \rightleftharpoons 2 S_m$ ,  $S_m + e^- \rightleftharpoons S_r$  ab, die nicht in die betrachtete Reaktionsgruppe hineinfällt.

Gl. (6) der zu korrigierenden Arbeit<sup>2</sup> gibt nur den Strom [Gl. (4 a)] an, der über eine Durchtrittsreaktion ( $i_1$ ) läuft. Wenn auch die vorangehende bzw. folgende Durchtrittsreaktion bei der Herleitung der Abhängigkeit des Potentials vom Durchtrittstrom berücksichtigt wurde, so läuft im stationären Fall genau ein gleicher Strom  $i_2$  [Gl. (4 a)] noch über die andere Durchtrittsreaktion. Wären die Ströme  $i_1$  und  $i_2$ , die parallel zueinander durch die Elektrodenoberfläche laufen, nicht unternander gleich  $i_1 = i_2$ , so würde der Stoff  $S_m$  entweder verarmen oder sich anreichern. Diese Gleichsetzung wurde bei der Ableitung von Gl. (6) verwendet. Gl. (6) stellt aber nur die Stromdichte  $i_1$  bzw.  $i_2$  allein, und nicht die Gesamtstromdichte  $i = i_1 + i_2 = 2 i_1 = 2 i_2$  dar. Gl. (6), die die Abhängigkeit der Gesamtstromdichte  $i$  von der Überspannung  $\eta$ , den Austauschstromdichten  $i_{o,r}$  und  $i_{o,o}$  und den Durchtrittsfaktoren  $\alpha_o$  und  $\alpha_r$  beider

Durchtrittsreaktionen angibt, muß daher mit einem Faktor 2 multipliziert werden ( $i = 2 i_1$ ), so daß sie richtig heißt:

$$i = 2 \cdot \frac{\exp\left(\frac{\alpha_o + \alpha_r}{RT} F \eta\right) - \exp\left(-\frac{2 - (\alpha_o + \alpha_r)}{RT} F \eta\right)}{\frac{1}{i_{o,r}} \exp\left(\frac{\alpha_o F}{RT} \eta\right) + \frac{1}{i_{o,o}} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_r) F}{RT} \eta\right)}. \quad (6')$$

Diese Form von Gl. (6') kann noch ergänzend in eine für viele Fälle übersichtlichere Form (6'') übergeführt werden, die hier mit angeführt sein soll. Gl. (6') ist identisch mit

$$\begin{aligned} i &= 2 i_{o,r} \exp\left(\frac{\alpha_r \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) \\ &\quad \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{i_{o,r}}{i_{o,o}} \exp\left(-\frac{1 + \alpha_o - \alpha_r}{RT} F \eta\right)} \equiv \quad (6'') \\ &\equiv -2 i_{o,o} \exp\left(-\frac{1 - \alpha_o}{RT} F \eta\right) \\ &\quad \cdot \frac{1 - \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{i_{o,o}}{i_{o,r}} \exp\left(\frac{1 + \alpha_o - \alpha_r}{RT} F \eta\right)}. \end{aligned}$$

Diese Gl. (6'') wurden bereits ohne den Faktor 2 bei der Ermittlung des Einstellungsmechanismus der Chinhydron-Elektrode<sup>4</sup> verwendet. Die dort angegebenen Werte der Austauschstromdichten  $i_{o,o}$  und  $i_{o,r}$  sind daher mit einem Faktor 0,5 zu multiplizieren, was jedoch für die Bestimmung der Ordnungen  $z_{i,o}$  bzw.  $z_{i,r}$  und für die Form der Strom-Spannungskurven ohne Bedeutung ist. Die absolute Größe der Austauschstromdichten ist ohnehin durch die willkürliche Wahl des Zustandes der Elektrodenoberfläche bei Beginn der Messungen belanglos. Es kommt hierbei nur auf die Konzentrationsabhängigkeiten der Austauschstromdichten an, die unverändert bleiben.

<sup>1</sup> Früher Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

<sup>2</sup> K. J. Vetter, Z. Naturforschg. 7a, 328 [1952].

<sup>3</sup> K. J. Vetter u. G. Manecke, Z. physik. Chem. 195, 270, 337 [1950].

<sup>4</sup> K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 56, 797 [1952].

Entsprechend wird Gl. (8 a) und (8 b) bei ungehemmter oxydationsseitiger Durchtrittsreaktion  $i_{0,0} = \infty$  bzw. reduktionsseitiger Durchtrittsreaktion  $i_{0,r} = \infty$  zu

$$i = 2 i_{0,r} \left[ \exp \left( \frac{\alpha_r F}{RT} \eta \right) - \exp \left( - \frac{(2 - \alpha_r) F}{RT} \eta \right) \right] \quad (8a')$$

bzw.

$$i = 2 i_{0,0} \left[ \exp \left( \frac{(1 + \alpha_0) F}{RT} \eta \right) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha_0) F}{RT} \eta \right) \right]. \quad (8b')$$

Der stationäre Durchtrittswiderstand  $R_D$  wird demzufolge

$$R_D = \left( \frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i=0} = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial i} \right)_{i=0} = \frac{RT}{4F} \cdot \left( \frac{1}{i_{0,0}} + \frac{1}{i_{0,r}} \right) \quad (10')$$

an Stelle des um den Faktor 2 größeren Ausdruckes Gl. (10).

Im allgemeinen Fall 3 bei mehreren ( $n$ ) hintereinander geschalteten Durchtrittsreaktionen ändert sich die Gl. (12) für den Durchtrittswiderstand zu

$$R_D = \left( \frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i=0} = \frac{RT}{n^2 F} \sum_1^n \frac{1}{i_{0,v}}. \quad (12')$$

Die Bestätigung der Gl. (12') beim Chinhydronredoxsystem<sup>5</sup> ist auch jetzt noch erfüllt, da die dort ermittelten Zahlenwerte bereits die Größen  $n i_{0,v}$  sind.

<sup>5</sup> Siehe l. c.<sup>4</sup>, Tab. 2, Gln. (9) und (10).

## Zum Wachstumsvorgang der Kristalle fern vom Phasengleichgewicht

Von Ludwig Graf

Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 8a, 824—826 [1953]; eingeg. am 29. Oktober 1953)

Das rasche Wachstum der Kristalle, wie es etwa bei der Erstarrung einer Metallschmelze erfolgt, ist noch wenig erforscht. Im allgemeinen nimmt man an, daß auch hier grundsätzlich die Kossel-Stranskische Theorie gilt, obwohl diese nur für extrem langsames Wachstum nahe am Phasengleichgewicht entwickelt worden ist. Gewisse Besonderheiten beim raschen Wachstum, wie z. B. die Dendritenbildung, werden auf sekundäre Effekte (z. B. Wärmeableitungs- bzw. Diffusions-Spitzeneffekt) zurückgeführt, weshalb man den durch sog. „überhastetes“ Wachstum entstandenen Kristallformen keine für die Erkenntnis des Wachstums vorgangs grundsätzliche Bedeutung beimißt, abgesehen davon, daß die Erfassung aller hierbei mitspielender Faktoren außerordentlich schwierig erscheint. Dabei wurde jedoch bisher ein grundlegend wichtiger Umstand völlig außer acht gelassen, nämlich, daß sich beim raschen Wachstum die statische, durch nieder indizierte Ebenen begrenzte Gleichgewichtsform überhaupt nicht ausbildet, sondern „kinetische“ Gleichgewichtsformen entstehen, die von ersterer grundverschieden sind, bei Verlangsamung des Wachstums jedoch in diese übergehen. Als „kinetische“ Gleichgewichtsformen sind nun nach unseren Untersuchungen eben die Dendriten aufzufassen, deren besonderes Merkmal eine runde, kristallographisch undefinierte Flächenbegrenzung ist (Abb. 1 a\*). Erst nach Verlangsamung der Wachstumsgeschwindigkeit (W. G.) bilden sich an ihnen die kristallographisch definierten Ebenen des statischen Endgleichgewichts-

zustandes aus (Abb. 1 b). Diese Erkenntnis führte unter Berücksichtigung teils bekannter, teils neuer eigener Beobachtungen zu einer Erklärung des Wachstums vorgangs fern vom Phasengleichgewicht, die in wesentlichen Punkten von der Vorstellung des Wachstums nahe am Phasengleichgewicht abweicht. Im folgenden werden die wichtigsten Grundgedanken dieser Wachstumstheorie aufgeführt\*\*.

Für das Wachstum eines Kristalls bestehen offensichtlich zwei Möglichkeiten:

- a) „Tangentiales“ Wachstum, dadurch gekennzeichnet, daß sich eine Ebene parallel zu sich selbst verschiebt. Das Wachstum erfolgt hierbei in atomaren (molekularen) Schichten oder in Lamellen von  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  cm Dicke, ausgehend von einem „Keim“, der sich zu Beginn jeder neuen Schicht auf der Ebene aus adsorbierten Atomen bilden muß.
- b) „Normales“ Wachstum, dadurch gekennzeichnet, daß die am Kristall adsorbierten Atome unmittelbar ins Gitter eingebaut werden. In diesem Fall wächst jeder Punkt einer Ebene unabhängig von seinen Nachbarn in Richtung der Flächennormalen mit einer Geschwindigkeit, die nur von den an diesem Punkt herrschenden Bedingungen abhängt. Eine Ebene bleibt daher nicht eben, sondern es entstehen beliebig gekrümmte, kristallographisch undefinierte Flächen.

Fall a) findet nur auf nieder indizierten Ebenen statt, auf denen infolge ihres geringen Adsorptionspotentials ein unmittelbarer Einbau der Atome ins Gitter nicht möglich ist. Das „tangentiale“ Wachstum ist daher an die Bildung eines Keims auf der Ebene gebunden, wozu eine bestimmte Dichte adsorbierter Atome (Mindestübersättigung) nötig ist. Die W. G. hängt somit von der Möglichkeit und Häufigkeit der Keimbildung ab und wird schon vor Erreichen des Phasengleichgewichts zu Null, wie z. B. Beobachtun-

\* Abb. 1 bis 5, s. Tafel S. 822 d.

\*\* Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in der Z. Metallkunde 45, Heft 1 [1954].