

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.

## Quasi-Darkénsche 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  $2f(r_{12}) = f(r_{11}) + f(r_{22})$  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

$$\mu_i = RT \ln a_i + \text{const}$$

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>

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

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

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

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.

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:

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

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

Gl. (12) ist als DARKÉNSche<sup>3</sup> oder HARTLEY-CRANKSche<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].



steinsche Beziehung, obwohl sie nach Nernst-Einstein nur für unendlich verdünnte starke Elektrolyte exakt gilt, nicht aber für binäre Ionengemische. Die Gln. (12) und (13) sind mit der Behauptung äquivalent, daß der Interreibungskoeffizient  $r_{12}$  das geometrische Mittel aus den Selbstreibungskoeffizienten  $r_{11}$  und  $r_{22}$  sei<sup>5, 6</sup>:

$$r_{12} = + (r_{11} r_{22})^{\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

Mit demselben Recht, mit dem in (12) und (13) zur Gewinnung des Interdiffusionskoeffizienten eine lineare Mittelbildung aus den Selbstdiffusionskoeffizienten vorgenommen wurde, kann man auch den Interreibungskoeffizienten als arithmetisches Mittel aus den Selbstreibungskoeffizienten ansetzen:

$$r_{12} = \frac{1}{2} (r_{11} + r_{22}). \quad (15)$$

Geht man mit dem Ansatz (15) in die Gln. (3), (4) und (11) ein, so ergeben sich die Beziehungen

$$D = \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} (x_2 D_1^{-1} + x_1 D_2^{-1})^{-1}, \quad (16)$$

$$A = \frac{F^2}{R T} (z_1 D_1^{-1} + z_2 D_2^{-1})^{-1}. \quad (17)$$

Setzt man den Interreibungskoeffizienten als reduziertes Mittel aus den Selbstreibungskoeffizienten an,

$$r_{12} = 2 r_{11} r_{22} / (r_{11} + r_{22}), \quad (18)$$

dann erhält man

$$D = \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \frac{1}{4} [3 D^* + (9 D^{*2} - 8 D_1 D_2)^{\frac{1}{2}}], \quad (19)$$

$$A = \frac{(z_1 + z_2) F^2}{R T} \frac{1}{4} [3 D^* + (9 D^{*2} - 8 D_1 D_2)^{\frac{1}{2}}], \quad (20)$$

wo 
$$D^* = \frac{1}{3} [(1 + x_2) D_1 + (1 + x_1) D_2]. \quad (21)$$

Die DARKÉNSche Beziehung (12) und die Quasi-DARKÉNSchen Beziehungen (16) und (19) sind in den Grenzfällen  $x_1 \rightarrow 0$  und  $x_2 \rightarrow 0$ , wo sie exakt gelten, identisch. Wenn sich die Komponenten 1 und 2, und damit die Reibungskoeffizienten  $r_{11}$  und  $r_{22}$ , weitgehend ähneln, dann sind die Ansätze (14), (15) und (18) äquivalent, denn in linearer Näherung ist

$$+ (r_{11} r_{22})^{\frac{1}{2}} = 2 r_{11} r_{22} / (r_{11} + r_{22}) = \frac{1}{2} (r_{11} + r_{22}).$$

Abb. 1 zeigt ein Beispiel, bei dem die durch die verschiedenen Ansätze bewirkten Unterschiede in  $D_2$  größer sind als übliche mittlere Fehler von Diffusionsmessungen.

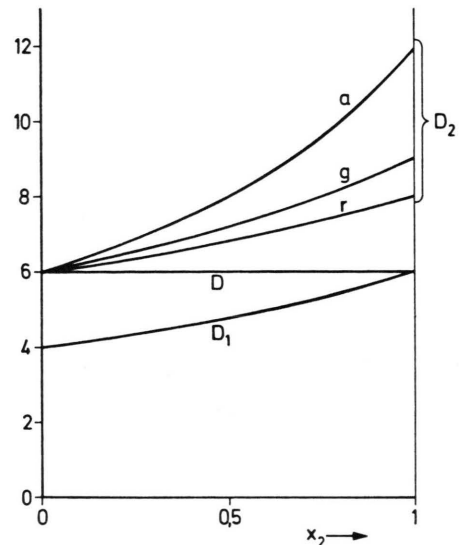


Abb. 1.  $D_2$ , berechnet unter Zugrundelegung von Gl. (15) (a), (14) (g) bzw. (18) (r), wenn die Größen  $r_{12}$  und  $a_1/x_1$  konzentrationsunabhängig sind und  $D_1$  durch  $D_1 = 12/(3 - x_2)$  vorgegeben ist.

Wenn, wie in Abb. 1, die Reibungskoeffizienten und  $a_1/x_1$  konzentrationsunabhängig sind, dann sind die Ansätze (14), (15) und (18) mit den Ansätzen  $D = + (D_{11} D_{22})^{1/2}$ ,  $D = 2 D_{11} D_{22} / (D_{11} + D_{22})$  und  $D = \frac{1}{2} (D_{11} + D_{22})$  gleichwertig, wobei  $D_{11}$  und  $D_{22}$  die Selbstdiffusionskoeffizienten in den reinen Komponenten sind.

Es liegen Untersuchungen darüber vor, wie der Ansatz (14) zu molekular-kinetischen Theorien der Festkörper<sup>7</sup> und Flüssigkeiten<sup>8</sup> paßt. Für gasförmige Isotopengemische ist in erster Näherung der Chapman-Enskog'schen Theorie

$$r_{12} = [\frac{1}{2} (r_{11}^{-2} + r_{12}^{-2})]^{-1/2} \quad (22)$$

mit konzentrationsunabhängigen Reibungskoeffizienten.

<sup>5</sup> W. FISCHER, K. HEINZINGER, W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **17 a**, 799 [1962].

<sup>6</sup> H. J. V. TYRRELL J. Chem. Soc. **1963**, S. 1599.

<sup>7</sup> R. E. HOWARD u. A. B. LIDIARD, Reports on Progress in Physics **27**, 161 [1964]. — Y. ADDA u. J. PHILIBERT, La Diffusion dans les Solides, Tome I, Saclay-Paris 1966.

<sup>8</sup> T. LOFLIN u. E. McLAUGHLIN, J. Phys. Chem. **73**, 186 [1969].