

# Die Diffusionskoeffizienten der Legierungspartner im flüssigen System Blei-Antimon

Von H. CORDES und G. DÖGE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie

der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 18 a, 835-839 [1963]; eingegangen am 17. April 1963)

Die Selbstdiffusionskoeffizienten von Blei und Antimon im flüssigen Zustand wurden in reinem Blei sowie in sechs verschiedenen Blei-Antimon-Legierungen bestimmt. Die Messungen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Temperaturabhängigkeit der erhaltenen Diffusionskoeffizienten bei der eutektischen Zusammensetzung am geringsten ist. Mit höherer Bleikonzentration steigt sie monoton an. Das gleiche Bild ergibt sich bei niedrigeren Bleikonzentrationen bis  $x_{\text{Pb}}=0,640$ . Bei noch niedrigeren Bleikonzentrationen wurden keine Messungen mehr durchgeführt. Eine befriedigende Deutung der Ergebnisse scheint noch nicht möglich.

## Experimentelles

Die Messungen wurden nach der Methode von ANDERSON und SADDINGTON durchgeführt<sup>1-3</sup>.

Hierbei werden einseitig geschlossene Kapillaren, die mit radioaktiv markierter Legierung gefüllt sind, während der Versuchsdauer in ein Bad mit inaktiver Legierung eingetaucht, die jedoch die gleiche Zusammensetzung hat. Aus dem Verhältnis der Aktivitäten der für jeden der beiden Tracer spezifischen Strahlung zu Beginn und am Ende des Versuchs lassen sich beide Diffusionskoeffizienten bestimmen. Die von ANDERSON und SADDINGTON für diesen Fall angegebene Lösung der 2. Fickschen Gleichung für die Diffusion lautet:

$$\frac{a_I}{a_{0I}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left[ \frac{1}{(2n-1)^2} \cdot \exp \left\{ \frac{-(2n-1) \pi^2 D t}{4l^2} \right\} \right]. \quad (1)$$

Hierin bedeuten:  $a_I$  = Aktivität der für Komponente I spezifischen Strahlung nach dem Versuch,  $a_{0I}$  = Aktivität der für Komponente I spezifischen Strahlung vor dem Versuch,  $t$  = Versuchsdauer,  $l$  = Länge der Kapillare,  $D_I$  = Diffusionskoeffizient der Komponente I.

Richtet man die Versuchsbedingungen so ein, daß die Größe  $D t / l^2 \geq 0,2$  wird, so kann man in Gl. (2) alle Reihenglieder außer dem ersten vernachlässigen, ohne einen größeren Fehler als 0,2% zu begehen.

Für  $D_I$  erhält man dann explizit

$$D_I = \frac{-4l^2}{\pi^2 t} \ln \frac{\pi^2 a_I}{8 a_{0I}}, \quad (2)$$

bzw.  $D_I = 0,9332 \frac{-l^2}{t} \log 1,2337 \frac{a_I}{a_{0I}}$ .  $(2 \text{ a})$

Entsprechend erhält man für den Diffusionskoeffizienten der Komponente II

$$D_{II} = 0,9332 \frac{-l^2}{t} \log 1,2337 \frac{a_{II}}{a_{0II}}, \quad (2 \text{ b})$$

<sup>1</sup> J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc. **1949**, 3, 381.

<sup>2</sup> R. E. HOFFMAN, J. Chem. Phys. **20**, 1567 [1952].

worin  $a_{II}$  und  $a_{0II}$  die Aktivitäten der für die Komponente II spezifischen Strahlung am Ende bzw. am Anfang des Versuchs darstellen.

Während der Versuchszeit stand die Meßanordnung unter Edelgasatmosphäre, was dadurch erleichtert wurde, daß zum Heizen ein HF-Generator zur Verfügung stand, dessen Arbeitsspule außen um das den Luftabschluß gewährende Quarzgefäß gelegt war. Die Temperaturregelung arbeitete im Bereich von 300 bis 700 °C auf 1 Grad genau.

## Messung der Aktivitäten

Als aktives Isotop für Blei wurde  $^{210}\text{Pb}$  verwendet, das mit einer Halbwertszeit von 22 Jahren unter Aussendung von  $\beta$ -Strahlung (0,018 MeV) und  $\gamma$ -Strahlung (0,047 MeV bei 3,5% der Zerfallsakte) zerfällt. Es steht im radioaktiven Gleichgewicht mit seinen kurzlebigen Folgeprodukten  $^{210}\text{Bi}$  (1,17 MeV- $\beta$ -Strahlung) und  $^{210}\text{Po}$  (5,5 MeV- $\alpha$ -Strahlung). Als Indikator für Antimon fand  $^{124}\text{Sb}$  Verwendung, das  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung verschiedener Energie aussendet. Gemessen wurde jeweils die  $\gamma$ -Strahlung mit einer Szintillationssonde, die mit einem Bohrlochkristall ausgerüstet war. Ein solcher bietet geometrische Vorteile, einmal da fast der gesamte Raumwinkel der Strahlung ausgenutzt wird, zum anderen ist die gemessene Zählrate nicht so sehr von der genauen Lage der Probe abhängig, wie bei normaler Anordnung.

Die Proben selbst wurden als erstarrte Schmelzperlen zur Messung gebracht. Das erwies sich als zweckmäßigste Form zur Ermittlung der Aktivität und war z. B. der Messung in Lösung weit überlegen,

<sup>3</sup> W. LANGE, W. PIPPEN u. F. BENDEL, Z. phys. Chem. **212**, 238 [1959].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

da sich dabei erhebliche Schwierigkeiten (Einhaltung der Dichte usw.) ergaben. Nach dem Versuch wurde daher die Glaskapillare zerstört und der so erhaltene Metallfaden im Vakuum geschmolzen, bis er sich zu einer Schmelzperle zusammenzog. Experimentell ließ sich zeigen, daß sich diese Schmelzperlen so genau herstellen lassen, daß die durch die Form derselben bedingten Fehler in der Messung der Zählrate sehr klein sind. Selbst durch grobe willkürliche Deformation ergeben sich keine Veränderungen der Zählrate um mehr als 0,5%.

Diese Schmelzperlen wurden in einem Aluminiumeinsatz in das Bohrloch des Szintillationskristalls eingeführt.

Das der Szintillationszählsonde nachgeschaltete Zählgerät war mit einem Impulshöhenanalysator versehen. Da die  $\gamma$ -Strahlung des  $^{210}\text{Pb}$  eine Energie von 0,047 MeV besitzt, die des  $^{124}\text{Sb}$  dagegen 0,60 MeV (100%), 0,99 MeV (5,4%), 1,38 MeV (6,2%), 1,71 MeV (46%) und 2,1 MeV (10%), ist es möglich, die Strahlung von  $^{210}\text{Pb}$  und  $^{124}\text{Sb}$  zu trennen und einzeln zu messen, d. h. mit einem Versuch kann der Diffusionskoeffizient sowohl von Blei als auch von Antimon gemessen werden.

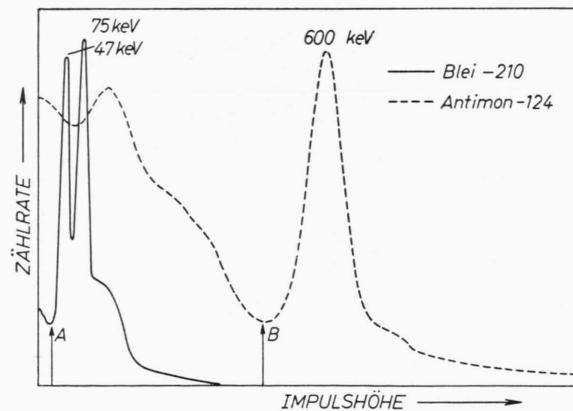


Abb. 1. Impulsspektren von  $^{210}\text{Pb}$  und  $^{124}\text{Sb}$ .

In Abb. 1 ist das Impulsspektrum von  $^{210}\text{Pb}$  und  $^{124}\text{Sb}$  aufgetragen. Das ausgeprägte Photoeffektmaximum der  $^{124}\text{Sb}$ -Strahlung (rechts des Pfeiles B) stammt von der 0,6 MeV- $\gamma$ -Strahlung. Die übrige  $\gamma$ -Strahlung dieses Isotops erleidet in NaJ nur sehr wenig Photoabsorption.

Die 0,047 MeV- $\gamma$ -Strahlung des  $^{210}\text{Pb}$  liefert natürlich ein ziemlich scharfes Photoeffektmaximum. Dicht daneben liegt bei 0,075 MeV die  $\text{K}_\alpha$ -RÖNTGEN-Linie des Bleis, die von der  $\beta$ -Strahlung des  $^{210}\text{Bi}$

ausgelöst wird. Aus diesem Grunde ist es notwendig, die Proben nach dem Versuch erst dann zur Zählung zu bringen, wenn das während des Diffusionsversuchs vorhandene  $^{210}\text{Bi}$  hinreichend zerfallen ist. Man erkennt außerdem, daß die von ROTHMAN und HALL<sup>4</sup> durchgeführte gleichzeitige Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Blei und Wismut in Proben, die größere Mengen Blei enthalten, durch getrennte Messung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung kurz nach dem Diffusionsversuch nicht zum Ziele führt, da die bei der  $\gamma$ -Strahlungsmessung mitgemessene Blei-RÖNTGEN-Strahlung von der  $^{210}\text{Bi}$ - $\beta$ -Strahlung herführt.

Um die Impulsraten der beiden Strahler einzeln zu erhalten, wurde ein Differenzverfahren unter Zugrundelegung des Integraldiskriminatorprinzips angewandt. Hierbei werden nur die Impulse gezählt, deren Höhe über einer nach Wunsch einstellbaren Schwelle liegt. Die in Abb. 1 mit A bezeichnete Impulshöhe betrug bei der verwendeten Zählordnung 5 Volt und die mit B bezeichnete 85 Volt. Bei B ist die Zählrate von  $^{210}\text{Pb}$  praktisch gleich Null, so daß die gemessenen Impulse, die über 85 Volt liegen, nur von der  $^{124}\text{Sb}$ -Strahlung herrühren. Mißt man dagegen alle Impulse, die über 5 Volt liegen, so enthält die erhaltene Zählrate sowohl die Strahlung des  $^{124}\text{Sb}$  als auch des  $^{210}\text{Pb}$ . Mit Präparaten, die nur  $^{124}\text{Sb}$  enthalten, läßt sich der Faktor ermitteln, mit dem sich aus der Zahl der Impulse über 85 Volt die Gesamtzahl der vom  $^{124}\text{Sb}$  herrührenden Impulse über 5 Volt bestimmen läßt:

$$n_{\text{Sb}(5V)} = n_{\text{Sb}(85V)} f. \quad (3a)$$

Die dem  $^{210}\text{Pb}$  zuzuschreibende Impulsrate ergibt sich dann nach

$$n_{\text{Pb}(5V)} = n_{(5V)} - f n_{\text{Sb}(85V)}. \quad (3b)$$

Bei diesen Impulsraten ist der Nulleffekt bereits abgezogen. Eine Totzeitkorrektur ist nicht notwendig, da die Auflösungszeit der Zählordnung nur 1  $\mu\text{sec}$  betrug und die gemessenen Impulsraten nicht über  $10^4$  Impulse pro Minute lagen. Der Faktor  $f$  ist bei den verschiedenen Legierungen nicht gleich, da sich der Selbstabsorptionsfaktor und der Einfluß der Streu- und RÖNTGEN-Strahlungen ändert. Um den statistischen Fehler klein zu halten, wurden jeweils  $4 \cdot 10^4$  Impulse gezählt. Das entspricht einem  $\sigma$  von

<sup>4</sup> S. J. ROTHMAN u. L. D. HALL, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **206**, 199 [1956].

1,96 für 1% Fehler, d. h. es ist zu ungefähr 95% wahrscheinlich, daß der statistische Fehler unter 1% liegt.

Um keine Korrektur wegen der 60-Tage-Halbwertszeit des  $^{124}\text{Sb}$  einführen zu müssen, wurde die Auszählung der Schmelzperlen der Versuche einer Reihe, das sind Versuche bei gleichbleibender Legierung, aber geänderter Temperatur, an einem Tage gemeinsam durchgeführt. Um zu den Werten für  $a_0$  der Gl. (3) zu gelangen, wurden am selben Tage von der aktiven Ausgangslegierung verschiedene große Schmelzperlen hergestellt und ausgezählt und die Werte in Abhängigkeit von ihrem Gewicht graphisch aufgetragen. Aus diesen Diagrammen ließen sich dann für die Schmelzperlen der Diffusionsversuche, die ebenfalls gewogen wurden, die zugehörigen  $a_0$ -Werte ermitteln.

Betrachtet man die möglichen Fehler bei der Bestimmung der Versuchsgrößen und die Auswirkung

auf den Meßwert, d. h. den Diffusionskoeffizienten, so kommt man zu den folgenden Ergebnissen. Die Länge der Kapillaren wurde auf 0,3% genau bestimmt, was zu einem Fehler von ca. 0,6% für den Diffusionskoeffizienten führen kann. Die Reproduzierbarkeit der Schmelzkugelform und der statistische Fehler beim Auszählen führen zu einer Ungenauigkeit von ca. 3% für die Größe  $a/a_0$ , was sich mit ca. 3–5% (je nach Betrag von  $a/a_0$ ) auf das Ergebnis auswirkt. Insgesamt dürften die Schwankungen der erhaltenen Werte für  $D$  also ca. 6% nicht überschreiten. Tatsächlich wurden aber Abweichungen bis zu 15% vom Mittelwert gefunden. Dieses deckt sich zwar mit den Ergebnissen anderer Autoren bei der Betrachtung der Diffusion im flüssigen Zustand, doch ist die Ursache nicht bekannt. Evtl. sind durch mechanische Erschütterung erzeugte Konvektion und kleine unsichtbare Gasbläschen in der Kapillare die Ursache. Der sog.  $\Delta l$ -Effekt, der durch

$x_{\text{Pb}}$	$T$ °C	$D_{\text{Sb}} \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$D_{\text{Pb}} \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$x_{\text{Pb}}$	$T$ °C	$D_{\text{Sb}} \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$D_{\text{Pb}} \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$x_{\text{Pb}}$	$T$ °C	$D_{\text{Sb}} \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$D_{\text{Pb}} \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
1,000	378	—	2,03	0,951	499,5	4,66	4,82	0,797	602	5,31	4,66
	378	—	2,19		432	3,57	3,45		501	3,65	3,35
	450	—	4,04		432	2,54	2,57		501	4,00	3,82
	450	—	4,75		354	2,22	2,09		337	2,07	1,83
	350	—	1,76		354	2,49	2,19		337	2,07	1,93
	500	—	5,00		537	5,47	5,35		444	3,37	2,79
	500	—	5,75	0,880	500	4,21	4,54	0,720	566	7,88	7,55
	580	—	8,10		459	3,06	2,86		536	7,89	7,08
	580	—	8,36		459	3,06	2,75		626	9,40	2,40
	375	—	2,28		383	2,43	2,17		626	9,27	9,20
	375	—	1,81		383	2,26	2,02		538	7,53	7,25
	345	—	1,70		361	2,02	1,89		538	7,94	7,06
0,9901	520	3,71	4,07		361	1,98	1,80		518	6,49	6,52
	520	3,69	4,12	0,815	300	1,78	1,52		518	6,42	6,45
	513	4,93	4,93		300	1,74	1,67		379	2,76	2,71
	513	5,61	4,58		269	1,55	1,32		379	3,11	3,05
	439	3,31	2,80		264	1,50	1,42	0,640	398	3,44	3,17
	439	2,41	2,23		274	1,60	1,41		398	2,84	2,73
	410	2,33	2,78		274	1,62	1,36		482	5,78	5,30
	410	2,30	2,25		291	1,74	1,42		482	4,38	4,61
	353	1,46	1,83		291	1,84	1,53		496	4,97	6,09
0,968	353	1,47	1,64		314	2,10	1,76		401	3,60	3,35
	568	6,93	6,85		314	2,05	1,63		510	5,69	5,53
	404	2,98	2,72		362	2,44	2,07		510	4,74	4,61
	404	2,98	2,72		362	2,36	1,89		579	7,94	8,04
	404	3,22	3,03		410	3,32	2,74		578	7,71	7,56
	552	9,10	7,23		443	3,28	3,21		578	6,42	6,80
	552	7,72	7,10		443	3,33	3,01		383	2,96	2,35
	463	4,41	4,16		494	3,55	3,07		383	2,45	2,25
0,951	351	2,33	1,98	0,797	481	3,34	2,50		383	2,52	2,69
	351	2,33	1,98		469	3,28	3,01		383	2,49	2,15
	573	7,38	7,31		340	2,26	3,05		480	5,50	4,63
	573	7,52	7,64		354	2,45	2,21				

Tab. 1.

ungenügendes oder übermäßiges Rühren entweder eine effektive Verlängerung bzw. Verkürzung der Kapillarenlänge bewirkt, ist bei konstanter Drehzahl ein systematischer Fehler, zeigt sich also nicht durch Streuung der Meßergebnisse an. Da jedoch eine Variation der Rührgeschwindigkeit zwischen 1 und 30 Umdrehungen pro Minute zu keiner merklichen Beeinflussung führte, wurde angenommen, daß bei den meist verwendeten 2 Umdrehungen pro Minute der  $\Delta t$ -Effekt unerheblich bleibt.

### Ergebnisse

Insgesamt wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten von Blei und Antimon in der beschriebenen Weise in 8 verschiedenen Legierungen bestimmt. In der nachfolgenden Tab. 1 sind die erhaltenen Werte aufgeführt. Als Konzentrationsangabe der jeweiligen Legierung ist die Atomkonzentration des Bleis ( $x_{\text{Pb}}$ ) angeführt.

Blei $x_{\text{Pb}}$	$D_0 \cdot 10^3$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$A$ $\text{cal/g-At.}$
1,000	$6,60 \pm 0,80$	$7700 \pm 260$
0,9901	$2,30 \pm 1,20$	$6150 \pm 600$
0,968	$3,15 \pm 0,35$	$6290 \pm 140$
0,951	$3,60 \pm 0,60$	$6040 \pm 290$
0,880	$1,85 \pm 0,30$	$5840 \pm 230$
0,815	$0,29 \pm 0,03$	$3290 \pm 110$
0,797	$0,30 \pm 0,04$	$3350 \pm 150$
0,720	$2,40 \pm 0,30$	$5710 \pm 170$
0,640	$3,15 \pm 0,30$	$6300 \pm 330$

Tab. 2.

Antimon $x_{\text{Pb}}$	$D_0 \cdot 10^3$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$A$ $\text{cal/g-At.}$
1,000	—	—
0,9901	$2,90 \pm 0,65$	$6510 \pm 330$
0,968	$3,30 \pm 0,90$	$6210 \pm 370$
0,951	$2,05 \pm 1,00$	$5700 \pm 580$
0,880	$1,30 \pm 0,12$	$5250 \pm 120$
0,815	$0,31 \pm 0,02$	$3220 \pm 80$
0,797	$0,34 \pm 0,04$	$3360 \pm 150$
0,720	$2,40 \pm 0,50$	$5690 \pm 230$
0,640	$2,50 \pm 0,30$	$5960 \pm 330$

Tab. 3.

Stellt man die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wie üblich durch die Beziehung

$$D = D_0 \exp[-A/R T] \quad (4)$$

dar, so erhält man die Konstanten  $D_0$  und  $A$  für die einzelnen Legierungen durch Ausgleichsrechnung aus den oben aufgeführten Werten für die Diffu-

sionskoeffizienten. Sie sind mit den mittleren Fehlern in den Tab. 2 und 3 aufgeführt.

Der Größe  $A$  in Gl. (4) wird meist der Sinn einer Aktivierungsenergie gegeben. In den Abb. 2 und 3 sind die Logarithmen der Meßwerte und die daraus ermittelten Geraden aufgetragen.

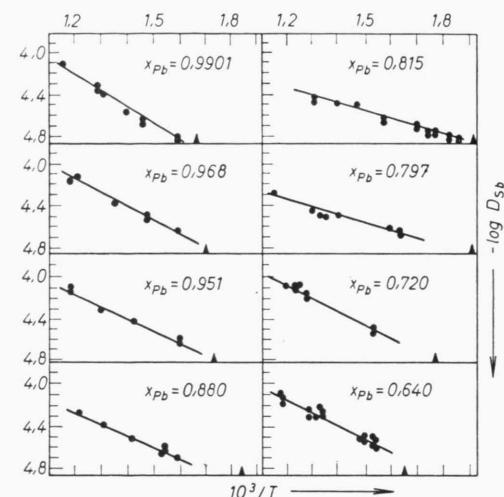


Abb. 2. Experimentell gefundene Selbstdiffusionskoeffizienten von Antimon in Blei-Antimon-Legierungen (Logarithmische Darstellung). Die Marken auf der Abszisse deuten die jeweiligen Schmelz- bzw. Liquiduspunkte an.

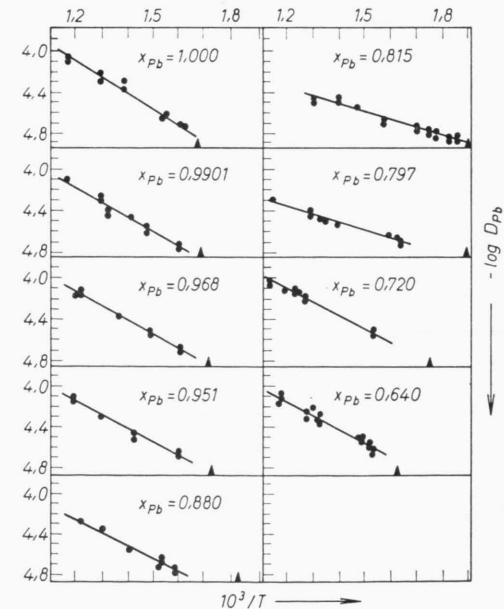


Abb. 3. Experimentell gefundene Selbstdiffusionskoeffizienten von Blei in Blei-Antimon-Legierungen (Logarithmische Darstellung).

### Diskussion

Abschließend soll nur auf drei Erscheinungen hingewiesen werden, die diese Ergebnisse erkennen lassen, ohne daß hier ein Deutungsversuch unternommen werden soll.

a) Es sind die Werte für die Selbstdiffusionskoeffizienten der beiden Legierungspartner unter gleichen Bedingungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich oder nur sehr wenig verschieden.

b) In der Nähe der Schmelzpunkte bzw. Liquiduspunkte sind die Werte für die Selbstdiffusionskoeffizienten bei allen untersuchten Legierungen nur wenig verschieden.

c) Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten nimmt zunächst mit zunehmendem Antimongehalt sehr rasch ab, um in der Nähe der eutektischen Zusammensetzung ein Minimum zu durchlaufen und bei noch größeren Antimongehalten wieder anzusteigen. (Das Eutektikum liegt bei  $x_{\text{Pb}} = 0,815$ .)

Die unter b) aufgeführte Erscheinung ist allerdings nur eine weitere Bestätigung der empirischen Regel, daß dicht über dem Schmelzpunkt die Werte für die Selbstdiffusionskoeffizienten in flüssigen Metallen und auch in vielen anderen aus annähernd kugelförmigen Einzelteilchen aufgebauten Flüssigkeiten in dem Bereich zwischen  $1,5$  bis  $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  liegen.

Am bemerkenswertesten ist unseres Erachtens das Ergebnis, daß die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten bei der eutektischen Zusammensetzung ein Minimum aufweist. Das Typische eines Eutektikums ist der Aufbau einer solchen Legierung im festen Zustand, und dieser Befund scheint anzuzeigen, daß auch die flüssige Phase hier Besonderheiten aufweist. Messungen anderer Autoren deuten auch an, daß es sich bei dem System Blei-Antimon nicht um eine Ausnahme handelt.

Im System Zinn-Zink liegen die Selbstdiffusionskoeffizienten in reinem Zink<sup>3</sup> in einer Legierung<sup>5</sup> mit einer Atomkonzentration an Zink von 0,075

und in reinem Zinn<sup>7</sup> vor. Die Größe  $A$  der Gl. (4), die das Maß für die Temperaturabhängigkeit darstellt, hat die folgenden Werte:

$x_{\text{Zn}}$	$x_{\text{Sn}}$	$A_{\text{Zn}}$ cal/g-Atom	$A_{\text{Sn}}$ cal/g-Atom
1,000	0,000	5600	—
0,075	0,925	2650	2290
0,000	1,000	—	4400

Nun ist in dieser Legierung die Diffusion bei der eutektischen Zusammensetzung noch nicht untersucht und damit noch nicht geklärt, ob das Minimum für die  $A$ -Werte tatsächlich hier liegt. Es ist aber bereits der starke Abfall der  $A$ -Werte der Legierung zu denen der reinen Komponenten zu erkennen. Das Eutektikum liegt hier bei  $x_{\text{Zn}} = 0,15$ . Ein anderes Experiment, das unser Ergebnis zu bestätigen scheint, ist die Messung des sog. chemischen Diffusionskoeffizienten von Zinn im System Blei-Zinn bei  $510^{\circ}\text{C}$ <sup>6</sup>. Diese Diffusionskoeffizienten weisen tatsächlich ein Minimum bei der eutektischen Zusammensetzung auf. Zwar liegen bei anderen Temperaturen keine Messungen vor, doch wenn man auch hier für die oben erwähnte Regel Gültigkeit annimmt, nach der die Diffusionskoeffizienten dicht über dem Schmelzpunkt ungefähr gleich sind, erhielt man dann bei der eutektischen Legierung auch ein Minimum für die Temperaturabhängigkeit, in voller Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen im System Blei-Antimon.

Die ebenfalls vorliegenden Meßwerte für den Koeffizienten der inneren Reibung im System Blei-Antimon<sup>8</sup> und im ebenfalls eutektischen System Blei-Zinn<sup>9</sup> zeigen eine völlig andersartige Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit als die beschriebenen Selbstdiffusionskoeffizienten, so daß die STOKES-EINSTEINSche Beziehung hier anscheinend nicht zu sinnvollen Ergebnissen führt. Lediglich bei der Legierung eutektischer Zusammensetzung ist eine formelle Gültigkeit dieser Beziehung über einen größeren Temperaturbereich festzustellen.

<sup>7</sup> G. CARERI u. A. PAOLETTI, Nuovo Cim. (10) **2**, 574 [1955].

<sup>8</sup> SOEWARNO, Diplomarbeit, Braunschweig 1960.

<sup>9</sup> W. JACOBY, Diplomarbeit, Braunschweig 1957.

<sup>5</sup> W. LANGE, W. PIPPEL u. M. SCHÖNHERR, Isotopentechnik **2**, 226 [1962].

<sup>6</sup> K. NIWA, M. SHIMOJI, S. KADO, Y. WATANABE u. T. JOKOKAWA, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **209**, 96 [1957].