

magnetische Suszeptibilität der Moleküle TlF und TlBr mit der konventionellen Zylindermethode gemessen.

Die Festkörpermessungen wurden bei Feldstärken von 5,10; 7,10; 9,82; 14,18 und 16,83 kG sowie bei den Temperaturen +20 °C, -80 °C und -180 °C vorgenommen. Es zeigt sich, daß die Meßergebnisse auf Grund ferromagnetischer Verunreinigungen der untersuchten Substanzen feldstärkeabhängig sind. Die nach einem von KNAPPWOST² angegebenen Verfahren auf die Verunreinigungen korrigierten Endergebnisse zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Sie lauten:

	χ_{mol} in $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$	$\xi = \chi_{\text{mol}}/L$ in $10^{-30} \text{ erg/Gauss}^2$
TlF	-45,3 (8)	-75,2 (13)
TlBr	-69,1 (20)	-114,7 (33)

Tab. 2. Meßergebnisse. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die einfachen Fehler in Einheiten der letzten Stelle der Meßwerte.

Beide Ergebnisse erfüllen gut die von einem reinen Ionenmodell geforderte Additivität der Ionenssuszeptibilitäten. Ein Vergleich mit den Suszeptibilitätswerten für Alkalifluoride und -bromide zeigt, daß einerseits die Differenzen $\chi(\text{ABr}) - \chi(\text{AF})$ (A = Alkali) mit der Differenz $\chi(\text{TlBr}) - \chi(\text{TlF}) = 23,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$,

andererseits die Differenzen $\chi(\text{TlF}) - \chi(\text{AF})$ und $\chi(\text{TlBr}) - \chi(\text{ABr})$ miteinander innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Das besagt, daß die Anionen- wie die Kationenssuszeptibilität unabhängig davon ist, welches Kation bzw. Anion als Partner im Kristallverband vorliegt. Wenn also die Verschiedenartigkeit der Partner keinen oder nur einen geringfügigen Einfluß auf die Ionenssuszeptibilität hat, liegt die Annahme nahe, daß auch ohne Partner, d. h. für ein freies Ion, der Wert für die Festkörper-Ionenssuszeptibilität eine gute Näherung darstellt. Es errechnen sich die folgenden Werte:

	Tl ⁺	F ⁻	Br ⁻
χ_{mol} in $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$	-35,5 (10)	-9,8 (8)	33,6 (20)

Leider sind die experimentellen Fehler der Werte von $\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}$ groß. Immerhin zeigt der Vergleich, daß die Anisotropie bei fast allen Molekülen ca. 10% der im Festkörper pro Molekül gemessenen Suszeptibilität beträgt (vgl. Tab. 1).

Rechnungen am BF³ und LiF⁴ lassen hoffen, daß Größen wie die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität in naher Zukunft auch bei den in Tab. 1 aufgeführten Molekülen berechnet werden können.

² A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem. **59**, 561 [1955].

³ W. N. LIPSCOMB, Advan. Magnetic Res. **2**, 137 [1966].

⁴ H. J. KOLKER u. M. KARPLUS, J. Chem. Phys. **41**, 1259 [1964].

Adsorption von Natrium an Korngrenzen einer eutektischen Blei-Zinn-Legierung

WOLFGANG PISTOR

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1637–1638 [1967]; eingeg. am 7. August 1967)

Im Kristallgitter gelöste Fremdatome zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte Neigung, sich in gestörten Gitterbezirken anzureichern. McLEAN¹ gibt für kleine Konzentrationen c_i der Verunreinigung im Gitter einen der LANGMUIRSchen Adsorptionsgleichung ähnlichen Ausdruck der Grenzflächenkonzentration c_g an:

$$c_g = \frac{A c_i eQ/RT}{1 + A c_i eQ/RT} \quad (1)$$

Die Konzentration ist hier als Verhältnis zwischen der Zahl der Fremdatome und der Zahl der diesen verfügbaren Gitterplätze definiert und bei Substitutionsmischkristallen gleich dem Atombruch. A ist ein Faktor, der die Änderung des Schwingungsanteils der Entropie

beim Übergang eines Fremdatoms aus der ungestörten in die gestörte Region des Kristalls berücksichtigt, und Q ist der Energiegewinn bei diesem Übergang.

Die experimentelle Prüfung dieser Gleichung durch direkte Messung der Grenzflächenkonzentration ist bislang nicht möglich. Man kann jedoch auf indirektem Wege über die Bestimmung der Grenzflächenspannung zu Aussagen über c_g gelangen. WOLF² hat bei der Adsorption einer dritten Komponente an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten einen Zusammenhang der Molenbrüche in der Grenzfläche mit der Grenzflächenspannung angenommen und experimentell bestätigt:

$$\sigma = x_g \sigma_m + (1 - x_g) \sigma_0 \quad (2)$$

Dabei ist σ_0 die Grenzflächenspannung im reinen binären zweiphasigen System und σ_m der Wert für den größtmöglichen Molenbruch x_g des dritten Stoffes in der Grenzfläche.

Neben den bekannten Verfahren zur Messung der Grenzflächenspannung von Korngrenzen¹ ist durch die Untersuchungen von CHADWICK³ und TILLER⁴ über die gerichtete Erstarrung eutektischer Schmelzen eine neue

¹ D. McLEAN, Grain Boundaries in Metals, Oxford University Press, London 1957, S. 118.

² K. L. WOLF, Physikalische Chemie der Grenzflächen, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Bd. 2, S. 198.

³ G. A. CHADWICK, Progr. Materials Sci. **12**, 138 [1963].

⁴ W. A. TILLER, Liquid Metals and Solidification, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1958. Zitiert nach ³.



Möglichkeit eröffnet worden. Der Abstand λ benachbarter Lamellen der gleichen Komponente des eutektischen Gefüges ist danach durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\lambda^2 R = \frac{8 \sigma T_e D}{L \rho c_e (1 - k_a)} \left(\frac{1}{m_\beta} - \frac{1}{m_\alpha} \right). \quad (3)$$

Hierbei bedeuten: σ die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Mischkristallen, R die Erstarrungsgeschwindigkeit, T_e die eutektische Temperatur, D einen mittleren Diffusionskoeffizienten für die Schmelze, m_α , m_β die Steigungen der Liquiduskurve beiderseits des eutektischen Punktes, L die spezifische Schmelzwärme, ρ die Dichte der Schmelze, k_a den Verteilungskoeffizienten für den α -Mischkristall und c_e den Atombruch der Komponente A im eutektischen Gemisch.

Durch Messung von λ und R kann man mit Hilfe dieser Beziehung die Grenzflächenspannung σ ermitteln. Da bei der Ableitung von Gl. (3) ein sehr einfaches Modell benutzt wird und der Diffusionskoeffizient D nicht genau bekannt ist, erhält man jedoch nur größenordnungsmäßig richtige Werte. Dagegen kann man mit Hilfe der TILLERSchen Formel den Einfluß geringer Mengen einer dritten Komponente auf die Grenzflächenspannung untersuchen, wenn man deren Konzentration so niedrig hält, daß die anderen das Lamellenwachstum regelnden Größen praktisch unverändert bleiben. Für Beimengungen unter 0,1 Atom-Proz. trifft diese Voraussetzung sicher zu. Bei gleichbleibender Erstarrungsgeschwindigkeit R gilt dann für die Grenzflächenspannung

$$\sigma/\sigma_0 = (\lambda/\lambda_0)^2, \quad (4)$$

wobei der Index 0 das reine binäre Eutektikum bezeichnet.

Aus den Gln. (1), (2) und (4) erhält man schließlich für die Abhängigkeit der Lamellenbreite vom Atombruch der Beimengung

$$(\lambda/\lambda_0)^2 = (\lambda_m/\lambda_0)^2 + \frac{e^{-Q/RT}}{A x_i} (1 - (\lambda/\lambda_0)^2). \quad (5)$$

Abb. 1 zeigt die in eutektischen Blei-Zinn-Legierungen mit verschiedenen Natriumzusätzen gemessenen

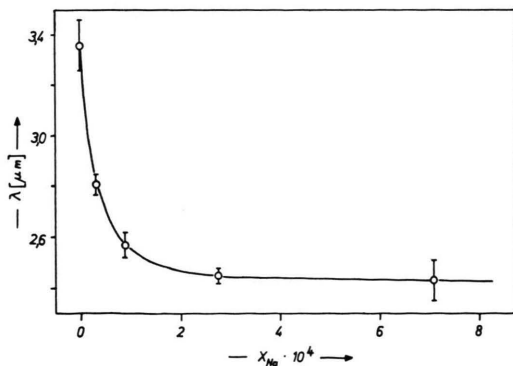


Abb. 1. Lamellenabstände in Legierungen mit verschiedenen Natriumkonzentrationen (als Atombruch).

⁵ Analyse der Metalle, Schiedsverfahren, Springer-Verlag, Berlin 1942, S. 100.

Lamellenabstände. Für die Herstellung der Stammlegierung mit 61,9 Gewichts-Proz. Zinn wurden Metalle der Unterharzer Berg- und Hüttenwerke mit einer Reinheit von 99,9999% verwendet. Ein Teil dieser Legierung wurde mit etwa 1% Natrium zusammengesmolzen und der Natriumgehalt dieser Zwischenlegierung maßanalytisch ⁵ festgestellt. Stamm- und Zwischenlegierung wurden in evakuierten Glasrohren geschmolzen und nach gründlichem Durchmischen mit einer Geschwindigkeit von 0,559 cm/h aus einem auf $(230 \pm 0,02)^\circ\text{C}$ geheizten Aluminiumblock abgesenkt. Der hierbei in der Nähe der Erstarrungsfront entstehende Temperaturgradient verhindert die konvektive Durchmischung der Schmelze und führt zu gleichmäßiger Verteilung des Natriums über die ganze Länge der Probe. Die Lamellenabstände wurden an je fünf Querschnitten der etwa 4 cm langen Proben gemessen. Ein systematischer Gang der Meßwerte innerhalb einer Probe wurde nicht beobachtet. Bei Natriumgehalten über 0,1 Atom-Proz. zeigte sich statt des Lamellengefüges eine Koloniestruktur, die keinen einheitlichen Lamellenabstand erkennen ließ.

Am reinen Eutektikum wurde ein um 25% kleinerer Abstand gemessen, als nach der Extrapolation der CHADWICKschen Werte zu erwarten war. Dieser Befund bestätigte sich auch bei größeren Erstarrungsgeschwindigkeiten. Die in der waagerechten Versuchsanordnung von CHADWICK unvermeidliche Konvektion täuscht möglicherweise einen höheren Diffusionskoeffizienten vor und führt so zu breiteren Lamellen.

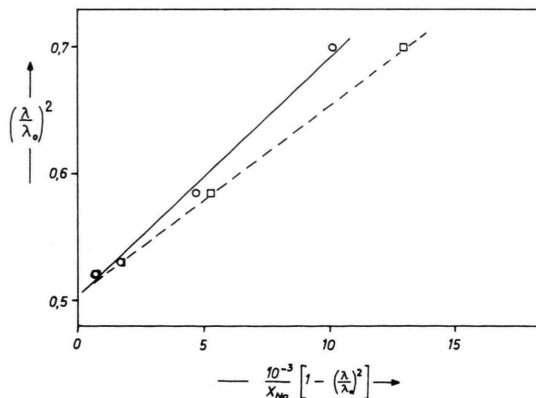


Abb. 2. Prüfung der Gl. (5).

In Abb. 2 ist $(\lambda/\lambda_0)^2$ über $(1 - (\lambda/\lambda_0)^2)/x_{\text{Na}}$ aufgetragen. Der nach Gl. (5) zu erwartende gerade Verlauf ist näherungsweise bestätigt. Aus der Steigung der Geraden berechnet sich die Adsorptionsenergie Q zu 10 kcal/Grammatom. Berücksichtigt man, daß infolge der Adsorption der Atombruch x_i des Natriums im Gitter kleiner als der analytisch bestimmte Wert x_{Na} ist, dann ergibt sich eine bessere Übereinstimmung der Meßwerte mit einer Geraden. Die gestrichelte Linie faßt die unter Annahme einer Sättigungskonzentration von $9 \cdot 10^{-11}$ Grammatom/cm² in der Grenzfläche korrigierten Werte zusammen.