



Abb. 2. Glow-Kurve von Silber nach Röntgen-Bestrahlung.  
Vergleich von Rechnung und Messung.

den Emissionsverlauf bestimmt. So wird die Form der Glow-Kurve, deren Maximum bei 126 °C liegt, außer durch eine Aktivierungsenergie von 0,87 eV durch min-

destens ein weiteres Niveau höherer Energie mitbestimmt, wie Abb. 2 zeigt. Abklingmessungen an bearbeitetem Aluminium bestätigten das frühere Ergebnis<sup>3</sup>, daß weitere Niveaus unterhalb von 0,80 eV liegen.

Der Befund, daß die Glow-Maxima verschiedener Metalle bei der gleichen Temperatur liegen, läßt auf eine allen untersuchten Metallen gemeinsame Oberflächenschicht (vermutlich eine Adsorptionsschicht) als Quelle der Exoelektronen schließen.

In weiteren Versuchen wurde erstmals an bearbeitetem Aluminium der Wirkungsquerschnitt für die Besetzung emissionsfähiger Haftstellen durch Röntgenstrahlung geringer Energie gemessen. Mit einer Quelle bekannter Photondichte (Titan-K $\alpha$ -Linie von 4,52 keV, geliefert von einem Ti-<sup>3</sup>H-Präparat) ergab sich ein Wirkungsquerschnitt von ca. 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>.

Eine ausführliche Darstellung folgt in Kürze.

Herrn Prof. Dr. H. WERNER und Herrn Dr. G. LAMPRECHT, Institut für Numerische und Instrumentelle Mathematik und Rechenzentrum der Universität Münster, danken wir für ihre freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Rechnungen.

## Die Diffusion von Mangan in flüssigem Kupfer

MARTIN G. FROHBERG und JÜRGEN PÖTSCHKE

Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Metallurgie  
der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 24 a, 679—681 [1969]; eingegangen am 10. Februar 1969)

An flüssigen Kupfer-Mangan-Legierungen mit einem mittleren Gehalt von 2,44 [bzw. 5,1] Gew.-Proz. Mangan wurde bei 1110°, 1150° und 1250 °C der chemische Diffusionskoeffizient von Mangan bestimmt. Für die Legierung mit 2,44 Gew.-Proz. läßt sich der Diffusionskoeffizient durch die Gleichung

$$D = 1,62 \cdot 10^{-3} \exp \left\{ - \frac{9550}{R T} \right\} \quad \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$$

beschreiben. Die Legierung mit 5,1 Gew.-Proz. ergab bei 1150 °C einen Wert von  $D = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Der Diffusionskoeffizient erweist sich als schwach konzentrationsabhängig.

### Versuchsanordnung und -durchführung

In einseitig geschlossenen keramischen Röhrchen mit einem Innendurchmesser von ca. 5 mm wurde Leitfähigkeitskupfer (99,99%) auf Temperaturen von 1110°, 1150° und 1250 °C gebracht und bei diesen Temperaturen mit einer Genauigkeit von  $\pm 2$  °C völlig erschütterungsfrei vertikal gehalten. Die Höhe der Kupfersäule in den Röhrchen betrug 30 mm. Auf die Schmelze wurden etwa 20 mm lange Zylinder aus Kupfer-Mangan-Legierungen (4,88 Gew.-Proz. und 10,21 Gew.-Proz.) gegeben, deren Durchmesser so bemessen war, daß sie vom Röhrchen abgebremst langsam auf die Schmelze fielen, wo sie in wenigen Sekunden aufschmolzen. Nach jeweils 15, 20, 30, 40, 60 und 90 min wurde das elektrische Beheizungsaggregat entfernt, so daß die Schmelzen in höchstens einer Minute erstarr-

ten. Eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zeit wurde nicht festgestellt, so daß eine Konvektion ausgeschlossen werden konnte.

Die längs halbierten eingebetteten Proben wurden geschliffen und poliert. Lichtoptisch erwies sich das Gefüge als homogen. Zur Markierung wurden auf den Proben im Abstand von 1 mm Mikrohärte-Eindrücke gemacht. Die Bestimmung des Konzentrationsverlaufs in Abhängigkeit vom Diffusionsweg  $x$  cm erfolgte mittels einer Elektronenstrahl-Mikrosonde („Geoscan“, Cambridge Inst. Ltd.).

### Versuchsauswertung

Unter der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient von Mangan für  $T = \text{const}$  im vorgegebenen Konzentrationsbereich als konstant angesehen werden kann, ergibt sich als Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für die vorliegende Versuchsanordnung das Gaußsche Integral mit dem Argument

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

Somit sollten alle für eine Zeit  $t$  sec ermittelten Werte

$$c_x/c_0 = 1/2[1 - \text{erf}(\xi)],$$

um eine Ausgleichsgerade streuen, wenn man sie in einem Wahrscheinlichkeitsnetz gegen die Diffusionslänge  $x$  cm aufträgt.  $c_0$  entspricht der Ausgangs-(Legierungs-)Konzentration an Mangan,  $c_x$  der Konzentration an entsprechender Diffusionslänge  $x$ . Die Steigung

$$m = \frac{\xi_1 - \xi_2}{x_1 - x_2} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \left[ \frac{1}{\text{cm}} \right]$$

der Ausgleichsgeraden im Wahrscheinlichkeitsnetz liefert unmittelbar den Diffusionskoeffizienten.



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.

| diffun-<br>dierendes<br>Element | Konzentration<br>[Gew.-Proz.]    | Temperatur<br>[°C]                               | $D_0$<br>[cm <sup>2</sup> /sec]   | $Q_D$<br>[kcal/Mol]            | $D \cdot 10^5$<br>[cm <sup>2</sup> /sec]<br>bei<br>1150 °C | Bestimmungsmethode   | Lit.                           | $\dot{g}$<br>Verdampfungsenthalpie t <sub>3</sub><br>[kcal/Mol] | Schmelz-<br>temperatur t <sub>3</sub><br>[°C] |
|---------------------------------|----------------------------------|--|---|--------------------------------|--|--|--------------------------------|---|---|
|                                 |                                  |  |   |                                |  |  |                                |   |   |
| Co                              | rein                             | 1100–1400  | $2,4 \cdot 10^{-4}$   | 8,98                           | 1,00   | rotierender Zylinder <sup>1)</sup>                             | <sup>2</sup>                   | 94,4  | 1495  |
| Cr                              | rein                             | 1100–1400  | $5,6 \cdot 10^{-5}$   | 7,98                           | 0,33   | rotierender Zylinder   | <sup>2</sup>                   | 81,7  | 1900  |
| Cu                              | rein                             | 1140–1260  | $1,46 \cdot 10^{-3}$  | 9,71                           | 4,71   | Kapillar-Reservoir   | <sup>3</sup>                   | 73,3  | 1083  |
| Fe                              | rein                             | 1100–1400  | $5,7 \cdot 10^{-3}$   | 11,95                          | 9,35   | rotierender Zylinder   | <sup>2</sup>                   | 81,3  | 1536  |
| Mn                              | 2,44<br>5,1                      | 1110–1250<br>1150                                | $1,62 \cdot 10^{-3}$  | 9,55                           | 5,53<br>6,19   | wie beschrieben  | <sup>4</sup>                   | 52,7  | 1244  |
| Ni                              | rein                             | 1100–1400  | $4,7 \cdot 10^{-3}$   | 9,99                           | 13,73  | rotierender Zylinder   | <sup>2</sup>                   |   |   |
|                                 | 0,025                            | 1150–1400  | $5,90 \cdot 10^{-3}$  | 12,96                          | 5,91   | Kapillar-Reservoir<br>(1,5 mm $\varnothing$ )                  | <sup>5</sup>                   | 89,6  | 1455  |
|                                 | 0,25                             |  | $2,31 \cdot 10^{-3}$  | 7,69                           | 15,22  |  |                                |   |   |
|                                 | 2,5                              |  | $7,90 \cdot 10^{-3}$  | 9,90                           | 53,99  |  |                                |   |   |
|                                 | 3,25                             |  | $58,10 \cdot 10^{-3}$   | 12,56                          | 68,38  |  |                                |   |   |
| O                               | 0,3<br>gesättigt                 | 1100–1400<br>1180–1520<br>1100–1250<br>1100–1350 | $2,61 \cdot 10^{-2}$<br>$1,55 \cdot 10^{-4}$<br>$1,22 \cdot 10^{-2}$<br>$2,63 \cdot 10^{-3}$  | 16,70<br>8,36<br>14,40<br>9,37 | 7,16<br>0,81<br>7,49<br>9,57                               | Kapillar-Reservoir<br>rotierend. Graphitzylinder <sup>1)</sup> | <sup>6</sup><br><sup>7</sup>   | 1,63  | –219  |
|                                 |                                  |  |   |                                |  | elektrochemische Messung                                       | <sup>8</sup>                   |   |   |
|                                 |                                  |  |   |                                |  | elektrochemische Messung                                       | <sup>9</sup>                   |   |   |
| S                               | 0,2–0,8<br>0,65                  | 1100–1300<br>1130–1400                           | $2,0 \cdot 10^{-2}$<br>$3,44 \cdot 10^{-3}$   | 14,50<br>6,89                  | 11,85<br>30,08   | Kapillar-Reservoir<br>Kapillar-Reservoir                       | <sup>10</sup><br><sup>11</sup> | 19,8  | 119   |
| Se                              | 0,5–3,0                          | 1100–1300  | $4,0 \cdot 10^{-3}$   | 11,90                          | 5,94   | Kapillar-Reservoir   | <sup>10</sup>                  | 21,5  | 220   |
| Si                              | rein                             | 1100–1400  | $4,0 \cdot 10^{-5}$   | 4,57                           | 0,795  | rotierender Zylinder   | <sup>2</sup>                   | 91,6  | 1410  |
| Sn                              | 0,118<br>0,335<br>1,101<br>3,701 | 1100–1400  | $3,11 \cdot 10^{-4}$<br>$3,70 \cdot 10^{-4}$<br>$21,4 \cdot 10^{-4}$<br>$158,0 \cdot 10^{-4}$ | 4,92<br>5,63<br>9,64<br>8,88   | 5,46<br>5,05<br>7,07<br>68,34                              | Kapillar-Reservoir   | <sup>12</sup>                  | 70,8  | 232   |
| Te                              | 0,5–5,0                          | 1100–1300  | $3,4 \cdot 10^{-3}$   | 12,8                           | 3,67   | Kapillar-Reservoir   | <sup>10</sup>                  | 25,0  | 450   |
| Ti                              | rein                             | 1100–1400  | $1,7 \cdot 10^{-2}$   | 16,48                          | 5,00   | rotierender Zylinder   | <sup>2</sup>                   | 101,7   | 1667  |

Tab. 1. Überblick über die bekannten Diffusionskoeffizienten einiger Elemente in flüssigem Kupfer  
 $D = D_0 \exp(-Q_D/R T)$  [cm<sup>2</sup>/sec].

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten haben wir in der Form einer Arrhenius-Funktion

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_D}{R T}$$

angegeben.

#### Versuchsergebnisse

Die Auswertung der Proben für die Mangan-Anfangskonzentration von 4,88 Gew.-Proz. lieferte folgende

Werte:

$$Q_D = 9,55 \pm 2 \quad [\text{kcal/Mol}]$$

und

$$D_0 = (1,62 \pm 1) \cdot 10^{-3} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$$

Damit lautet die Temperaturfunktion

$$D = 1,62 \cdot 10^{-3} \cdot \exp \left( - \frac{9550}{R T} \right) \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right].$$

<sup>1</sup> V. G. LEVICH, „Fizikokhimicheskaya Gidrodinamika“ Fizmatizdat, Moscow 1959.

<sup>2</sup> P. M. SHURGIN u. V. D. SHANTARIN, Russ. J. Phys. Chem. **42** (2), 242 [1968].

<sup>3</sup> J. HENDERSON u. L. YANG, Trans. AIME **221**, 72 [1961].

<sup>4</sup> Diese Arbeit.

<sup>5</sup> J. GERLACH u. B. LEIDEL, Z. Naturforsch. **22a**, 58 [1967].

<sup>6</sup> H. G. KLEIST, Dissertation, Technische Universität Berlin 1962.

<sup>7</sup> P. M. SHURGIN u. V. J. KRYUK, Izv. Akad. Nauk SSR Met. Gorn. Delo **1963** (H. 3), 94 (53 engl. A.).

<sup>8</sup> H. RICKERT u. A. A. EL MILIGY, Z. Metallkunde **8**, 635 [1968].

<sup>9</sup> G. SCHWARZLOSE, Dissertation, Technische Universität Berlin 1969; demnächst.

<sup>10</sup> T. EJIMA, N. INAGAKI u. M. KAMEDA, Trans. Japan Inst. Met. **7** (2), 133 [1966].

<sup>11</sup> J. GERLACH, H. G. KLEIST u. K. MAGER, Z. Naturforsch. **19a**, 1486 [1964].

<sup>12</sup> J. GERLACH u. W. SCHWARTZ-DOMKE, Z. Naturforsch., demnächst.

<sup>13</sup> O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS u. C. B. ALCOCK, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London 1967.

Für 1150 °C errechnet sich hieraus ein Wert von

$$D^{1150^\circ} = (5,53 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{sec}].$$

Für die Kupferlegierungen mit 10,21 Gew.-Proz. Mangan wurden nur bei 1150 °C Versuche durchgeführt. Ihre Auswertung liefert einen Wert von

$$D^{1150^\circ} = (6,19 \pm 1) \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{sec}].$$

Obgleich die Streuung bei dem erhöhten Mangangehalt größer wird, ist eine leichte Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu bemerken.

Versuche mit Legierungen, die zusätzlich 0,05 Gew.-Proz. Sauerstoff und 0,1 Gew.-Proz. Schwefel enthielten, hatten keine merkliche Veränderung des Diffusionskoeffizienten zur Folge.

Zusammenfassend wurden in Tab. 1 die von uns gemessenen Werte mit denen anderer Zusatzelemente<sup>1-12</sup> in flüssigem Kupfer verglichen. Eine Besonderheit der Mangandiffusion konnte nicht festgestellt werden. Eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der chemischen Diffusion von der Verdampfungswärme<sup>2</sup> ist weder aus theoretischen Überlegungen zu fordern noch kann sie an Hand der Daten bestätigt werden.

Dem Direktor des Instituts für Glas, Keramik und Bindemittel der Technischen Universität Berlin, Herrn Professor Dr. rer. nat. H. SCHOLZE, sei für die Bereitstellung der Mikrosonde sowie Herrn Oberingenieur Dr. U. HILDEBRAND für seine freundliche Hilfe bei den Messungen an diesem Gerät gedankt. — Besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Quasi-Darkén-sche Beziehungen

A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. **24 a**, 681—682 [1969]; eingegangen am 24. März 1969)

Quasi-Darkén Relations. In binary mixtures with the self-friction coefficients  $r_{11}$  and  $r_{22}$  and the inter-friction coefficient  $r_{12}$ , interpolations of the type  $2 f(r_{12}) = f(r_{11}) + f(r_{22})$  correspond to Quasi-Darkén relations. If  $f = \ln$ , the Darkén relation is obtained.

In isotherm-isobaren Gemischen aus  $N$  Komponenten  $i, k$  bestehen zwischen den Gradienten der elektrochemischen Potentiale und den Relativgeschwindigkeiten  $v_i - v_k$  in linearer Näherung die Beziehungen<sup>1</sup>

$$-\text{grad}(\mu_i \pm F z_i \varphi) = \sum_k^N r_{ik} x_k (v_i - v_k), \quad (1)$$

wobei die Reibungskoeffizienten den Onsagerschen Beziehungen

$$r_{ik} = r_{ki} \quad (2)$$

genügen. Die

$$\mu_i = R T \ln a_i + \text{const}$$

bedeuten chemische Potentiale, die  $z_i$  Wertigkeiten und die  $x_i$  Molenbrüche.  $F$  ist die Faradaysche Konstante und  $\varphi$  das elektrische Potential. Betrachtet man binäre Gemische, wobei jede der beiden Komponenten 1 und 2 aus Teilkomponenten bestehe, die nur durch ihre Markierung unterschieden sind und deren gegenseitige Reibungskoeffizienten mit  $r_{11}$  bzw.  $r_{22}$  bezeichnet werden, so gilt für die Selbstdiffusionskoeffizienten<sup>1</sup>

$$D_1 = \frac{R T}{x_1 r_{11} + x_2 r_{12}}, \quad D_2 = \frac{R T}{x_2 r_{22} + x_1 r_{12}}, \quad (3)$$

und für den volumenbezogenen Interdiffusionskoeffizienten<sup>2</sup>

$$D = \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \frac{R T}{r_{12}}. \quad (4)$$

Es sei hier angemerkt, daß  $D$  auch dann wohldefiniert ist, wenn die partiellen Molvolumina  $V_{1,2}$  von den Molkonzentrationen  $c_{1,2}$  abhängen, weil aus dem ersten Fickschen Gesetz,

$$\begin{aligned} c_1(v_1 - v_V) &= -D^{(1)} \text{grad } c_1 \\ c_2(v_2 - v_V) &= -D^{(2)} \text{grad } c_2, \end{aligned} \quad (5)$$

wegen der definitionsgemäß gültigen Beziehungen

$$V_1 c_1 + V_2 c_2 = 1, \quad (6)$$

$$V_1 c_1 v_1 + V_2 c_2 v_2 = v_V \quad (7)$$

und der thermodynamischen Beziehung

$$c_1 \text{grad } V_1 + c_2 \text{grad } V_2 = 0 \quad (8)$$

$$D^{(1)} = D^{(2)} = D \quad (9)$$

folgt. In stöchiometrischen Gemischen ist das Mischungsverhältnis der Komponenten 1 und 2 durch die Elektroneutralitätsbedingung

$$x_1 = z_2 / (z_1 + z_2), \quad x_2 = z_1 / (z_1 + z_2) \quad (10)$$

festgelegt. Man erhält für die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  von Gemischen aus Kationen 1 und Anionen 2

$$\Lambda = (z_1 + z_2) F^2 / r_{12}. \quad (11)$$

Aus (3) und (4) folgt  $D_1 \rightarrow D$  für  $x_1 \rightarrow 0$  und  $D_2 \rightarrow D$  für  $x_2 \rightarrow 0$ .

Es ist naheliegend, den Interdiffusionskoeffizienten bzw. die Äquivalentleitfähigkeit durch eine lineare Mittelbildung aus den Selbstdiffusionskoeffizienten zu approximieren:

$$D = \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} (x_2 D_1 + x_1 D_2) \quad (12)$$

$$\Lambda = \frac{F^2}{R T} (z_1 D_1 + z_2 D_2). \quad (13)$$

Gl. (12) ist als DARKÉNsche<sup>3</sup> oder HARTLEY-CRANK-sche<sup>4</sup> Beziehung bekannt, und Gl. (13) als Nernst-Ein-

<sup>1</sup> A. KLEMM, Z. Naturforsch. **8 a**, 397 [1953]; **17 a**, 805 [1962].

<sup>2</sup> R. W. LAITY, J. Phys. Chem. **63**, 80 [1959].

<sup>3</sup> L. S. DARKÉN, Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng. **175**, 184 [1948].

<sup>4</sup> G. S. HARTLEY u. J. CRANK, Trans. Faraday Soc. **45**, 801 [1949].