

2. Dissolved air in the liquid should have an influence on the refractive index. The change of the index by saturation with carbon dioxide<sup>11</sup> of atmospheric pressure is  $-3 \cdot 10^{-5}$ . Since the solubility of this gas is approximately 50 times as large as that of air, it may be assumed that this error is much less than other errors involved<sup>12</sup>.

<sup>11</sup> International Critical Tables VII, p. 13.

<sup>12</sup> L. W. TILTON and J. K. TAYLOR, J. Res. Nat. Bur. Stand. **20**, 419 [1938]; RP 1085.

As can be seen from the error calculations the accuracy is not comparable to available precision techniques at room temperature, however, it should be possible to increase the accuracy considerably by using an improved device for the determination of the angles of rotation and by an increase of the thickness of the glass plate giving a larger number of fringes.

*Acknowledgement:* This investigation is supported by the Swedish Technical Research Council.

## Untersuchung des Elektrotransportes in der $\beta$ -Phase des Systems Nickel–Antimon

TH. HEUMANN und H. STÜER

Institut für Metallforschung der Universität Münster i. W.

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1184–1189 [1967]; eingegangen am 3. April 1967)

In der  $\beta$ -Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{0,717}\text{Sb}_{0,283}$ , die der Gruppe der  $\beta$ -HUME-ROTHERY-Phasen zuzuordnen ist, wurde der durch Gleichstrom verursachte Materietransport untersucht. Nur Nickel wird transportiert und zwar zur Anode. Gemäß der durch strukturelle Leerstellen bedingten hohen Beweglichkeit der Nickel-Atome ist der Effekt auch bei kleinen Stromdichten erstaunlich groß. Die Auswertung der Ergebnisse nach der Theorie von FIKS bzw. HUNTINGTON steht nicht im Widerspruch zu der HUME-ROTHERY-Regel, nach welcher die Elektronenkonzentration 1,5 betragen sollte und Nickel als nullwertig anzusehen ist.

Die Untersuchung des durch Gleichstrom bewirkten Materietransports in Metallen und Legierungen, des sogen. Elektrotransports, ist geeignet, uns wertvolle Informationen über die elektronischen, atomaren und strukturellen Eigenschaften sowie über Bindungsverhältnisse zu liefern. Soweit sich diese Informationen auf qualitative Schlußfolgerungen beziehen, steht heute fest, daß in der oben genannten Stoffklasse der Transport überwiegend durch eine Wechselwirkung der Ladungsträger mit den für Platzwechsel befähigten Metallatomen oder besser positiven Ionen zustande kommt. In vielen Fällen ist die normale Feldkraft, die in Ionenleitern die entscheidende Rolle spielt, hier vernachlässigbar klein gegenüber der durch Impulsübertragung verursachten Mitführkraft. Wenn auch die qualitativen Angaben bereits wertvolle Erkenntnisse geben, so ist es doch unerlässlich, quantitative Zusammenhänge herzustellen. In dieser Hinsicht sind zwei wichtige Bedingungen zu erfüllen. Die erste Forderung ist, daß die Meßergebnisse den Grad von Genauigkeit besitzen, der erforderlich ist, um quantitative Schlüsse ziehen zu können. Zum anderen muß die Theorie des Elektrotransports genügend gesichert

sein. Bedauerlicherweise reicht die bis heute erreichte Meßgenauigkeit nicht aus, zu entscheiden, welche von den zur Zeit diskutierten Theorien die richtige ist. Auch die vorliegende Arbeit, die zwar den Vorteil bietet, daß der Transporteffekt ungewöhnlich groß ist, kann keine Entscheidung treffen.

### Theoretische Zusammenhänge

Als Transportzahl  $\tau_i$  definiert man die Anzahl der Mole der Komponente  $i$ , die pro Sekunde und pro Ampere relativ zum Gitter der betreffenden Probe transportiert wird:

$$\tau_i = n_i / I t, \quad (1)$$

$n_i$  ist die während der Versuchszeit  $t$  durch den Strom  $I$  überführte Molmenge.

Andererseits läßt sich die Zahl der Mole  $n_i$ , die infolge einer auf die Teilchen der Komponente  $i$  wirkenden Kraft  $K_i$  transportiert wird, berechnen. Es gilt:

$$n_i = B_i \cdot K_i \cdot q t \gamma_i / V, \quad (2)$$

wo  $B_i$  eine Beweglichkeit,  $q$  der Querschnitt der Probe,  $\gamma_i$  der Molenbruch und  $V$  das Molvolumen



sind. Mit Hilfe der Beziehung

$$B_i = D_i / (k T f_i) \quad (3)$$

ergibt sich daraus für die Transportzahl  $\tau_i$ :

$$\tau_i = K_i \cdot D_i \cdot q \gamma_i / (V k T f_i I). \quad (4)$$

Dabei ist  $D_i$  der Koeffizient der Selbstdiffusion der Komponente  $i$  in der zu untersuchenden Legierung,  $k$  die BOLTZMANN-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $f_i$  der Korrelationsfaktor<sup>1, 2</sup>. Für einen Vergleich der einzelnen Legierungen untereinander ist es zweckmäßiger, eine vom Molenbruch unabhängige partielle Transportzahl

$$\bar{\tau}_i = \tau_i / \gamma_i \quad (5)$$

einzuführen. Für die Kraft  $K_i$ , die sich additiv aus der oben erwähnten Feld- und Mitführkraft zusammensetzt, läßt sich formal schreiben:

$$K_i = z_{\text{eff}}^i e \mathfrak{E}, \quad (6)$$

wobei  $z_{\text{eff}}^i$  die effektive Wertigkeit der Teilchen,  $e$  die Elementarladung und  $\mathfrak{E}$  die elektrische Feldstärke bedeuten.

Damit erhält man aus (4) und (5) unter Berücksichtigung der Beziehung

$$I/q = j = \mathfrak{E}/\varrho \quad (7)$$

( $\varrho$  = spezifischer Widerstand der Legierung)

$$\bar{\tau}_i = z_{\text{eff}}^i \cdot \varrho D_i e / (k T f_i V). \quad (8)$$

Für den Fall, daß die Transportgeschwindigkeit  $v_i$  der Teilchen unmittelbar gemessen werden kann, ist der Ausdruck

$$\bar{\tau}_i \cdot V = v_i / j \quad (9)$$

zweckmäßiger. Die Größe  $z_{\text{eff}}^i$  kann unmittelbar aus der gemessenen Transportzahl bestimmt werden, wenn  $\varrho$ ,  $D_i$ ,  $V$  und  $f_i$  bekannt sind.

Aufgabe der Theorie ist es, einen Ausdruck für die effektive Wertigkeit abzuleiten. Von verschiedenen Autoren<sup>3-5</sup> sind theoretische Berechnungen durchgeführt worden, die VERHOEVEN<sup>6</sup> in seinem Übersichtsbericht zusammengestellt hat. Die Theorien stimmen darin überein, daß der Zusatzwiderstand der punktförmigen Gitterdefekte eine entscheidende Rolle spielt. Die weiteren Erläuterungen beschrän-

ken sich auf die Ergebnisse von FIKS<sup>3</sup> und HUNTINGTON<sup>4</sup>. Der erstgenannte Autor findet für reine n-Leitung in einer Reinsubstanz ( $i$  kann entfallen)

$$z_{\text{eff}} = z - N_e l_e \sigma_e = z - z_0 \cdot \sigma_e / \sigma_0 = z - z_0 \cdot \Delta \varrho_0 / \varrho. \quad (10)$$

Hier bedeuten  $N_e$  die Zahl der Elektronen pro  $\text{cm}^3$ ,  $l_e$  ihre mittlere freie Weglänge,  $\sigma_e$  den Streuquerschnitt der aktivierten Teilchen und  $z$  die Wertigkeit derselben, die im allgemeinen von der mittleren Wertigkeit  $z_0$  der normalen, nichtaktivierten Gitterteilchen verschieden sein kann.  $\sigma_0$  ist der Streuquerschnitt der letzteren. Das Verhältnis der Streuquerschnitte ist gleich dem Verhältnis der entsprechenden Widerstände, wobei  $\varrho$  den Gesamtwiderstand der Probe pro  $\text{cm}^3$  und  $\Delta \varrho_0$  den auf 100% Defekte bezogenen Zusatzwiderstand der aktivierten Defekte darstellt. Nach HUNTINGTON<sup>4</sup> gilt für ein reines Metall:

$$z_{\text{eff}} = z_0 - z_0 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta \varrho_0}{\varrho} \cdot \frac{m^*}{|m^*|}. \quad (11)$$

$m^*$  bedeutet die effektive Masse der Ladungsträger. Sowohl in Gl. (10) als auch in (11) stellt sich  $z_{\text{eff}}$  als Differenz eines Feldtermes und eines Mitführtermes dar. Im Falle einer reinen Elektronenleitung ist die Mitführkraft zur Anode gerichtet, im Falle reiner Lochleitung sind Feld- und Mitführkraft gleichgerichtet entsprechend einer experimentell gefundenen Regel. Bei Mischleitung, die z. B. in den Übergangsmetallen vorliegt, gilt nach FIKS<sup>3</sup>

$$z_{\text{eff}} = z - (N_e l_e \sigma_e - N_p l_p \sigma_p). \quad (12)$$

Die mit dem Index  $p$  versehenen Größen beziehen sich sinngemäß auf die Defektelektroden.

Es liegt auf der Hand, daß man versucht hat, Gl. (10) und (11) zunächst einmal für den Fall möglichst reiner Elektronenleitung zu prüfen, wie sie etwa für Kupfer, Silber, Gold, Aluminium und die Alkalimetalle vorliegen dürfte. Der Mitführterm unterscheidet sich bei solchen Metallen nach HUNTINGTON und FIKS um den Faktor  $1/2$ . Weniger entscheidend sollte die Wertigkeit  $z$  bzw.  $z_0$  für die Feldkraft sein, da in den genannten Metallen diese meist erheblich kleiner als die Mitführkraft ist. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse können den Mitführterm in Gl. (10) bzw. (11) im großen und ganzen be-

<sup>1</sup> J. BARDEEN u. C. HERING, Atom Movements, Am. Soc. Metals 1951.

<sup>2</sup> K. COMPAAN u. Y. HAVEN, Trans. Faraday Soc. **52**, 549 [1956].

<sup>3</sup> V. B. FIKS, Fiz. Tverd. Tela **1**, 16 [1959]; engl. Übers. Soviet Phys.-Solid State **1**, 14 [1959].

<sup>4</sup> H. B. HUNTINGTON u. A. R. GRONE, J. Phys. Chem. Solids **20**, 76 [1961].

<sup>5</sup> C. BOSVIEUX u. J. FRIEDEL, J. Phys. Chem. Solids **23**, 123 [1962].

<sup>6</sup> J. VERHOEVEN, Metallurg. Rev. **8**, 311 [1963].

stätigen, eine strengere Prüfung wird jedoch dadurch erschwert, daß die bisher erzielte Meßgenauigkeit noch nicht ausreicht und zum anderen keine Daten über den Zusatzwiderstand  $\Delta\varrho_0$  für die aktivierten Komplexe vorliegen. Man pflegt  $\Delta\varrho_0$  zu identifizieren mit dem Zusatzwiderstand der Leerstellen bei dem Elektrotransport in Reinetallen bzw. mit dem der gelösten Legierungskomponente bei geringen Konzentrationen und setzt  $\Delta\varrho_0 = \Delta\varrho \cdot N/N_d$ , wo  $\Delta\varrho$  der experimentell meßbare Gesamtzusatzwiderstand ist, der von Defekten der Konzentration  $N/N_d$  verursacht wird;  $N$  = Gesamtzahl der Gitterplätze pro  $\text{cm}^3$ ,  $N_d$  = Zahl der Defekte pro  $\text{cm}^3$ . Noch unzulänglicher dürfte eine Prüfung der Gl. (12) oder gar eine Auswertung der Versuchsergebnisse nach dieser Gleichung sein.

Die gegenwärtige Situation verlangt nun zunächst einmal Meßwerte mit höherer Genauigkeit. Eine Möglichkeit dazu ist gegeben, wenn der Transporteffekt selbst möglichst groß ist. Hier bieten sich die intermetallischen Phasen an, die sich meist durch eine wesentlich höhere Beweglichkeit der Atome gegenüber derjenigen in reinen Metallen oder deren Mischkristallen auszeichnen. Wenn solche Phasen eine überwiegend metallische Bindung zeigen, sollten die Gln. (10) und (11) übertragbar sein. Unter diesen Gesichtspunkten scheint die im System Nickel – Antimon auftretende  $\beta$ -Phase besonders geeignet zu sein. Der hier interessierende Teil des Phasendiagramms ist in Abb. 1 dargestellt.

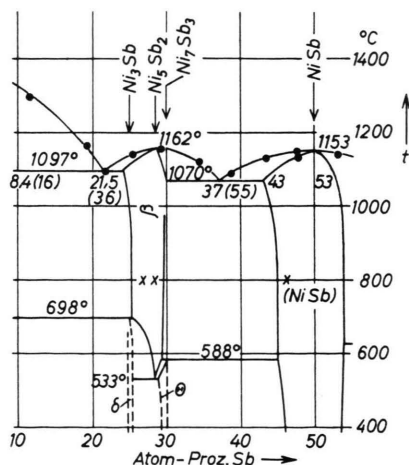


Abb. 1. Teildiagramm Nickel – Antimon.  
x Löslichkeitsgrenzen nach <sup>7</sup>.

Eigene Untersuchungen an dieser Phase, über die an anderer Stelle berichtet wurde<sup>7</sup>, haben gezeigt, daß die Beweglichkeit des Nickels ungewöhnlich hoch ist. Die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel beträgt nur rund 15 kcal/Mol. Dieses Verhalten ist dadurch bedingt, daß im Teilgitter des Nickels dieser im  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Typ<sup>8</sup> kristallisierenden Verbindung eine außerordentlich hohe Leerstellenkonzentration auftritt. An der antimonseitigen Phasengrenze beträgt sie etwa 12%. Man darf erwarten, daß die Leerstellen statistisch auf die Oktaeder- und Tetraederplätze im kubisch flächenzentrierten Grundgitter des Antimons verteilt sind. Die Beweglichkeit des Antimons in diesem Gitter ist um mehrere Größenordnungen kleiner. Die Struktur läßt sich in der Weise beschreiben, daß die Nickelatome gewissermaßen Zwischengitterplätze besetzen. Der Platzwechsel nimmt eine Mittelstellung zwischen Leerstellen- und Zwischengittermechanismus ein, so daß der Korrelationsfaktor in Gl. (4) nahezu 1 sein dürfte.

Die Phase läßt sich in die Gruppe der  $\beta$ -HUME-ROTHERY-Phasen einordnen<sup>9</sup>, die durch eine Elektronendichte 1,5 gekennzeichnet ist. Auch ist die kubisch raumzentrierte Struktur in den Teilzellen der Elementarzelle erkennbar.

Bei der Zusammensetzung  $\text{Ni}_7\text{Sb}_3$  würde die der Regel von HUME-ROTHERY entsprechende Zusammensetzung liegen, wenn Nickel als null- und Antimon als fünfwertig eingebaut wäre. Die gefundene Löslichkeitsgrenze<sup>7</sup> liegt nahe dieser Zusammensetzung. Man darf daher annehmen, daß diese Phase hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit, wie die  $\beta$ -Phasen allgemein, ein überwiegender Elektronenleiter ist.

### Versuchsdurchführung

Zur Messung der Transportzahlen benutzen wir eine Gewichtsmethode. Abb. 2 zeigt die Probenanordnung. Zwischen zwei Nickelelektroden befinden sich zwei etwa gleich lange Proben der  $\beta$ -Phase, 2 und 3,

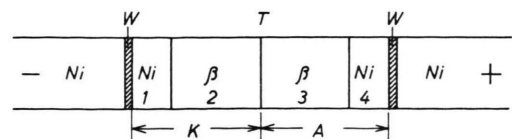


Abb. 2. Probenanordnung bei der Gewichtsmethode (schematisch).

<sup>7</sup> TH. HEUMANN U. H. STÜER, Phys. Status Solidi 15, 95 [1966].

<sup>8</sup> K. SCHUBERT U. MITARBEITER, Naturwissensch. 43, 248 [1956].

<sup>9</sup> K. SCHUBERT, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.

mit jeweils einem ungefähr 2 mm langen Nickelstück, 1 und 4. Die Wolframfolien W sollen ein Verschweißen der Nickelstücke mit den Elektroden verhindern.

Wird das Nickel bei Gleichstromdurchgang zur Anode transportiert, so wird das mit 1 bezeichnete Nickelstück abgebaut, während ebensoviel Nickel an der Grenze zwischen 3 und 4 angebaut wird. Im Mittelstück, d. h. in der Umgebung der Trennfläche T, ändert sich die Konzentration nicht, falls die Temperatur dort über eine gewisse Länge konstant ist, was durch die hier benutzte Probenanordnung gewährleistet ist. Trennt man die Proben nach dem Versuch an der Trennfläche T, so läßt sich durch Wägung und chemische Analyse der Nickelgehalt der Teile A bzw. K ermitteln. Den Nickelgehalt vor dem Versuch kennt man aus dem Gewicht und der Konzentration der Probenstücke. Aus der Differenz der Nickelgehalte vor und nach dem Versuch läßt sich dann die Transportzahl des Nickels bestimmen. Die gleichen Überlegungen gelten sinngemäß auch für das Antimon.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der  $\beta$ -Phase diente reines Antimon mit 99,7% Antimon, 0,25% Arsen und Spuren Blei, sowie Nickel mit einem Reinheitsgrad besser als 99,9%, das aus Carbonylnickelpulver durch Reduktion mit Wasserstoff und anschließender Entgasung im Vakuuminduktionsofen gewonnen wurde.

Die Legierung wurde im TAMMANN-Ofen unter Argon als Schutzgas erschmolzen und anschließend in einer HF-Induktionsschmelzanlage zu Stangen von 7–8 mm Durchmesser umgeschmolzen. Durch Schleifen und Bohren mit einem Diamantbohrer wurden daraus hohlzylindrische Proben mit 5 mm Außen- und 3 mm Innendurchmesser angefertigt.

Die Versuche wurden in einer schon früher<sup>10</sup> beschriebenen Apparatur unter Argon durchgeführt.

Um eine Vorstellung von der Größe des Effektes zu geben, sei vermerkt, daß bei einer Stromdichte von 1400 A/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 885 °C in 8 Std. Versuchszeit etwa die Hälfte des Nickelscheibchens auf der Kathodenseite abgebaut wird, was einer Menge von etwa 70 mg Nickel entspricht, wenn der Probenquerschnitt 1 cm<sup>2</sup> beträgt.

Bei der quantitativen Auswertung der Versuche ergab sich die Schwierigkeit, daß die Proben der  $\beta$ -Phase an der Trennfläche T miteinander verschweißten und nicht mehr getrennt werden konnten. Damit ist andererseits gewährleistet, daß der Transport in der ursprünglichen Trennfläche nicht gehemmt wurde. Eine Auswertung konnte aber dadurch vorgenommen werden, daß die Proben in der an der Kathodenseite liegenden  $\beta$ -Phase mit einer Trennscheibe durchschnitten wurden, und der verbleibende kathodenseitige Rest der  $\beta$ -Phase genau bis zur deutlich sichtbaren Trennebene mit einer Flächenschleifmaschine unter Zuhilfenahme eines Mikroskops abgeschliffen wurde. Die Temperatur wurde im Innern der hohlzylindrischen Proben mit einem Ni/NiCr-Thermoelement gemessen.

## Ergebnisse

Die Messungen wurden an Proben mit einer Konzentration von 71,7 Atom-% Nickel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie Spalte 4 der Tabelle zeigt, ist die transportierte Nickelmenge so groß, daß der beim Abschleifen auftretende Fehler hinsichtlich Festlegung der Trennfläche bei der Bestimmung der Transportzahl des Nickels vernachlässigbar klein ist. Die in den angegebenen Versuchszeiten transportierte Menge Antimon ist dagegen so gering, daß eine Bestimmung der Transportzahl des Antimons nach diesem Verfahren nicht möglich ist.

$T$ °C	$I/q$ A/cm <sup>2</sup>	$t$ h	Transport. Menge Ni mg	$\bar{\tau}_{\text{Ni}} \cdot 10^{10}$ Mol/A sec
650	1213	15,25	24,51	0,68
715	1491	10,50	35,23	1,2
800	1430	8,00	49,79	2,3
885	1246–1629	—	—	3,3
885	635	11,17	45,08	3,2
950	1826	2,58	49,85	5,5
1030	1668	1,00	24,94	7,8

Tab. 1. Ergebnisse der Elektrotransportversuche.

Die in der zweiten Spalte angegebenen Werte zeigen, daß die Versuche bei relativ geringen Stromdichten durchgeführt wurden. Um einen etwaigen Einfluß der Stromdichte auf die Transportzahl zu untersuchen, wurde die Messung für 885 °C mit einer um einen Faktor 2–3 herabgesetzten Stromdichte wiederholt. Die Transportzahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen von etwa 10% überein. Eine Stromdichteabhängigkeit liegt demnach nicht vor.

In Tab. 2 sind die aus den Transportzahlen berechneten Werte für die effektive Ladung zusammen mit den übrigen für die Berechnung notwendigen Daten zusammengestellt. Die  $\bar{\tau}_{\text{Ni}}$ -Werte sind der ausgleichenden Geraden der Abb. 3 entnommen.

$T$ °C	$V$ cm <sup>3</sup> /Mol	$\rho \cdot 10^5$ $\Omega \cdot \text{cm}$	$D_{\text{Ni}} \cdot 10^7$ cm <sup>2</sup> /sec	$-z_{\text{eff}}$
650	8,64	7,75	1,75	3,6
715	8,70	7,96	3,06	3,6
800	8,75	8,22	5,43	3,8
885	8,79	8,55	9,10	4,5
950	8,83	8,80	13,00	4,1
1030	8,87	9,09	18,50	4,1

Tab. 2. Auswertung der Elektrotransportversuche.

<sup>10</sup> H. WEVER, Habilitationsschrift, Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Technischen Universität Berlin, 1958.



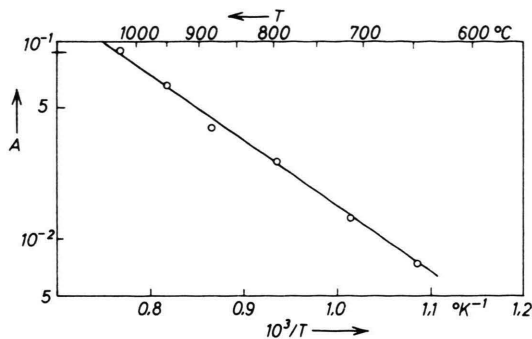


Abb. 3. Logarithmische Darstellung der Größe  $A$  gegen die reziproke absolute Temperatur.

Die Werte für den spezifischen Widerstand wurden mit einer THOMSON-Brücke in einem vakuumdichten Röhrenofen unter Argon als Schutzgas gemessen. In Abb. 4 ist der spezifische Widerstand als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Umwandlung, die etwa oberhalb 500 °C einsetzt, ist mit einer Widerstandserhöhung verbunden. Sowohl im heterogenen Gebiet zwischen  $\delta$ - und  $\Theta$ -Phase, vgl. Abb. 1, als auch in der  $\beta$ -Phase selbst ist der Temperaturkoeffizient des Widerstandes positiv. Diese Feststellung und die noch relativ hohe Leitfähigkeit stehen im Einklang mit der Tatsache, daß die  $\beta$ -HUME-ROTHERY-Phasen überwiegend metallische Bindungen zeigen. Der Sprung im Widerstand bei der Umwandlung ist durch die statistisch verteilten Leerstellen in der  $\beta$ -Phase bedingt. Er beträgt etwa  $2 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ .

Das Molvolumen wurde durch Dichtemessungen nach der Auftriebsmethode bei Zimmertemperatur und an Hand einer Dilatometerkurve für die Versuchstemperatur bestimmt.

Aus den Größen der Tab. 2 läßt sich ein Ausdruck  $A = \bar{v}_{\text{Ni}} V T / \rho$  berechnen, der nach Gl. (8) entsprechend der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten exponentiell von der Temperatur abhängen sollte, da  $z_{\text{eff}}$  sich im allgemeinen nur schwach — nämlich wie  $1/\rho$  — mit der Temperatur ändert. Die  $A$ -Werte sind in Abb. 3 logarithmisch gegen  $1/T$  aufgetragen. Man erhält eine Gerade, aus der sich eine Aktivierungsenthalpie von 15,9 kcal/Mol berechnet, die innerhalb der Fehlergrenzen mit dem für die Diffusion gemessenen Werte<sup>7</sup> von 14,7 kcal/Mol gut übereinstimmt.

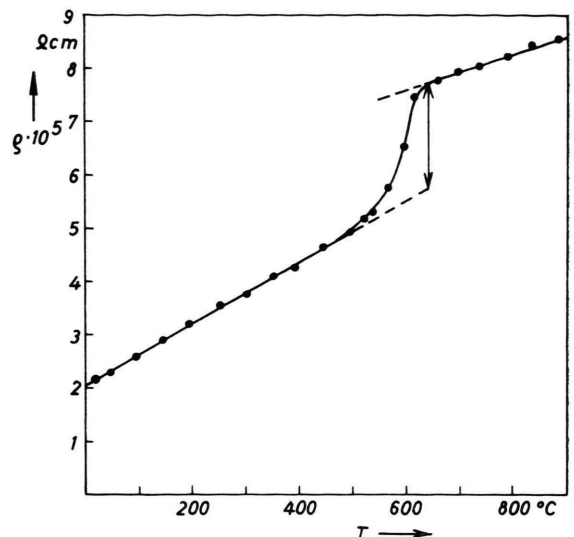


Abb. 4. Spezifischer elektrischer Widerstand einer Nickel-Antimon-Legierung mit 71,7 Atom-% Nickel in Abhängigkeit von der Temperatur.

### Auswertung und Diskussion

Da kaum Veranlassung gegeben ist, zu erwarten, daß der durch den Gleichstrom verursachte Transport sich eines anderen Mechanismus bedient als die Diffusion, muß die Aktivierungsenthalpie für beide Prozesse die gleiche sein. In vielen Fällen wird eine zu kleine Aktivierungsenthalpie gefunden, deren Ursache noch nicht mit Sicherheit geklärt ist. Vergleiche jedoch die kürzlich erschienene Arbeit von WEVER<sup>11</sup>, der einen Transport über Versetzungsschläuche diskutiert. Mehrere neuere Untersuchungen zeigen aber eine gute Übereinstimmung; Ho und HUNTINGTON<sup>12</sup>, GILDER und LAZARUS<sup>13</sup> und HEHENKAMP<sup>14</sup>. Die vorliegenden Ergebnisse liefern für den Elektrotransport praktisch die gleichen Aktivierungsenthalpien wie für die Diffusion des Nickels in der  $\beta$ -Phase Ni — Sb.

Über den ganzen untersuchten Temperaturbereich sind die  $z_{\text{eff}}$ -Werte negativ. Der Transport des Nickels erfolgt also zur Anode, wie es für Elektronenleiter zu erwarten ist. Die Absolutwerte der effektiven Wertigkeit sind relativ klein im Vergleich zu jenen für Metalle mit nahezu reiner Elektronenleitung. Kleine Beträge sind zu erwarten, wenn Loch- und Elektronenleitung mit etwa gleichen Anteilen zur Gesamtleitfähigkeit beitragen. Gl. (12) läßt das

<sup>11</sup> H. WEVER, Acta Met. **15**, 444 [1967].

<sup>12</sup> P. S. Ho u. H. B. HUNTINGTON, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1319 [1966].

<sup>13</sup> H. R. GILDER u. D. LAZARUS, Phys. Rev. **145**, 507 [1966].

<sup>14</sup> Th. HEHENKAMP, Acta Met. **14**, 887 [1966].

erkennen. Nickel (WEVER<sup>15</sup>) und Kobalt (Ho<sup>16</sup>) stellen Beispiele dieser Art dar. In der  $\beta$ -Phase Nickel – Antimon bleibt der Mitführterm in Gl. (10) deswegen klein, weil der Widerstand erheblich größer ist als in reinen Metallen. Es liegt also kein Grund zu der Annahme vor, daß in dieser Phase auch die Lochleitung in nennenswertem Maße an der Leitfähigkeit beteiligt ist. Außerdem spricht die Tatsache, daß die Verbindung zur Gruppe der  $\beta$ -HUME-ROTHERY-Phase zu zählen ist, dafür, daß eine überwiegende Elektronenleitung vorliegt, wie bereits oben erwähnt wurde.

Auf Grund dieser Feststellung mag es gestattet sein, die Ergebnisse mit Hilfe der Gln. (10) und (11) auszuwerten. Die Theorien fordern einen Abfall von  $z_{\text{eff}}$  mit wachsender Temperatur. Die Daten in Tab. 2 lassen jedoch einen solchen Gang nicht erkennen, es deutet sich sogar ein leichter Anstieg an. Wir glauben, dieses Verhalten dadurch erklären zu können, daß die gemessenen Temperaturen nicht genau den wahren Temperaturen entsprochen haben. Wegen des exponentiellen Gangs des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur kann bei der Berechnung der effektiven Wertigkeit nach Gl. (8) ein beträchtlicher Fehler auftreten. Das beste Verfahren ist, die Elektrotransportversuche mit einer gleichzeitigen Messung des Diffusionskoeffizienten zu verknüpfen. Aus technischen Gründen war dies bei den hier mitgeteilten Untersuchungen leider nicht möglich. Die Erfahrung lehrt nun, daß die Temperaturfehlanzeige mit der Temperatur wächst in dem Sinne, daß das im Probeninnern steckende Thermoelement eine zu niedrige Temperatur anzeigt.

Für die Auswertung wählen wir daher den bei der tiefsten Temperatur erhaltenen Wert. In den Gln. (10) und (11) bedeutet  $z_0$  die Wertigkeit der normalen, nicht aktivierten Teilchen. Gemäß der Regel von HUME-ROTHERY setzen wir  $z_0 = 1,5$ . Nach FIKS ist  $z$  die Wertigkeit der aktivierten transportierten Teilchen, in diesem Falle also des Nickels. Wiederum die Gültigkeit der genannten Regel annehmend und

voraussetzend, daß in Anbetracht der hohen Leerstellenkonzentration sich die Wertigkeit im aktivierten Zustand nicht nennenswert ändert, verwenden wir  $z = 0$ . Unter diesen Annahmen liefert die FIKSsche Gleichung einen  $\Delta\varrho_0$ -Wert von  $1,86 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm} / \% \text{ Leerstellen}$ . Mit einer Leerstellenkonzentration von 12% ergibt sich ein Zusatzwiderstand von ca.  $2,2 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ , der in Anbetracht der noch bestehenden Ungenauigkeit recht gut mit der in Abb. 4 ablesbaren Differenz der Widerstände von etwa  $2 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  übereinstimmt. Dabei dürfen wir annehmen, daß der unterhalb der Umwandlung gemessene Widerstand nicht wesentlich von dem einer Legierung mit der idealen Zusammensetzung  $\text{Ni}_3\text{Sb}$  abweicht, die keine strukturellen Leerstellen aufweist. Streng genommen kommt es nämlich auf die Differenz der Widerstände einer stöchiometrisch zusammengesetzten Legierung und der Versuchsprobe mit ihrem Nickel-Defizit an. HUNTINGTONS Gleichung liefert einen Zusatzwiderstand von etwa  $4,4 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ , wenn die für die Feldkraft maßgebende Wertigkeit in Gl. (11) ebenfalls als Null angesehen wird.

Wenn auch die vorliegenden Ergebnisse mehr für die Gültigkeit der Gleichung von FIKS zu sprechen scheinen, so dürfte eine klare Entscheidung in Anbetracht der noch bestehenden Unsicherheitsfaktoren doch noch nicht zulässig sein. Bemerkenswert ist jedoch, daß die nach der eingangs erläuterten Theorie erfolgte Auswertung der Ergebnisse des Elektrotransports nicht im Widerspruch zu der bekannten HUME-ROTHERY-Regel steht, wenn wir die hier untersuchte Nickel – Antimon-Phase den kubisch raumzentrierten  $\beta$ -Phasen mit einer Elektronenkonzentration von 1,5 zuordnen und Nickel als praktisch nullwertig ansehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Meßgeräten und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Mittel herzlich gedankt.

<sup>15</sup> H. WEVER, NPL Symposium "The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds", Paper 2 L. — H. HERING u. H. WEVER, Z. Phys. Chem. Frankfurt **53**, 310 [1967].

<sup>16</sup> P. S. Ho, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1331 [1966].