

schließende Temperung führen zu sehr schlechten Schichten.

Durch elektrische Messungen an dicken Schichten ($>1\ \mu$) können diese Ergebnisse bestätigt werden. Es ergibt sich, daß die HALL-Konstante bei einer Erhöhung der Trägertemperatur von 350 auf 400 °C um einen Faktor 500 ansteigt. An 400°-Schichten wurde jedoch mit wachsender Schichtdicke wieder

ein starker Abfall des HALL-Effektes beobachtet, der durch eine Entmischung während des Aufdampfens erklärt werden kann. Bemerkenswert ist jedoch, daß 1,5 μ dicke Schichten auf 400° heißem Träger niedergeschlagen nach Abschätzungen aus dem HALL-Effekt eine Reinheit von 99,995% aufweisen, wenn man berücksichtigt, daß bei der Verdampfung sicher eine Entmischung der Verbindung auftritt.

Elektrolytische Überführung in der α -Phase des Systems Ag-Zn

Von H. G. FELLER, TH. HEUMANN und H. WEVER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Münster
(Z. Naturforsch. 13 a, 152—160 [1958]; eingegangen am 25. Juli 1957)

Der Fluß eines elektrischen Stromes hat nicht nur in Elektrolyten, sondern auch in festen Metallen und Legierungen einen Materietransport zur Folge. Dieser ist bei mehreren Komponenten nach Größe und Richtung durch unabhängige Überführungszahlen jeder Einzelkomponente gegeben, die charakteristisch für die betreffende Legierung sind. In der α -Phase des Systems Ag—Zn betragen diese partiellen Überführungszahlen zwischen 500 und 560 °C und bei einer Stromdichte von 4 bis 6 A/mm² für Ag etwa $6 \cdot 10^{-7}$, für Zn etwa $3 \cdot 10^{-7}$ g-Ion/F. Beide Komponenten wandern zur Anode. Die Überführung ist eine Funktion der Stromdichte. Eine Diskussion des Ergebnisses zeigt, daß die den Überföhrungseffekt hervorrufoende Kraft der Feldkraft entgegengerichtet ist und diese um etwa 3 Zehnerpotenzen übersteigt. Sie dürfte — wie von uns schon früher angenommen — von einer Impulsübertragung speziell auf die fehlgeordneten Gitterbausteine herröhren, die durch die Streuung der Elektronen des Elektronengases an diesen hervorgerufen wird.

Elektrolyseversuche an festen Metallen und Legierungen haben in nahezu allen untersuchten Fällen gezeigt, daß — zumindest bei höheren Temperaturen — mit dem Fluß der Elektronen auch eine Wanderung von Gitterbausteinen verbunden ist. Die auf diesem Wege überführte Ladungsmenge ist zwar gering, aber durch den damit verbundenen Materietransport in der Regel noch gut nachzuweisen. Wir kennen bis heute zwei Folgeerscheinungen: Einmal die bei Legierungen an den Elektroden auftretende Entmischung, die eine Folge verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten ist und relative Überführung genannt wird¹. Neben dieser schon länger bekannten Erscheinung gibt es eine zweite, die erst später aufgedeckt wurde, und die man als gemeinsame Überführung bezeichnet. Sie äußert sich durch eine Längenänderung der Probe an der Kathode und Anode und tritt auch bei Reinmetallen auf^{2, 3}. Der Grund ist die Abscheidung (Ankristallisation) überführter Gitterbausteine an einer der beiden Elektroden, während an der anderen eine äquivalente Materiemenge abgebaut wird.

Die gemeinsame Überführung kann sowohl zur Kathode als auch zur Anode erfolgen⁴. Es wird ein Zusammenhang zwischen Überführungsrichtung und Leitungsmechanismus vermutet. Leider herrscht noch ein großer Mangel an Versuchsmaterial. So ist der Mechanismus im einzelnen noch nicht geklärt, es gibt bisher lediglich einige Hypothesen. Wir werden auf diese bei der Diskussion der Versuchsergebnisse noch näher eingehen.

Die Überführungszahlen

Das Ziel experimenteller Untersuchungen ist die Ermittlung von Überführungszahlen von bestimmten Systemen und deren Diskussion an Hand anderer metallphysikalischer Daten. Dazu benötigt man einmal den formelmäßigen Zusammenhang zwischen experimentellen Daten und Überführungszahlen und zum anderen eine Vorstellung über das Zustandekommen der Überföhrungserscheinungen. Beides soll in diesem Abschnitt zunächst ganz allgemein behandelt werden.

¹ W. SEITH, Diffusion in Metallen, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1955, Kap. 19.

² W. SEITH u. H. WEVER, Z. Elektrochem. 57, 891 [1953].

³ H. WEVER, Z. Elektrochem. 60, 1170 [1956].

⁴ H. WEVER u. W. SEITH, Z. Elektrochem. 59, 942 [1955].



In Abb. 1 ist eine Probe dargestellt. Sie bestehe aus mehreren Komponenten (1, 2, ...) mit den Molenbrüchen γ_i ($i=1, 2, \dots$). Die Probe sei begrenzt durch unangreifbare Elektroden. Durchfließt ein Strom I die Probe, so wandern die Komponenten mit den stationären Geschwindigkeiten W_i , die

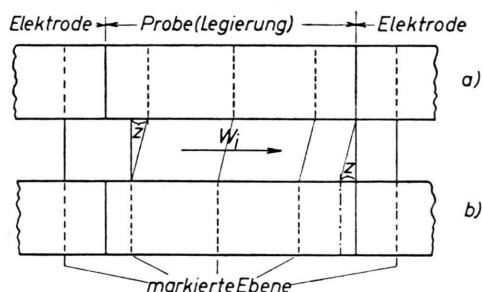


Abb. 1. Überführungsprobe a) vor und b) nach der Elektrolyse (schematisch).

zwar meist verschieden groß, in metallischen Systemen in der Regel aber gleichgerichtet sind. Die Wanderungsgeschwindigkeiten sind mit der Beweglichkeit \mathfrak{B}_i jeder Komponente verknüpft. Es gilt

$$W_i = \mathfrak{B}_i K_i \quad (i=1, 2, \dots) \text{ cm/sec}, \quad (1)$$

wenn K_i die mit dem Stromfluß im Zusammenhang stehende, auf die beweglichen Gitterteilchen wirkende Kraft ist. Die Beweglichkeit ist mittels der EINSTEINschen Relation

$$\mathfrak{B}_i = \frac{D_i^*}{k T f} \text{ cm/sec} \cdot \text{dyn} \quad (2)$$

mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten D_i^* der Komponente i in der entsprechenden Legierung verknüpft; k ist die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur und f ein Faktor, der nach COMPAAAN und HAVEN⁵ die verschiedenen Sprungmöglichkeiten bei Leerstellen- bzw. Zwischengitterdiffusion in den einzelnen Gittertypen berücksichtigt. Verwendet man nicht den mittels radioaktiver Methoden bestimmbaren Selbstdiffusionskoeffizienten D_i^* , sondern den im chemischen Konzentrationsgefälle bestimmten Koeffizienten D_i , so muß man den thermodynamischen Faktor nach der Beziehung

$$D_i = D_i^* \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \gamma_i} \quad (3)$$

berücksichtigen. Dabei ist a_i die Aktivität der Komponente i .

⁵ K. COMPAAAN u. Y. HAVEN, Trans. Faraday Soc. **52**, 1 [1956].

Die Wanderung jeder der einzelnen Komponenten bedingt in der Zeit t einen Transport von n_i g-Ion durch den Querschnitt q :

$$n_i = \frac{W_i q t \gamma_i}{V} \text{ g-Ion}^6, \quad (4)$$

wenn V das Molvolumen ist.

Die Überföhrungszahl U_i ist in metallischen Systemen durch die pro Ladungseinheit (Faraday) transportierte Materialmenge der Komponente i in g-Ion definiert. Diese von der bei Ionenleitern abweichende Definition (dort steht an Stelle von g-Ion das g-Äquivalent) ist erforderlich, da in metallischen Systemen in der Regel der Ionisierungsgrad nicht bekannt ist. Es ergibt sich also bei einer insgesamt geflossenen Ladungsmenge von $I t / F$ Faraday

$$U_i = \frac{W_i q \gamma_i F}{V I} \text{ g-Ion/F}. \quad (5)$$

Setzt man für W_i die Werte aus (1) und (2) ein, so erhält man

$$U_i = \frac{D_i^* q F}{k T f V I} \gamma_i K_i \text{ g-Ion/F}. \quad (6)$$

Für manche Fälle ist es zweckmäßig, I/q durch das Verhältnis von Feldstärke \mathfrak{E} zum spezifischen Widerstand ϱ zu ersetzen

$$U_i = \frac{\varrho F}{\mathfrak{E} V k T f} \gamma_i D_i^* K_i \text{ g-Ion/F}. \quad (7)$$

Die Überföhrungszahl U_i ist proportional dem Molenbruch γ_i , was für Vergleiche der einzelnen Stoffe untereinander unzulässig ist. Wir definieren daher als partielle Überföhrungszahl u_i :

$$u_i = \frac{U_i}{\gamma_i} \text{ g-Ion/F}. \quad (8)$$

u_i ist eine Überföhrungszahl, die in einem Mehrstoffsystem die Überföhrung jeder einzelnen Komponente nach Größe und Richtung vollständig beschreibt. Sie ist daher die einzig physikalisch sinnvolle Größe. Alle anderen, weiter unten zur besseren Beschreibung der experimentellen Ergebnisse eingeföhrten Überföhrungszahlen sind nur Hilfsgrößen. Es bleibt immer das Ziel jeder Untersuchung, diese partiellen Überföhrungszahlen zu ermitteln.

Das Vorzeichen von u_i hängt von der Richtung der wirkenden Kraft ab. Da eine Überföhrungsrichtung von der Kathode zur Anode — im Gegensatz zur ursprünglichen Erwartung — bei den bis-

⁶ Statt g-Atome oder Mole ist hier die Bezeichnung g-Ion gewählt, um zum Ausdruck zu bringen, daß die wandernden Teilchen Ionen sind.

herigen Untersuchungen die Regel war, möchten wir dieser Richtung das positive Vorzeichen zuordnen. Es sind aber auch Fälle bekannt, bei denen die Überführung von der Anode zur Kathode erfolgt, d. h. u_i negativ wird.

Wir müssen uns nun die Frage vorlegen, aus welchen experimentell feststellbaren Größen sich u_i berechnen läßt. Dabei wollen wir uns der Einfachheit halber auf Zweistoffsysteme beschränken — die Betrachtungen lassen sich aber ohne Schwierigkeiten auch auf Mehrstoffsysteme übertragen. Ebenso sollen Einlagerungsmischkristalle unberücksichtigt bleiben. Für entsprechende Proben beobachtet man zwei Folgeerscheinungen der Elektrolyse:

a) *Die gemeinsame Überführung.* Sie ist ein Ausdruck für die Summe der Massenströme beider Komponenten in einer Richtung. Diese werden durch die Elektroden begrenzt. Eine Massenanstauung an der einen und ein Massenabbau an der anderen Elektrode ist das Ergebnis. Die Massenanstauung führt zu einem Zwischenbau von Gitterebenen, an der anderen Elektrode erfolgt ein entsprechender Abbau. Beides ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Man sieht, daß sich sowohl die Größe des Anbaus wie auch die des Abbaus durch Anbringen von Markierungen verfolgen läßt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Abbau sehr häufig durch Ausbildung mikroskopischer Löcher gestört wird. Man verfolgt daher in der Regel nur die Größe des Zwischenbaus, dessen Länge wir mit z bezeichnen wollen. Sie ist ein Maß für die durch die Strommenge It/F insgesamt überführte Materialmenge. Aus ihr läßt sich die gemeinsame Überführungszahl U^7 als Hilfsgröße berechnen:

$$U = \frac{z q F}{It V} \text{ g-Ion/F.} \quad (9)$$

Der Zwischenbau ist entstanden, indem sich die Massenströme der beiden Komponenten addiert haben. Daraus folgt für den Zusammenhang von U mit u_1 und u_2 :

$$U = \gamma_1 u_1 + \gamma_2 u_2 \text{ g-Ion/F.} \quad (10)$$

(9) und (10) setzen voraus, daß sich das Molvolumen V in dem Konzentrationsbereich, der wegen der mit der Überführung in der Regel gekoppelten Entmischung entsteht, nicht ändert. Das ist keine wesentliche Einschränkung, da man die Versuchsführung möglichst immer so einrichtet, daß die Entmischung klein bleibt.

⁷ Früher mit U_{12} bezeichnet.

b) *Die relative Überführung.* Der mit der Überführung im Zusammenhang stehende Massenstrom ist im allgemeinen für beide Komponenten verschieden groß. Dadurch erfolgt an den Elektroden eine Entmischung, die man ähnlich wie bei dem HITTORF'schen Überführungsversuch durch Analyse von Anoden-, Mittel- und Kathodenraum ermitteln kann. Der Mittelraum darf nach der Elektrolyse keinerlei Veränderungen aufweisen, wovon man sich jedesmal überzeugen muß. Um die Entmischung als Folge der Überführung quantitativ beschreiben zu können, führt man eine zweite Hilfsgröße, die relative Überführungszahl ΔU_i , ein. Diese Größe ist abhängig von der Wahl des Bezugssystems.

Bei einer Probe mit unangreifbaren Elektroden ermittelt man zweckmäßig die Anreicherung bzw. Verarmung ΔN_i der Komponente i in g-Ion im Anoden- bzw. Kathodenraum. Dabei kann die Ausdehnung der analytisch zu erfassenden Elektrodenräume willkürlich gewählt werden. Es muß lediglich die Bedingung erfüllt sein, daß sie sich bis in den unveränderten Probenteil erstreckt. Dann gilt

$$\Delta N_i = (\gamma_i' - \gamma_i) \Sigma N_i' \text{ g-Ion } (i = 1, 2). \quad (11 a)$$

Durch Umformen erhält man, da $\gamma_i' = N_i' / \Sigma N_i'$,

$$\Delta N_i = N_i' - \gamma_i \Sigma N_i', \quad (11 b)$$

das heißt zum Beispiel für die Komponente 1 (mit $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$)

$$\Delta N_1 = N_1' - \gamma_1 (N_1' + N_2') = \gamma_2 N_1' - \gamma_1 N_2'. \quad (11 c)$$

Es gilt:

γ_i = Molenbruch von i vor der Überführung (oder vor und nach der Überführung im Mittelraum). Analytisch zu ermitteln.

γ_i' = Analytisch ermittelter Molenbruch von i im jeweiligen Elektrodenraum nach der Überführung.

N_i' = Gesamtmenge von i in g-Ion im Elektrodenraum.

$\Sigma N_i'$ = Insgesamt vorhandene Materialmenge in g-Ion im Elektrodenraum. Durch Wägung zu ermitteln.

Die Überführungszahl erhält man, indem man ΔN_i auf die gleichzeitig geflossene Ladungsmenge It/F bezieht:

$$\Delta U_i = \frac{F}{It} (N_i' - \gamma_i \Sigma N_i') \text{ g-Ion/F.} \quad (12)$$

Erwartungsgemäß ist $\Delta U_1 = -\Delta U_2$. Eine Kontrollmöglichkeit der experimentellen Ergebnisse ergibt

sich durch den Vergleich von Anoden- und Kathodenraum. Die Absolutwerte der relativen Überföhrungszahlen müssen gleich sein.

Welcher Zusammenhang besteht nun zwischen der relativen Überföhrungszahl ΔU_i und den partiellen Überföhrungszahlen u_i ? Die Zahl ΔU_i gibt den Anteil der je Faraday überföhrten Materialmenge der Komponente i an, der zu einer Konzentrationsänderung im Kathodenraum föhrt. Die gesamte transportierte Materialmenge ist U g-Ion/F. Daran ist die Komponente i mit $\gamma_i u_i$ g-Ion/F beteiligt. Wäre der Anteil $\gamma_i U$ g-Ion/F, so würde keine Konzentrationsänderung resultieren. Der Unterschied beider Anteile bedingt damit die beobachtete Konzentrationsänderung. Es gilt also, wie weiter unten noch streng abgeleitet wird:

$$\Delta U_i = \gamma_i u_i - \gamma_i U = \gamma_i (u_i - U) \text{ g-Ion/F.} \quad (13)$$

Die Vorzeichen sind so gewählt, daß $\Delta U_i > 0$ für eine Anreicherung von i an der Anode gilt. Abb. 2 soll die Rechnung veranschaulichen. Hier ist der

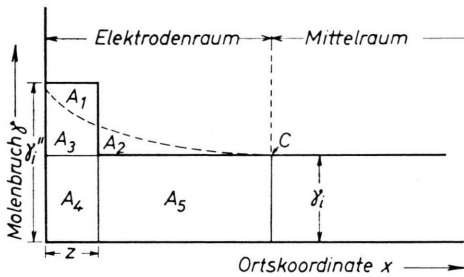


Abb. 2. Hilfsskizze zur Ableitung des Zusammenhangs zwischen relativer Überföhrungszahl, Analysenergebnisse und den partiellen Überföhrungszahlen.

Molenbruch als Funktion der Ortskoordinate x auf der Zwischenbauseite der Probe aufgetragen (auf der Abbauseite sind die Verhältnisse analog, aber schwerer darzustellen). z ist die Länge des Zwischenbaus. Die Flächen A_1 bis A_5 sind ein Maß für die molaren Mengen N_i der Komponente i in den betreffenden Probenabschnitten. Es gilt allgemein: $1/V \cdot q A = N_i$, wenn q der Querschnitt der Probe ist. V ist das Molvolumen, das wir wieder als vom Mischungsverhältnis unabhängig annehmen. Dann ergibt sich:

$$\frac{1}{V} q A_4 \frac{F}{I t} = \gamma_i U \text{ g-Ion/F,}$$

$$\frac{1}{V} q (A_1 + A_3 + A_4) \frac{F}{I t} = \gamma_i u_i \text{ g-Ion/F,}$$

$$\frac{1}{V} q (A_3 + A_1) \frac{F}{I t} = \gamma_i u_i - \gamma_i U = \Delta U_i \text{ g-Ion/F.}$$

Ohne Rückdiffusion wäre die durchschnittliche Konzentration im Zwischenbau γ_i'' . Den tatsächlichen Konzentrationsverlauf gibt die gestrichelte Linie wieder. Die sich dabei einstellende Randkonzentration kann sowohl kleiner (wie in Abb. 2 dargestellt) als auch größer als γ_i'' sein – je nach dem Verhältnis von Überföhrung und Rückdiffusion. Da keine Materie verloren geht, muß $A_1 = A_2$ sein. Dann gilt:

$$\frac{1}{V} q (A_4 + A_5) = \gamma_i \Sigma N_i';$$

$$\frac{q}{V} (A_2 + A_3 + A_4 + A_5) = \gamma_i' \Sigma N_i' \text{ g-Ion,}$$

$$\frac{1}{V} q (A_3 + A_2) = (\gamma_i' - \gamma_i) \Sigma N_i' \text{ g-Ion.}$$

Man entnimmt gleichzeitig aus der Figur, daß die Wahl der Grenze C beliebig ist, wenn nur der Bedingung Genüge getan wird, daß sie im unveränderten Bereich der Probe liegt.

In vielen älteren Arbeiten wird eine der beiden Reinkomponenten als Elektrode benutzt. Dort ist eine Auswertung nach dem eben erwähnten Verfahren nicht möglich, da durch die Diffusion die Grenze zwischen Elektrode und Probe verwischt wird. Hier läßt sich experimentell lediglich die Wanderung der einen Komponente relativ zum Teilgitter der anderen ermitteln. Dieses Verfahren ist notwendigerweise mit gewissen Fehlern behaftet, da einmal die Rückdiffusion stört und zum anderen keines der Teilgitter – schon wegen der immer vorhandenen gemeinsamen Überföhrung – starr bleibt. Als Bezugs-komponente benutzt man diejenige, aus der die Elektroden bestehen. Relativ zu dieser wandert die andere Komponente mit der Geschwindigkeit W_{21} , die sich aus der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten W_1 und W_2 errechnet. Aus W_{21} erhält man die entsprechende relative Überföhrungszahl U_{21} ⁸, wenn man die durch eine senkrecht zur Stromrichtung gedachte Ebene hindurchströmende Menge der Komponente 2 auf die gleichzeitig geflossene Strommenge bezieht:

$$U_{21} = W_{21} \gamma_2 \frac{q F}{V I} = (W_2 - W_1) \gamma_2 \frac{q F}{V I} \text{ g-Ion/F.} \quad (14)$$

Daraus ergibt sich unter Benutzung von (5) und (8):

$$U_{21} = (u_2 - u_1) \gamma_2 = U - u_1 \text{ g-Ion/F.} \quad (15)$$

Vergleicht man die beiden relativen Überföhrungszahlen, so ist

⁸ In früheren Arbeiten mit $U_{2(1)}$ bezeichnet.

$$\Delta U_1 = -\gamma_1 U_{21}. \quad (16)$$

Aus (12), (14) und (16) läßt sich durch Umformen die Formel für die Relativwanderungsgeschwindigkeit W_{21} gewinnen, die KLEMM und MONSE⁹ verwenden.

Diskussion der Versuchsanordnungen für Elektrolyseversuche in festen Legierungen

Die wesentliche Schwierigkeit bei experimentellen Untersuchungen liegt in der Wahl einer geeigneten Versuchsanordnung. Bisher sind folgende Verfahren verwendet worden:

1. Die Probe wird zwischen gekühlten Zuleitungen von Gleichstrom durchflossen. Die Stromstärke wird so gewählt, daß der Mittelteil der Probe die Versuchstemperatur annimmt. Dann entsteht längs der Probe ein starkes Temperaturgefälle; die Probenenden bleiben praktisch kalt. Dort findet keine merkliche Überführung statt, da diese stark temperaturabhängig ist. Die Probenenden können daher als Bezugselektroden dienen.

2. Elektroden und Proben befinden sich auf gleicher Temperatur. Dann muß auf andere Weise sichergestellt werden, daß die Elektroden die Überführung begrenzen. Das kann man auf drei verschiedene Arten mehr oder weniger gut erreichen:

- a) Die Elektroden bestehen aus einem Stoff, der keine der Komponenten der zu untersuchenden Legierung löst und möglichst selbst keine Überführungserscheinung zeigt, d. h. die Elektrode ist unangreifbar.
- b) Die Elektroden werden durch eine Phasengrenze gebildet.
- c) Als Elektrode dient eine der reinen Komponenten.

Verfahren 1) liefert gute und zuverlässige Werte für die gemeinsame Überführung, gestattet außerdem eine Abschätzung ihrer Temperaturabhängigkeit bereits nach einem einzigen Versuch. Für die Untersuchung der Relativüberführung ist es ungeeignet, da keine scharfen Elektrodengrenzen vorhanden sind.

Verfahren 2 a) ist das Idealverfahren. Die unangreifbare Elektrode wirkt wie ein Filter, das zwar die Elektronen, nicht aber die Metallionen hindurchtreten läßt. Dieses Verfahren gestattet gleichzeitig

die relative und gemeinsame Überführungszahl zu ermitteln. Leider sind die experimentellen Schwierigkeiten besonders groß, so daß es bisher nur einmal verwendet wurde¹⁰.

Verfahren 2 b), geeignet zur Untersuchung intermetallischer Phasen, ist eine Modifikation von 2 a). Schwierigkeiten entstehen unter Umständen bei der Feststellung der relativen Überführung, da eine überlagerte Diffusion stören kann. Außerdem muß die Überführungszahl in der angrenzenden Phase oder dem angrenzenden Mischkristall bekannt oder vernachlässigbar klein sein.

Verfahren 2 c) wurde bei einer Reihe von älteren Arbeiten verwendet¹. Es gestattet in der bisher beschriebenen Form lediglich eine ungefähre Messung der relativen Überführung. Meist stört die durch den Konzentrationsgradienten zwischen Probe und Elektrode hervorgerufene Diffusion. Durch geschickte Kombination von Markierungstechnik und Analyse lassen sich wahrscheinlich auch mit diesem Verfahren partielle Überführungszahlen ermitteln. Im folgenden soll berichtet werden über Versuche an Ag–Zn-Legierungen, die nach dem Idealverfahren 2 a) durchgeführt worden sind.

Experimenteller Teil

a) Die Versuchsanordnung

Um unangreifbare Elektroden zu haben, muß man für diese ein Material verwenden, in dem sich die Metalle Ag und Zn nicht lösen. Als solches ist Wolfram geeignet. Man könnte daran denken, eine Ag–Zn-Probe zwischen massiven Wolframelektroden zu elektrolysieren. Das hat Nachteile, da Wolfram und die Legierung einen verschiedenen spezifischen Leitwert haben und daher durch denselben Strom auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden. Wir haben daher Wolframfolien benutzt, die mehrere Ag–Zn-Proben voneinander trennen. Dann gleicht die Wärmeleitung die durch den verschiedenen spezifischen Widerstand entstehenden Temperaturunterschiede aus. Da entsprechend der Voraussetzung Ag und Zn in Wolfram nicht löslich sind, erfolgt keine Verschweißung zwischen Proben und Folien. Um die erforderliche mechanische Stabilität zu erhalten, verwenden wir rohrförmige Proben um einen tragenden Kern aus Pythagoras-Rohr (Abb. 3).

⁹ A. KLEMM u. U. MONSE, Z. Naturforschg. **12 a**, 319 [1957].

¹⁰ O. KUBASCHEWSKI u. K. REINARTZ, Z. Elektrochem. **52**, 75 [1948].

Probe Nr.	Querschnitt mm ²	Temperatur °C	Stromdichte Amp./mm ²	Ladungsmenge F	Länge des		Gemeinsame Überführungs- zahl (g-Ion/F) $U \cdot 10^7$	Konzentration nach der Überführung (Atom-%)			Überführte Menge (relativ) (g-Ion)		Relative Über- führungs- zahl (g-Ion/F) $\Delta U_{Ag} \cdot 10^8$	Partielle Überführungs- zahl	
					Anbaus μ	Abbaus μ		Anodenraum	Mittelraum	Kathodenraum				$u_{Ag} \cdot 10^7$	$u_{Zn} \cdot 10^7$
											$\Delta N_{Ag} \cdot 10^6$	$\Delta N_{Ag} \cdot 10^6$			
I 1	44,6	500 bis 560	5,1	67,5	7	7	4,7	71,5	70,6	69,5	3,8	4,9	6,4	5,6	2,5
III 2	44,6		5,1	67,5	20	17	13,5	71,6	70,5	69,4	5,6	5,9	8,5	14,7	10,5
3	44,6		5,1	67,5	6	7	4,0	71,8	70,6	69,0	4,8	4,5	6,9	5,0	1,7
V 1	41,7		6,2	77,0	16	12	8,7	77,8	76,2	74,9	5,3	5,6	7,1	9,6	5,8
2	41,7		6,2	77,0	6	11	5,5	78,8	76,6	74,7	6,2	8,2	9,4	6,7	1,7
3	41,7		6,2	77,0	10	7	5,5	78,1	76,4	74,7	6,6	6,5	8,5	6,6	2,1
VI 1	45,3		4,0	40,3	4	5	4,6	69,2	67,8	66,9	2,4	2,8	6,5	5,5	2,5
2	45,3		4,0	40,3	7	5	8,0	68,8	67,6	66,8	3,0	2,0	6,2	8,9	6,2
3	45,3		4,0	40,3	3	5	3,4	68,4	67,6	66,9	2,5	2,4	6,1	4,3	1,5

Tab. 1.

Nach dem Stromdurchgang lassen sich die einzelnen Segmente (es waren stets 3) leicht auseinander trennen, das Wolfram von der Stirnfläche ablösen und Kathoden- und Anodenraum jedes Segments analysieren. Man erhält damit die durch die Relativüberföhrung hervorgerufene GröÖe der Entmischung.

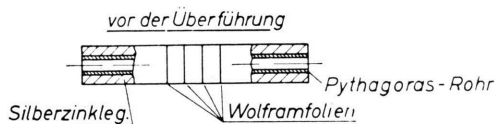


Abb. 3. Schematische Darstellung einer Probe vor dem Versuch.

Außerdem werden auf jedem Segment etwa 15 Diamanteindrücke als Markierungen aufgebracht. Ein vom Strom hervorgerufener Materietransport wird dann in jedem Segment von den Wolframfolien begrenzt. Es müÖte also an diesen Stellen entsprechend der Transportrichtung zu einem An- bzw. Abbau von Gitterebenen kommen, während in der Mitte jedes Segments wegen der ungehemmten und gleichmäÖigen Wanderung der Atomrümpfe keine sichtbaren Veränderungen auftreten sollten. Es ist somit zu erwarten, daß die Mikrohärteeindrücke ihre Lage innerhalb eines Segments relativ zueinander nicht verändern, während ihr Abstand zur Wolframfolie auf der einen Seite verringert und auf der anderen Seite entsprechend vergrößert wird (Abb. 4).

b) Die Herstellung der Proben

Die Silber-Zink-Legierung (Zustandsdiagramm¹¹, siehe Abb. 5) wird unter gereinigtem Stickstoff als

Schutzgas erschmolzen. Die Schmelze vergießt man im steigenden Guß zu Rohren von 5–10 cm Länge. Daraus werden auf der Drehbank die einzelnen Proben-

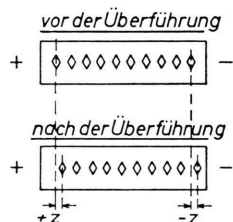
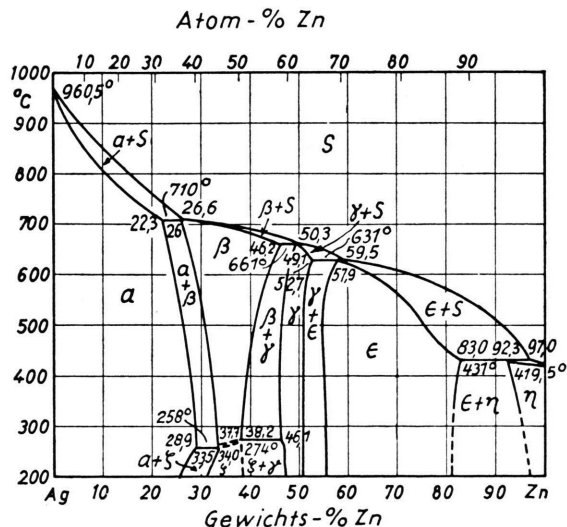


Abb. 4. Schemazeichnung der Abstandsveränderungen in einem Probensegment.

segmente hergestellt. Diese werden dann gemeinsam mit zwischengelegten, aus 25 μ starker Wolframfolie ausgestanzten Ringen auf ein Pythagoras-Rohr von 6 mm Durchmesser aufgeschoben. Leider ist es nicht möglich,

Abb. 5. Zustandsdiagramm Silber-Zink (Aus „Metals Handbook“¹¹).

¹¹ Metals Handbook, The American Soc. for Met., Cleveland 1948, S. 1155.

diese Anordnung unmittelbar zum Überführungsversuch zu verwenden, da zwischen Folien und angrenzender Legierung kein sauberer elektrischer Kontakt zu erhalten ist. Die Aufwendung starken Druckes beim Versuch scheidet aus, da dieser zu einer Verformung der Proben führt, die das Vermessen unmöglich macht. Vorversuche haben gezeigt, daß sich der Kontakt nur erzwingen läßt, wenn man in einer geeigneten Apparatur (Abb. 6) die gesamte Probenanordnung nochmals —

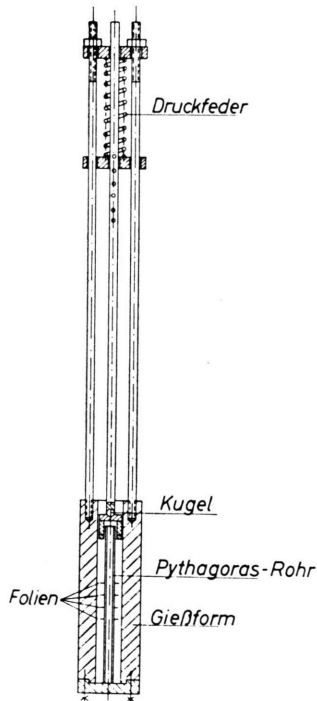


Abb. 6. Schemazeichnung der Apparatur zum Erhitzen unter Druck.

zuerst ohne und dann mit starkem äußerem Druck — bis kurz über den Schmelzpunkt aufheizt. Dabei legt sich die Schmelze dicht an die Folien an und ergibt einen sauberen Kontakt, wenn man durch gleichzeitiges Evakuieren dafür sorgt, daß sich keine Gasblasen bilden können. Anschließend wird entlastet und zum Ausgleich aller inneren Spannungen mehrere Stunden bei 550 °C getempert. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, beim Abkühlen einen Bruch des Pythagoras-Rohres zu vermeiden, der wegen des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Legierung und Pythagoras-Masse sehr leicht erfolgt. Anschließend wird die gesamte Probe auf der Drehbank soweit abgedreht, bis die Folien wieder auf dem ganzen Umfang deutlich zu sehen sind. Das Aufbringen der Härteindrücke auf eine vorher angeschmirgelte und polierte, achsparallele Fläche beschließt die Probenherstellung.

c) Die Überführung

Der eigentliche Elektrolyseversuch erfolgt unter einer Schutzatmosphäre von Argon in der in Abb. 7 dargestellten Apparatur. Diese bietet die Möglich-

keit einer belastungsfreien Wärmeausdehnung der Probe, um jede Verformung auch bei den Versuchstemperaturen von 500 °C bis 560 °C zu vermeiden.

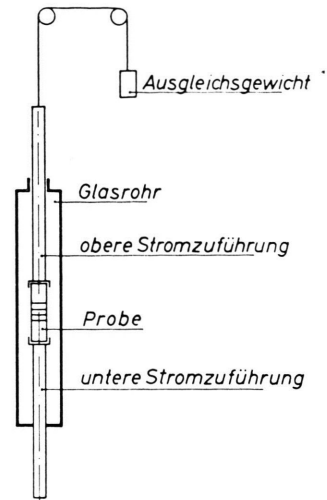


Abb. 7. Vereinfachte Darstellung der Überführungsapparatur.

Die Versuchszeiten betragen zwischen 6 und 8 Stunden, die Stromstärke bei einem Probenquerschnitt von etwa 45 mm² zwischen 180 und 260 Amp. Die Temperatur wird mit Hilfe eines von außen an die Probe angelegten Thermoelementes gemessen, das über die ganze Probenlänge verschoben werden kann. Eine Kontrolle durch Schmelzen einer Probe aus Reinaluminium hat ergeben, daß das Thermoelement die Temperatur um etwa 40 °C zu niedrig anzeigt. Da außerdem innerhalb der einzelnen Proben die Temperatur nicht an allen Stellen die gleiche war, möchten wir uns darauf beschränken, einen Temperaturbereich anzugeben, innerhalb dessen die Überführung erfolgt. Die Unmöglichkeit einer genaueren Temperaturangabe begründet im wesentlichen die relativ große Streuung der Meßwerte für die Überführung.

Eine bei dieser Probenanordnung unvermeidbare Schwierigkeit ergibt sich beim Abkühlen. Da der Zusammenhang zwischen den einzelnen Probensegmenten fehlt, schrumpfen diese in der der Versuchstemperatur entsprechenden Lage auf das Pythagoras-Rohr auf. Dabei entstehen Zwischenräume zwischen den einzelnen Segmenten und den Folien. Die vorher scharfen Kanten werden durch Abbrechen von Material teilweise unscharf (Abb. 8). Dies erschwert das Vermessen des Abstandes der Mikro-

härteeindrücke vom Probenrand und macht die Messung ungenauer. Eine prinzipielle Schwierigkeit ergibt sich jedoch nicht.

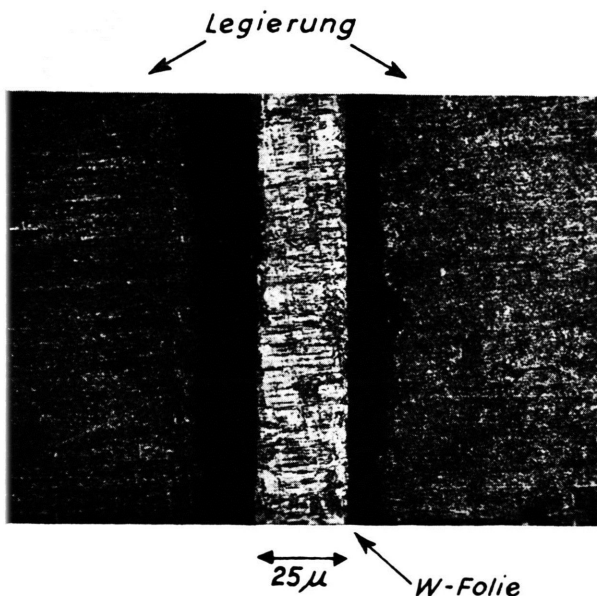


Abb. 8. Mikrophotographie zweier Probensegmente mit dazwischenliegender Wolframfolie nach dem Überführungsversuch.

d) Die Meßergebnisse

Nach dem Versuch wird die Ronde kurz geätzt, um den Zinkfilm zu beseitigen, und dann die Abstände zwischen den einzelnen Markierungen und der Kante jedes Segments mehrmals vermessen. Während sich, wie erwartet, zwischen den einzelnen Markierungen die Abstände nicht verändert haben, ergibt sich auf der kathodischen Seite eine Verkleinerung des Abstandes Markierung – Kante, auf der anodischen Seite eine Vergrößerung der vorher gemessenen Strecke. Diese Differenzen sind in der Tabelle zusammengestellt. Sie sind unmittelbar gleich der oben eingeführten Größe z .

Um die durch die Überführung hervorgerufene Entmischung zu untersuchen, zerlegten wir die Ronde in die einzelnen Segmente und drehten an den beiden Stirnflächen jedes Segments zwei etwa 0,05 – 0,1 mm starke Schichten ab. Probenanalysen zeigten, daß die Untersuchung weiter nach innen liegender Schichten nicht erforderlich ist, da dort

keine Konzentrationsverschiebung mehr eingetreten war. Die Analyse erfolgte nach einem bei MÜLLER¹² beschriebenen Verfahren der potentiometrischen Titration von Silber mit Ammonrhodanid. Der Verbrauch bis zum Umschlagpunkt wurde nach der von MILAZZO¹³ angegebenen Methode bestimmt. Der maximale Titrationsfehler betrug ca. 0,3%.

Aus den Meßwerten für die Länge des Zwischenbaus z läßt sich nach (9) die gemeinsame und aus den Analysenergebnissen nach (12) die relative Überföhrungszahl errechnen. Beide sind in der Tabelle zusammengestellt. Das zur Ausrechnung erforderliche Molvolumen entnahmen wir einer Arbeit von HEUMANN und WICKE¹⁴. Aus gemeinsamer und relativer Überföhrungszahl lassen sich dann durch Einsetzen in (10) und (13) die partiellen Überföhrungszahlen ermitteln.

Leider sind wegen der Versuchsfehler – insbesondere der Schwierigkeiten bei der Temperaturmessung – die hier für die α -Phase des Systems Ag – Zn bestimmten Werte noch relativ ungenau. Immerhin ist die Größenordnung sichergestellt. Außerdem gelten die Werte nur für die bei der Messung benutzte Stromdichte, da nach neueren Messungen eine Stromdichteabhängigkeit in dem Sinn besteht, daß die Überföhrungszahl mit wachsender Stromdichte abnimmt. Mit diesen Einschränkungen ergeben sich folgende Mittelwerte:

$$u_{\text{Zn}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ g-Ion/F}; \quad u_{\text{Ag}} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ g-Ion/F}$$

für eine Temperatur im Bereich zwischen 500 °C und 560 °C und eine Stromdichte zwischen 4 und 6 Amp/mm².

Diskussion der erhaltenen Ergebnisse

Qualitativ entspricht das erhaltene Ergebnis den Erwartungen. Beide Komponenten wandern zur Anode. In dem α -Mischkristallgebiet ist der HALL-Effekt durchgehend als normal anzunehmen (Messungen sind in Vorbereitung). Damit haben wir eine elektronenleitende Mischphase vor uns, bei der nach unseren Vorstellungen auf die beweglichen Teile zwei Kräfte wirken: Die zur Kathode gerichtete Feldkraft und die zur Anode gerichtete Mitföhrungskraft, hervorgerufen durch Impulsübertragung der Leitungselektronen auf die fehlgeordneten Gitter-

¹² E. MÜLLER, Elektrochemische Maßanalyse, 6. Aufl., Steinkopff-Verlag, Dresden 1942.

¹³ G. MILAZZO, Elektrochemie, Springer-Verlag, Wien 1952.

¹⁴ TH. HEUMANN u. W. WICKE, Z. Elektrochem. **60**, 1154 [1956].

bausteine. Letztere ist die größere, so daß eine zur Anode gerichtete Kraft resultiert, die aber für jede der beiden Komponenten verschieden groß ist; denn sowohl die Ionisierung als auch der Streuquerschnitt für Elektronen sind für Zn- und Ag-Atomrümpfe als verschieden anzunehmen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß ein Unterschied bezüglich dieser Größen zwischen idealplazierten und den tatsächlich überführten fehlgeordneten Gitterbausteinen besteht.

Über die Größe der Mitführungskraft sind bisher lediglich bei den Reinetallen Cu, Ag und Au Abschätzungen möglich, keinesfalls dagegen in Legierungen¹⁵. Es ist daher interessant, aus den Versuchsergebnissen wenigstens eine Aussage über ihre Größenordnung zu erhalten. Man kann dies, wenn man in Formel (7) die übrigen Werte einsetzt. Die Diffusionskoeffizienten wurden von LAZARUS und TOMIZUKA¹⁶ bzw. von HIRONE und Mitarbeitern¹⁷, das Molvolumen von HEUMANN und WICKE¹⁴ bestimmt. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt nach eigenen Messungen $1,9 \cdot 10^{-5}$ Ohm · cm bei 30 At-% Zn. Dann ergibt sich, daß die auf die beweglichen Teilchen wirkende Kraft die Feldkraft um etwa 3 Zehnerpotenzen übersteigen muß, um den gemessenen Überföhrungseffekt hervorzurufen. Für das Verhältnis von $K_{\text{Ag}}/K_{\text{Zn}}$ erhält man einen Wert zwischen 4 und 6. Wenn sich auch die absoluten Zahlenwerte für K wegen der Unsicherheiten bei der Temperaturmessung noch nicht angeben lassen, so ist doch dieses Ergebnis schon sehr aufschlußreich. Man muß dabei noch berücksichtigen, daß die Überführung mit fallender Stromdichte ansteigt, wodurch sich für den Grenzfall der Stromdichte Null eher noch größere, als kleinere Kräfte ergeben. Auch im System Cu – Al hatten wir bei der β -Phase beobachtet, daß die tatsächlich wirkende Kraft höher als die

Feldkraft ist¹⁸. Anders war dies bei reinem Kupfer, das allerdings aus mehreren Gründen eine Sonderstellung einnimmt³. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, daß die Überführung noch merkbar sein kann, wenn die Diffusion schon sehr klein geworden ist. Dies kann insbesondere bei tiefen Temperaturen eine Rolle spielen, so daß unter diesem Gesichtspunkt die älteren Arbeiten von MAYR¹⁹ neu diskutiert werden müssen. Man hat die damals erhaltenen Ergebnisse lange Jahre als völlig unmöglich abgetan, ohne sie nachgeprüft zu haben. Das scheint uns unberechtigt – wir halten sie vielmehr für durchaus nachprüfenswert, insbesondere, da sich ergeben hat, daß sie in der α -Phase des Systems Ag – Zn qualitativ richtig sind. Entsprechende Versuche sind im Gange. Das Verhältnis der beiden Kräfte zeigt eindeutig, daß die auf die Silberteilchen wirkende Kraft größer als die auf die Zn-Teilchen wirkende ist. Ein Erklärungsgrund ist einmal die wahrscheinlich höhere Ladung der Zinkatomrümpfe, die zu einer Erhöhung der Feldkraft und damit zu einer Erniedrigung der Gesamtkraft führt. Aber das dürfte nicht der einzige Grund sein. Außerdem ist – wie bereits angedeutet – mit verschiedenen Streuquerschnitten der fehlgeordneten Ag- und Zn-Ionen für Elektronen zu rechnen. Eine endgültige Aussage ist im Augenblick nicht möglich.

Den Firmen Chemische Fabrik Holten und Gutehoffnungshütte Oberhausen danken wir für die Anfertigung von Apparaturen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von wissenschaftlichen Geräten.

Es ist uns ein Bedürfnis, des verstorbenen Herrn Prof. SEITH an dieser Stelle dankbar zu gedenken. Er war es, der diese Arbeit anregte und sie, solange es ihm möglich war, förderte und unterstützte.

¹⁵ H. B. HUNTINGTON, Private Mitteilung. Näheres s. Anm. ³.

¹⁶ D. LAZARUS u. C. T. TOMIZUKA, Phys. Rev. **103**, 1155 [1956].

¹⁷ T. HIRONE, M. KIMURA, T. KITAGAKI, N. KUNITOMI u. Y. SUGITA, J. Phys. Soc., Japan **10**, 967 [1955].

¹⁸ H. WEVER, Dissertation, Münster 1953.

¹⁹ GIOVANNA MAYR, Rend. Inst. Lombardo II, **55**, 567 [1922] u. **57**, 381 [1924].