

Die Diffusion in Kristallen.

Von

W. Seith.

(Mit 2 Abbildungen.)

Geschichtliches.

Mit dem Begriff des festen Aggregatzustandes verbindet sich leicht die Vorstellung, daß die Atome die den Stoff aufbauen, starr angeordnet sind und keine Beweglichkeit innerhalb des Stoffes besitzen. In der Metallurgie sind jedoch schon seit langer Zeit Prozesse bekannt, die sich nur erklären lassen, wenn man annimmt, daß auch in festen Stoffen, wenigstens bei höherer Temperatur eine gewisse Beweglichkeit der Einzelbausteine vorhanden ist. Der wichtigste dieser Prozesse ist die Zementation, das Erhitzen von Eisenstücken, welche in Kohle gepackt sind, wobei Kohlenstoff in die Oberfläche des Eisens eindringt und es in Stahl verwandelt. Die Betrachtung dieses Prozesses ließ schon GAY LUSSAC (1) vermuten, daß der Satz der alten Chemiker „*corpora non agunt nisi fluida*“ nicht so unerschütterlich feststeht, wie man allgemein annahm. Doch erst im Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts erschienen in der Literatur die ersten Arbeiten, die sich direkt mit der Diffusion in festen Substanzen befaßten.

Vor allem hat W. SPRING (2) zahlreiche Beobachtungen über Diffusion und chemische Reaktionen in festen Metallen und Salzen gemacht. Er preßte die Bestandteile der WOOD'schen und der ROSE'schen Legierungen gepulvert zu Pastillen und erhielt Metallstücke, die den Schmelzpunkt der betr. Legierung hatten. Durch den Druck hatten sich zwischen den Metallkörnern Schichten des Eutektikums gebildet, die beim Schmelzen die Reaktion des übrigen Materials ermöglichten. Daß solche Reaktionen nicht auf die sich unmittelbar berührenden Atomschichten beschränkt bleiben, konnte

SPRING später (3) zeigen, indem er Pulver von BaSO_4 und Na_2CO_3 zusammenpreßte und dann erhitzte. Ein beträchtlicher Teil der Substanz reagierte unter Bildung von Na_2SO_4 und BaCO_3 , was nur unter gegenseitiger Diffusion der Materialien möglich war.

A. COLSON (4) stellte beim Erhitzen von Eisen in Ruß auf 250° schon nach 24 Stunden Diffusion fest und beobachtete, daß sowohl aus metallischem Silber wie aus Chlorsilber Silber in Alkalihalogenide diffundiert. Beim Erhitzen von Eisen in Kalk ging Kalzium in das Eisen.

J. VIOLLE (5) wies darauf hin, daß er bereits 1878 festgestellt hatte, daß ein Porzellantiegel, der in einem Graphittiegel erhitzt wurde, bei $1000\text{--}1500^\circ$ Kohle aufnimmt und dadurch hitzebeständiger wird. Auch PÉRNOLET (6) stellte einige Fälle von Diffusion bei technischen Prozessen fest.

Nach diesen Veröffentlichungen brachte man der Diffusion in festen Stoffen lange Zeit kein besonderes Interesse entgegen. 1909 greift MASING im TAMMANN'schen Institut (7) die Versuche SPRING's auf und preßt Pulver von je zwei Metallen zu Pastillen zusammen, die zum Teil noch erhitzt werden. Durch Aufnahme der Erwärmungskurven und Betrachten der Schiffe kommt er zu dem Schlusse, daß auch im festen Zustande Metalle unter Bildung von Mischkristallen und Verbindungen ineinander diffundieren. Das System Bi-Tl zeigt z. B. bei 120° schon nach 5 Stunden und bei Zimmertemperatur nach einem Jahr deutliche Diffusion. 1911 berichten G. BRUMI und D. MENEGHINI (8) über Diffusionsversuche von Kupfer und Gold.

Einen zusammenfassenden Bericht über Diffusionserscheinungen in Metallen von meist technischem Interesse bringt E. RÜST (9) im Jahre 1916. Er läßt Zn in Cu diffundieren, wobei sich scharf begrenzte Zonen von α - und β -Messing bilden, die man an Schliften mikroskopisch beobachten kann. Alle bisher genannten Betrachtungen waren qualitativer Natur und führten nicht zur zahlenmäßigen Bestimmung von Diffusionskonstanten. Es war W. C. ROBERTS AUSTEN (10), der zum ersten Male im Jahre 1896 in seinem klassischen Arbeiten über die Diffusion des Goldes im Blei, Diffusionskonstanten mitteilte. Er erwärmte Bleizylinder, auf deren einem Ende ein Goldblech aufgelötet oder eine Bleigoldlegierung aufgegossen war, zum Teil monatelang auf konstante Temperaturen und analysierte die Zylinder dann schichtenweise. Die gefundene Diffusionskonstante war bei 250° $0,03\text{ cm}^2/\text{Tag}$, ein sehr hoher Wert, wenn man bedenkt, daß die Diffusionskonstante für Zucker in ver-

dünnter wässriger Lösung nur 10mal so groß ist. Nach dieser interessanten Arbeit trat eine große zeitliche Lücke ein, bis das Thema wieder aufgegriffen wurde. Erst 1915 wiederholten C. E. VON ORSTRAND und F. P. DEWEY (11) diese Versuche und bestätigten ROBERTS AUSTEN's Ergebnisse.

Zahlentafel I.

250°	0,03	cm ² d ⁻¹	ROBERTS AUSTEN
200°	0,008		
197°	0,0076		ORSTRAND, DEWEY
165°	0,005		ROBERTS AUSTEN
150°	0,0043		ORSTRAND, DEWEY
100°	0,0002		
100°	0,00002		ROBERTS AUSTEN.

Die Übereinstimmung der Resultate der verschiedenen Forscher ist gut, nur scheint der von ROBERTS AUSTEN für 100° gegebene Wert zu klein zu sein.

Im Jahre 1920 erschien eine Arbeit von J. GROH und G. v. HEVESY (12) über die Selbstdiffusion von Blei in metallischem Blei und von G. v. HEVESY (13) über die Selbstdiffusion der Bleionen im kristallinen Bleichlorid. Es war dies das erstemal, daß es gelang, Selbstdiffusionen zu messen. Dies war möglich unter Verwendung von radioaktiven Indikatoren, die in ihrer Eigenschaft als Isotope des Bleis chemisch mit diesen praktisch identisch sind, sich aber durch ihre Strahlung leicht nachweisen lassen. Die Selbstdiffusion ist, wie wir später noch sehen werden, für die Behandlung des Diffusionsproblems von großer Wichtigkeit. In der Abhandlung über das PbCl₂ wird ferner darauf hingewiesen, daß man bei elektrolytisch leitenden, kristallisierten Körpern die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit aus der Leitfähigkeit ableiten kann, eine Überlegung, die später C. TUBANDT (14) erweiterte und zur Bestimmung von Selbstdiffusionen aus Diffusionen in Mischkristallen auswertete.

1921 erschienen die Untersuchungen über die Diffusion des Goldes im Silber von W. FRÄNKEL und H. HOUBEN (15) und die von I. RUNGE (16) über das Eindringen von Kohle in Eisen. Es kommen in rascher Folge weitere Veröffentlichungen von H. WEISS und P. HENRY (17) über die Diffusion von Gold in Silber, von H. L. WERTENSTEIN und H. DOBROWOLSKA (18) über das Eindringen von Po in Metalle und die Arbeiten von H. BRAUNE (19) und Mitarbeitern, der vor allem die Beweglichkeit der Ag-Ionen in Misch-

kristallen von Ag_2S und Cu_2S untersucht. Diese waren von C. TUBANDT (20, 21) als elektrolytische Kationenleiter erkannt. Diese Eigenschaft tritt bei Diffusionsversuchen daraus zutage, daß die Beweglichkeit der Se-Ionen in Mischkristallen von Cu_2S und Cu_2Se sehr viel kleiner ist als die Beweglichkeit der Ag- oder Cu-Ionen in Mischkristallen von Ag_2S und Cu_2S .

Es sei hier das Aufzählen der Arbeiten in historischer Reihenfolge verlassen. Die in den letzten Jahren erschienenen zahlreichen Arbeiten von C. TUBANDT (14, 20, 21, 46) und Mitarbeitern und G. v. HEVESY und W. SEITH (29, 48) und anderer Autoren sollen im Zusammenhang mit den Meßmethoden und den Ergebnissen besprochen werden.

Methoden zur Bestimmung von Diffusionskonstanten.

Bei der Betrachtung von Diffusionserscheinungen in kristallisierten Stoffen haben wir zu unterscheiden zwischen der Selbstdiffusion der Gitterbausteine eines Kristalls und der Diffusion einer gitterfremden Atomart. In der folgenden Beschreibung der wichtigsten Methoden zur Bestimmung von Diffusionskonstanten ist eine Gliederung nach dieser Richtung nicht vorgenommen, denn mit Methoden zur Messung der Selbstdiffusion lassen sich auch Fremddiffusionen ermitteln, und andererseits besteht von der Fremddiffusion über die Diffusion verwandter Atomarten ein nahezu kontinuierlicher Übergang zur Selbstdiffusion.

Wenn man die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit einer Atom- oder Ionenart in einem Kristallgitter messen wollte, müßte man die Atome einer Gitterschicht besonders kennzeichnen und deren Verteilung im Kristall nach erfolgter Diffusion feststellen. Die Verteilung würde dann dem FICK'schen Diffusionsgesetz entsprechen; und durch Auszählen der „gekennzeichneten“ Atome in einer Gitterebene, die zur ursprünglichen parallel ist, ließe sich die Diffusionskonstante ermitteln.

Durch Integrieren der Diffusionsgleichung

$$1) \quad \frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

über größere Schichtdicken läßt sich die Diffusion beobachten, wenn man nicht von einzelnen Gitterebenen, sondern von endlichen Schichten ausgeht. Die Bedingung der Selbstdiffusionsbestimmung, daß die „gekennzeichneten“ Indikatoratome mit den Atomen der

Grundsubstanz identisch sein müssen, läßt sich nur dann mit größter Annäherung erfüllen, wenn ein radioaktives Isotop der Grundsubstanz bekannt ist, wie das zuerst J. GROH und G. v. HEVESY (12, 13) im Falle des Blei und RaD beschrieben haben. In den allermeisten Fällen muß man sich damit begnügen, einen Indikator zu verwenden, der der Grundsubstanz chemisch ähnlich ist und ungefähr das gleiche Atomvolumen besitzt. Häufig läßt man z. B. Ag- und Cu-Ionen sich austauschen. Man geht dann beispielsweise so vor, daß man drei gleichdicke Schichten der Grundsubstanz (CuJ) und eine Schicht der Indikatorsubstanz (AgJ) aufeinanderpreßt. Nach der Diffusion trennt man die vier Schichten und bestimmt in jeder den Gehalt an Indikatorsubstanz durch Analyse. Aus Tabellen, in denen die Diffusionsgleichung für diese Versuchsanordnung für die Argumente

$\frac{h}{2\sqrt{DZ}}$ ausgewertet ist, lassen sich die Diffusionskonstanten entnehmen

(22). (h bedeutet die Höhe einer Schicht und Z die Zeitdauer der Diffusion.) Ist der Diffusionsversuch ordnungsgemäß verlaufen, sind also keine Übergangswiderstände an den Grenzen der einzelnen Zylinder aufgetreten, so erhalten wir aus den vier Analysendaten vier gleichgroße Werte für die Diffusionskonstante.

C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST (14) machten die Erfahrung, daß gepreßte Zylinder aus Sulfiden und Halogeniden von Silber und Kupfer, die zu Diffusionsversuchen aufeinandergepreßt und erhitzt waren, sich an den ursprünglichen Trennungsflächen trennen lassen. Dies geschieht mit solcher Vollkommenheit, daß sich die Zusammensetzung der Zylinder aus der Gewichts-differenz, die z. B. dadurch entsteht, daß ein Teil des leichteren Kupfers bei der Diffusion durch das schwerere Silber ersetzt wurde, ermitteln läßt. Dieses Verfahren bedeutet nicht nur durch den Wegfall der chemischen Analyse eine große Zeitersparnis, es hat insbesondere den Vorteil, daß die Zylinder nicht zerstört zu werden brauchen, sondern zu weiteren Versuchen benutzt werden können. Die Genauigkeit dieser Methode ist um so größer je größer der Unterschied zwischen den Atomgewichten von Grundsubstanz und Indikator ist, also je mehr man sich von den Bedingungen der Selbstdiffusion entfernt. Den genannten Forschern ist es jedoch gelungen, durch Anbringen einer weiter unten beschriebenen Korrektur Diffusionskonstanten zu erhalten, die der Selbstdiffusion nahekommen.

Diese Meßmethode, die von den Diffusionsmessungen in Flüssigkeiten übernommen ist, kann nur bei verhältnismäßig großen DK¹⁾ verwendet werden, da die Schichten so dick gewählt werden müssen, daß sie sich leicht mechanisch trennen lassen. Bei einer Schichtdicke von 0,2 cm und 10 Tagen Versuchsdauer kann man eine DK von 10^{-4} cm²/d noch bestimmen.

An Stelle aufeinandergestellter Zylinder gebrauchen verschiedene Forscher runde Stäbe der Grundsubstanz (meist Metalle), die konzentrisch von der Substanz, welche eindiffundieren soll, umgeben sind. Bei der rechnerischen Auswertung muß in diesem Falle der radiale Verlauf der Diffusion berücksichtigt werden. So untersuchte W. KÖHLER (23) die Diffusion von Cu in Zn und G. GRUBE (24) und Mitarbeiter die Systeme Cr-Fe, Al-Fe, Cr-Ni, W-Fe und Mo-Fe, deren DK bei 1100° in der Größenordnung 10^{-5} cm²/d liegen. GRUBE gibt eine graphische Methode an, um die DK zu ermitteln. Diffundierte z. B. Chrom in Eisen, so hebt er von diesem nacheinander dünne Schichten ab und bestimmt den Chromgehalt. In einer graphischen Darstellung werden dann die Diffusionsstrecken als Abszissen und die Konzentrationen des diffundierenden Stoffes als Ordinaten eingetragen. An die entstehende Kurve wird dann an der Stelle, wo sie die y-Achse schneidet, die Tangente gelegt, die die x-Achse bei x schneidet. Es ist dann

$$2) \quad D = x^2/\pi Z$$

wenn Z die Versuchsdauer ist. Auf diese Weise sollte man für jede Stelle der Kurve die nämliche Diffusionskonstante erhalten, das ist jedoch bei den von GRUBE beschriebenen Beispielen oft nicht der Fall, worauf wir später zurückkommen werden.

Will man die Diffusion in dünneren Schichten beobachten, die sich durch mechanische Trennung nicht mehr erzielen lassen, so kann man häufig an einem Schliff senkrecht zur Diffusionsrichtung das Eindringen der Stoffe ineinander unter dem Mikroskop feststellen. Von dieser Methode ist zu qualitativen Beobachtungen sehr viel Gebrauch gemacht worden, während es nur selten gelang, aus dem Auftreten bestimmter metallographischer Phasen auf die Konzentration ausmeßbarer Schichten zu schließen und daraus die Diffusionskonstante zu berechnen. Auf solche Weise konnte G. TAMMANN (25) die Diffusion des Kohlenstoffs im Eisen bestimmen. Schliche von Eisen-

¹⁾ DK = Diffusionskonstante.

proben, die von Kohle umgeben auf über 900° erhitzt worden waren, zeigten drei deutlich unterscheidbare Zonen. Die äußerste Zone war übereutektisch. In ihr lagen in einer Grundmasse von Perlit senkrecht zur Oberfläche Zementitnadeln, deren Länge die Dicke dieser Schicht bestimmten. Die zweite Zone enthielt im äußeren Teil Eisenkarbid, im inneren Ferrit im Perlit eingelagert. Die Konzentration des Kohlenstoffs nahm innerhalb der Zone ab, betrug aber im Mittel $0,9\%$, d. i. die Konzentration des Kohlenstoffs im Perlit. Die dritte untereutektische Zone enthielt primär ausgeschiedenen Ferrit, der von Perlit durchsetzt war. Die Grenze dieser Zone gegen das Ferritfeld war keine scharfe, sondern verlief im Zickzack, was die Ausmessung etwas erschwerte. Die DK des Kohlenstoffs im Eisen wurde bei 930° zu $2,9 \times 10^{-2}$ ¹⁾ gefunden, während alle anderen untersuchten Metalle wie Ni, Co, Mn, Cr, W, Mo, V, Si, Pt den Kohlenstoff nicht eindringen ließen.

Um die Diffusion des Goldes im Silber verfolgen zu können, haben sich W. FRÄNKEL und H. HOUBEN (15) die von TAMMANN beschriebene Erscheinung der Resistenzgrenzen zunutze gemacht. Versucht man nämlich in einem Schliiff eines Mischkristalls das unedlere Metall anzuätzen, so wird dieses bei geeigneter Wahl der Chemikalien nur angegriffen, wenn seine Konzentration einen bestimmten Minimalbetrag überschreitet. In einem geätzten Schliiff eines Probestückes eines Diffusionsversuches ist dann die betreffende Konzentrationsgrenze als Grenzlinie des geätzten Teiles zu erkennen, und ihr Abstand von der Trennungslinie der Materialien läßt sich mit dem Meßmikroskop bestimmen. FRÄNKEL und HOUBEN bestimmten die DK von Au in Ag zu $3,3 \times 10^{-5}$ bei 350° . H. WEISS und P. HENRY (17) konnten diesen Wert nach der gleichen Methode bestätigen, und durch Variieren der Temperatur die Versuche erweitern.

Neuerdings ist es W. JOST (26) gelungen, die Methode von W. FRÄNKEL und H. HOUBEN (15) so zu vervollkommen, daß er Diffusionen von Gold in Silber bis zur Größe von 10^{-12} cm²/d messen konnte. Er überzog eine 0,3 mm dicke Goldfolie elektrolytisch mit einer 10^{-3} bis 10^{-6} cm dicken Silberschicht und beobachtete die Zeit, deren es bei einer bestimmten Temperatur bedurfte, daß so viel Gold (6 Atom%) in das Silber eindiffundiert war, daß die Oberfläche durch Schwefelammon angegriffen wurde. Obwohl die Zeitbestimmung

1) Alle DK sind in cm²Tag⁻¹ angegeben.

nicht sehr exakt ist, lassen sich auf diese Weise Resultate erzielen, die über ein großes Temperaturintervall reichen und sich gut an die von BRAUNE anschließen.

Eine Methode zur Bestimmung der Diffusion leichtflüchtiger Metalle in schwerer flüchtigen beschreibt J. ST. DUNN (27). Aus einem Messingstück läßt er Zn ins Vakuum verdampfen. Dieser Vorgang ist mathematisch gleich zu behandeln wie die Abkühlung eines festen Körpers; es gilt:

$$3) \quad \frac{c}{c_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{DZ}}} e^{-u^2} du$$

Das Messingstück, dessen Zn-Gehalt bekannt ist, wird vor und nach der Diffusion gewogen und die DK graphisch ermittelt. DUNN konnte auf diese Weise noch DK von der Größe $4,38 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{d}$ an Messing mit 9,58 % Zn bei 641° bestimmen.

Zur Bestimmung von sehr kleinen Selbstdiffusionskonstanten muß man wieder zu radioaktiven Indikatoren greifen, die glücklicherweise zwei überaus wichtige Eigenschaften besitzen. Erstens die Stellung als Isotope inaktiver Elemente und zweitens ihre Eigenschaft, Strahlen auszusenden, die in festen Körpern eine geringe Reichweite aufweisen. M. L. WERTENSTEIN und H. DOBROWOLSKA (18) aktivierten Metallfolien auf einer Seite, indem sie elektrolytisch Po abschieden oder RaB aus Emanation niederschlugen. Die Dicke der Folien war dabei so gewählt, daß die α -Teilchen auf der inaktiven Seite der Folie eben nicht mehr austreten konnten. Das Fortschreiten der Diffusion wurde dann auf der inaktiven Seite durch Zählen der Szintillationen verfolgt. Eine ähnliche Methode wurde auch von G. v. HEVESY und A. OBRUTSCHEWA (28) zur Untersuchung der Selbstdiffusion von Pb verwendet. Da es sehr schwer ist eine Folie nur einseitig zu aktivieren, ging v. HEVESY so vor, daß er zwei Folien im Vakuum aufeinander preßte, wovon eine aus inaktivem, die andere aus mit ThB indiziertem Blei bestand. Bei manchen Versuchen wurden auch Bleiflächen aktiviert und die Abnahme der Szintillationen auf der aktiven Seite beobachtet, die dann eintritt, wenn ThB-Atome weiter als die Reichweite der α -Teilchen der Folgeprodukte ThC und ThC' eindiffundieren.

Eine weitere Methode von G. v. HEVESY und W. SEITH (29) ist die folgende: Man bringt auf die Oberfläche einer Pastille eines Bleisalzes, z. B. des PbJ_2 durch Kondensation aus dem Dampf-

zustand, ThBCl_2 . Diese Schicht kann als unendlich dünn angesehen werden. Vor und nach erfolgter Diffusion werden durch eine Blende, die senkrecht aus der Pastillenoberfläche austretenden α -Strahlen des Folgeproduktes ThC' durch ihre Ionisationswirkung in einem Elektroskop gemessen. Sind ThB -Atome ins Innere der Substanz diffundiert, so verbrauchen die dortherkommenden α -Teilchen einen Teil ihrer Energie bereits innerhalb der Pastille auf dem Wege bis zur Oberfläche, ihre Ionisationswirkung im Elektroskop wird dementsprechend geringer. Sie wird gleich Null, wenn das Atom weiter als die Reichweite eingedrungen ist. Die Abnahme der Aktivität durch Diffusion, bei deren Bestimmung natürlich die Abnahme durch den radioaktiven Zerfall berücksichtigt werden muß, die Versuchsdauer und die Reichweite der α -Teilchen in dem Bleisalz geben dann alle zur Berechnung der DK notwendigen Daten. Diese Anordnung gestattet es, Diffusionskonstanten bis etwa $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{d}$ zu bestimmen.

Will man noch kleinere DK, wie sie beim Blei, Bleioxyd (29), und bei den Bleihalogeniden (29) auftreten, messen, muß man Strahlen von noch geringerer Reichweite heranziehen. Solche sind die α -Rückstoßstrahlen. Zerfällt ein radioaktives Atom und schleudert dabei ein α -Teilchen ab, so erleidet das Restatom einen Rückstoß, wie ein Geschütz beim Abfeuern eines Geschosses. Die Reichweite solcher R-Strahlen beim Zerfall des ThC beträgt in Luft 0,014 cm, in PbCl_2 $7,5 \times 10^{-6}$ und in Pb $4,7 \times 10^{-6}$ cm.

Dies versetzt uns in die Lage, noch Diffusionskonstanten von der recht geringen Größenordnung $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{d}$ zu bestimmen. Die Ausführung solcher Versuche bedarf einiger Vorsichtsmaßregeln. Die Pastillen werden aus sorgfältig gereinigtem Material unter reinem, trockenem Stickstoff mit der hydraulischen Presse gepreßt. Der eigentliche Diffusionsapparat Fig. 1 besteht aus zwei übereinanderliegenden Räumen, A und B, die durch einen Hahn mit weiter Bohrung I miteinander verbunden sind, und die einzeln evacuiert oder mit Stickstoff gefüllt werden können.

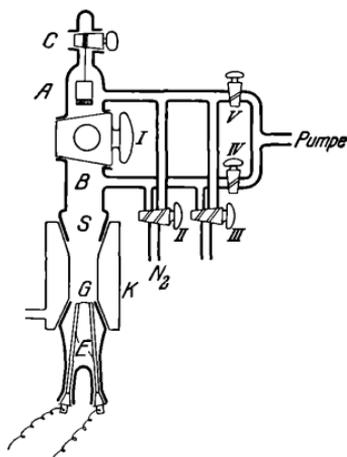


Fig. 1.

An den unteren Raum können durch Normalschliffe die Apparate zum Aufdampfen der aktiven Substanz, zum Auffangen der zu-

messenden Rückstoßteilchen und der elektrische Ofen angeschlossen werden. Die Pastille hängt an einer Winde, die es erlaubt, sie in die einzelnen Apparate in genau fixierte Stellungen herunterzulassen und sie während des Auswechslens der Apparate in den oberen Raum zu ziehen und dort abzuschließen. Diese Anordnung ist deshalb notwendig, da sich der Diffusionsvorgang in den äußersten Atomschichten abspielt. Der Nachteil der Methode, daß ihre Anwendung auf Pb und Bi-Salze beschränkt ist, wird reichlich durch die Möglichkeit aufgewogen, Selbstdiffusionen und zwar von solch geringer Größe, wie sie bei Metallen und Salzen vorliegen, zu messen.

Die mathematischen Grundlagen der zuletzt besprochenen radioaktiven Methoden, die Herr Prof. FÜRTH, Prag, uns freundlichst vermittelte, seien hier kurz erwähnt (54).

Wir nehmen zunächst an, es würden nur senkrecht aus der Oberfläche austretende Teilchen gezählt, etwa α -Teilchen durch Szintillation. Vor der Diffusion sei die Aktivität 1 und nachher, auf den Zeitpunkt der ersten Messung umgerechnet, A; a sei die Reichweite und Z die Dauer der Diffusion, dann gilt:

$$4) \quad A = \int_0^a \frac{1}{\sqrt{\pi} DZ} e^{-\frac{x^2}{4DZ}} dx$$

oder unter Benutzung der Fehlerfunktion:

$$5) \quad \psi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-u^2} du$$

$$6) \quad A = \psi\left(\frac{a}{2\sqrt{DZ}}\right)$$

woraus sich D ermitteln läßt.

Um diese Betrachtungen auf unseren Fall der Messung der Rückstoßausbeute anwenden zu können, müssen wir berücksichtigen, daß alle R-Teilchen gezählt werden, welche die Oberfläche unter beliebigem Winkel verlassen. Dabei ist zu beachten, daß ein R-Teilchen, das von einer Stelle ausgeht, deren Abstand von der Oberfläche kleiner ist als a, nur dann aus der Oberfläche austreten kann, wenn

$$7) \quad x/a \geq \cos \alpha,$$

wenn x der Abstand des Ausgangspunktes des Teilchens von der Oberfläche und α der Winkel zwischen dem Weg des Teilchens und dem Lot auf der Oberfläche ist. Da alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind, so verhält sich die Zahl der von einem Punkt aus-

gehenden R-Teilchen zur Zahl derer, die aus der Oberfläche austreten, wie die Oberfläche einer Halbkugel vom Radius a zur Oberfläche einer Kugelhaube von der Höhe $(a-x)$.

$$8) \quad \frac{2 \pi a (a - x)}{2 \pi a^2} = 1 - x/a$$

In der Gl. 4 ist also der Integrant mit $(1-x/a)$ zu multiplizieren. Man erhält dann

$$9) \quad A = \int_0^a \frac{1}{\sqrt{\pi DZ}} \left(1 - \frac{x}{a}\right) e^{-\frac{x^2}{4DZ}} dx$$

und integriert.

$$10) \quad A = \psi(\xi) - \frac{1}{\xi \sqrt{\pi}} \left(1 - e^{-\xi^2}\right)$$

$$11) \quad \xi = \frac{a}{2\sqrt{DZ}}$$

Diese Gleichung läßt sich graphisch auswerten.

Bei der S. 9 beschriebenen α -Strahlenmethode von G. v. HEVESY und W. SEITH wurden zur Vereinfachung der Auswertung eine Blende angebracht, so daß nur nahezu senkrecht zur Oberfläche laufende Strahlen in das Elektroskop gelangten. Der Weg in der Blende war so bemessen, daß ihn nur die α -Strahlen des ThC' durchlaufen konnten, während sich die α -Strahlen des ThC mit ihrer bedeutend kürzeren Reichweite in der Blende totliefen. Die Gleichung 4 läßt sich hier jedoch nicht ohne weiteres anwenden, da die Ionisation, die ein α -Teilchen im Elektroskop bewirkt, abhängt vom Weg, den es innerhalb der Pastille zurückgelegt hat. Ist die Verminderung der Ionisation eines Teilchens, das in der zu untersuchenden Substanz den Weg x zurückgelegt hat, bezogen auf die Wirkung eines von der Oberfläche ausgehenden Teilchens, gegeben durch:

$$12) \quad J = \varphi(x)$$

und ist die Bremswirkung der Luftschicht, die das α -Teilchen in der Blende durchquert gleich einer Schicht der Substanz von der Dicke b , so wird

$$13) \quad A = \psi(\xi) - \int_0^{a-b} \frac{1}{\sqrt{\pi DZ}} \varphi(x) e^{-\frac{x^2}{4DZ}} dx$$

$$14) \text{ wenn } \quad \xi = \frac{a-b}{2\sqrt{DZ}}$$

Die Funktion wird graphisch ausgewertet.

WERTENSTEIN und DOBROWOLSKA (18) (siehe Seite 8) haben ihre Versuche nach einer Gleichung berechnet, die mit den hier abgeleiteten in naher Beziehung steht: Wenn nach dem Diffusionsversuch auf der vorher inaktiven Seite der Folie n Szintillationen in der Zeiteinheit beobachtet werden, gegen n_0 die auf der aktiven Seite zum selben Zeitpunkt auftreten würden, wenn keine Diffusion stattgefunden hätte, so gilt die Beziehung:

$$15) \quad n/n_0 = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi\xi}} \int_{\xi}^{\infty} e^{-u^2} du$$

ω ist eine Funktion der Größe des ZnS-Schirmes und der Folie und ihres gegenseitigen Abstandes, in praxi annähernd der Raumwinkel, unter dem der Schirm vom Zentrum der Folie aus erscheint. Für ξ ist zu setzen:

$$16) \quad \xi = \frac{d-a}{2\sqrt{DZ}}$$

wo d die Dicke der Folie ist.

Die bisher besprochenen Methoden beruhen darauf, daß man ermittelte, wieviel von einer gegebenen Menge der diffundierenden Substanz nach einer gewissen Zeit in einer gemessenen Schicht der Grundsubstanz sich befanden. Eine Methode, bei der die Konzentration des diffundierenden Stoffes an der Oberfläche der Grundsubstanz konstant gehalten wird und die Menge bestimmt wird, welche während einer gemessenen Zeit in die Grundsubstanz diffundiert, wird von I. RUNGE (16) für die Diffusion von Kohle in Eisen beschrieben.

Auf einem Draht wird aus Dämpfen organischer Substanzen (z. B. Benzol u. Hexan) Kohle bei 900° abgeschieden und das Eindiffundieren der Kohle aus der Veränderung der Leitfähigkeit bestimmt. Die Ergebnisse hängen von der verwendeten Gasart ab, solange die Abscheidungsgeschwindigkeit nicht so groß ist, daß während der Diffusion in der Oberflächenschicht dauernd die Sättigungskonzentration erhalten bleibt. Die Berechnung gründet sich darauf, daß die Leitfähigkeit nur von der Menge der Kohle im Draht, nicht aber von ihrer Verteilung abhängt. Die Leitfähigkeitsänderung wird bei kleinen Konzentrationen als der Konzentrationsänderung proportional angenommen. $L = L_0 + AU$, wo U die Menge C pro Längeneinheit ist.

Es wird dann folgende Gleichung entwickelt:

$$17) \quad U = r^2 \pi S \left[1 - \frac{\sum_{K=1}^{\infty} e^{-\frac{4u}{r^2} x_K T}}{x_K} \right]$$

Hier ist S die Sättigungskonzentration und x_K die Wurzel einer transzendenten Gleichung. Die Diffusionskonstante wird durch Vergleich von berechneten und gefundenen Kurven, welche die mit der Zeit aufgenommenen Kohlenmengen enthalten, ermittelt.

Allgemeines.

Der kristalline Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelbausteine der Kristalle (Atome oder Ionen) an Orte, die durch Symmetriegesetze bestimmt sind, gebunden sind. Die Gesamtheit dieser Punkte ist das Kristallgitter. Das Atom steht jedoch an den ihm zugewiesenen Platz nicht fest, es führt infolge der Wärmebewegung um ihn Schwingungen aus. Je höher die Temperatur wird, desto größer werden die Amplituden dieser Schwingungen werden, wobei es vorkommen kann, daß das Ion nicht mehr an seinen Platz zurückkehrt, sondern mit einem anderen, gleichartigen seinen Platz tauscht, oder in einen auf dieselbe Weise freigewordenen Platz einrückt. Die Häufigkeit des Platzwechsels hängt in hohem Maße von der Größe, der Wertigkeit, der Elektroaffinität, Polarisierbarkeit, polarisierenden Wirkung, dem Abstände der Gitterbausteine des Kristalls ab. Je größer die von den genannten Eigenschaften abhängende Auflockerung des Kristallgitters ist, desto leichter kann ein Platzwechsel erfolgen. Der Grad der Auflockerung hängt jedoch noch von weiteren Faktoren ab; er vergrößert und verringert sich reversibel mit steigendem und sinkendem Energiegehalt des Kristalls und wird irreversibel erhöht durch Störungen im Aufbau des Kristalls, wie sie Verunreinigungen, mechanische Bearbeitung oder Bestrahlung durch genügend energiereiche Strahlen bewirken können.

Neben der Selbstdiffusion, bei welcher ein Platzwechsel gleichartiger Atome eintritt, beobachtet man in Mischkristallen die Fremddiffusionen, wo Atome verschiedener Art, die sich im Kristallgitter vertreten können, ihre Plätze vertauschen, z. B. die Diffusion von Silber in Gold oder von Silber aus Silberjodid und Kupferjodür. Es sind jedoch auch Diffusionserscheinungen ohne Platzwechsel denkbar, bei denen eine Substanz in eine andere eindiffundiert. So diffundiert der Kohlenstoff in das Eisen (16), ferner wie S. S. DUNN (31) zeigte, der Sauerstoff in Kupfer, Messing, Nickel und Eisen, wo die Oxydationsgeschwindigkeit den Diffusionsgesetzen gehorcht. Die Diffusion von Wasserstoff in Palladium wäre auch in diesem Zusammenhange zu nennen (32).

Um einen Überblick über die Größen der Diffusionskonstanten in verschiedenen Materialien zu gewinnen, sind hier einige Zahlentafeln angeführt:

Zahlentafel II.

Selbstdiffusion.

Pb in PbCl ₂	166°	1,47	$\times 10^{-12}$	Pb in	114°	6,31	10^{-12}	} Rück- stoß
Verf.	183°	6,60	$\times 10^{-12}$	PbJ ₂	137°	4,23	10^{-11}	
	210°	5,79	$\times 10^{-11}$	Verf.	165°	6,35	10^{-10}	} α -Str.
	225°	1,85	$\times 10^{-10}$		255°	3,63	10^{-}	
	249°	9,00	$\times 10^{-10}$		301°	3,42	10^{-}	
	270°	3,16	$\times 10^{-9}$		315°	6,70	10	

Zahlentafel III.

Fremddiffusion verwandter Atomarten.

TUBANDT,				TUBANDT,			
REINHOLD	178°	1,15		REINHOLD	150°	0,017	
JOST	184°	1,20		JOST	170°	0,034	
CuJ in AgJ	226°	1,66		Cu ₂ S in Ag ₂ S	190°	0,28	
	277°	1,76			230°	0,35	
	321°	2,13			330°	0,54	
	375°	2,56			420°	1,42	
	428°	2,95					
	468°	3,27					

JOST	Ag in Au	{	491°	4,4	$\times 10^{-12}$
			624°	9,0	$\times 10^{-10}$
			717°	4,0	$\times 10^{-}$
BRAUNE	{	861°	9,6	$\times 10^{-7}$	
		1040°	2,8	$\times 10^{-3}$	
		1120°	5,5	$\times 10^{-5}$	
		1189°	1,3	$\times 10^{-4}$	

Zahlentafel IV.

Fremddiffusion.

TAMMAN, SCHÖNERT	925°	2,6	$\times 10^{-2}$	GRUBE, SCHNEIDER	1280°	3,2	$\times 10^{-3}$
C in Fe	1000°	16,7	$\times 10^{-2}$	W in Fe	1330°	2,1	$\times 10^{-4}$
					1400°	2,6	$\times 10^{-4}$

Siehe auch Au in Pb von ROBERTS Ausbau Seite 3.

Einfluß der chemischen Natur der Verbindung.

Der Einfluß der chemischen Bindung ist bei Silberverbindungen am ausführlichsten untersucht (30). Die Ergebnisse lassen sich durch eine Reihe von Verbindungen darstellen, die bei Verbindungen mit rein ionogener Bindung beginnt und über solche, in denen der ionogene Charakter der Bindung allmählich immer mehr abnimmt und gleichzeitig die metallische Bindungsart sich ausbildet, über die Legierungen zum reinen Metall führt. Diese Reihe geht vom stark heteropolaren Silbernitrat aus, und geht über das Chlorid, Bromid, Jodid, das nur noch schwach heteropolar ist, zum Sulfid und über das Tellurid, Antimonid zum metallischen Silber. Betrachten wir die Beweglich-

keit des Silberions (oder Atoms) in den Verbindungen bei vergleichbaren Temperaturen, etwa solchen, die jeweils den nämlichen Bruchteil der absoluten Schmelztemperatur ausmachen, so finden wir beim stark heteropolaren AgNO_3 (an Stelle des nicht untersuchten AgF) nur eine ganz geringe Beweglichkeit der Silberionen. Diese nimmt dann in der Reihenfolge des AgCl , AgBr stark zu, um beim αAgJ und Ag_2S ein Maximum zu erreichen; dann fällt sie im Ag_2Te , Ag_3Sb , Ag_4Sn und über die AgAu -Legierung wieder steil ab und erreicht beim metallischen Silber vermutlich einen noch geringeren Wert. In der Zahlentafel V sind die Diffusionskonstanten (DK) bei vergleichbaren Temperaturen ($T/T_s = 0,76$) eingetragen. Bei AgNO_3 , AgCl und AgBr sind die Selbstdiffusionskonstanten angegeben, die aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet sind. Für die folgenden Verbindungen ist dies wegen des Auftretens metallischer Leitung nicht möglich. Es sind deshalb die DK der Silberatome in den entsprechenden Cu^1 -Verbindungen verwendet. Diese sind zwar nicht identisch mit den Selbstdiffusionskonstanten der Ag -Atome, wohl aber vergleichbar, da das Kupfer und das Silber nahezu das gleiche Atomvolumen besitzen.

Zahlentafel V.

AgNO_3	AgCl	AgBr	AgJ	Ag_2S	Ag_2Te	Ag_3Sb	Ag_4Sn	Ag-Au Leg.
$4,4 \times 10$	$1,0 \times 10^{-1}$	$5,3 \times 10$	4,4	3,1	1,0	$1,2 \times 10^{-1}$	2×10^{-4}	$1,6 \times 10^{-5}$

Die Tatsache, daß die DK beim AgJ einen so großen Wert erreicht, läßt sich dadurch erklären, daß das Gitter aus den kleinen, die Aufnahme eines Elektrons anstrebenden, stark polarisierenden Silberionen und den großen, ihr Valenzelektron nur locker bindenden, leicht deformierbaren Jodionen zusammengesetzt ist. Man kann mit G. C. SCHMIDT annehmen, daß sich bei starkem Ausschlagen der Silberionen vorübergehend Komplexe bilden von der Form AgJ_2^- und leicht bewegliche Ag^+ Ionen. Diese Erklärung stützt sich auf die Beobachtung, daß beim Erwärmen von AgJ vorzugsweise Ag -Ionen emittiert werden, was in der erwähnten Weise gedeutet wird. Eine ähnliche Erklärung geben K. FAJANS und A. REIS, welche annehmen, daß ein Jodion, das sich von dem benachbarten Ag -Ion entfernt, infolge seiner großen Deformierbarkeit an den ungestörten Teil des Gitters angelagert wird, während das leichtbewegliche Silberion frei zurückbleibt. Im Falle des AgNO_3 dagegen, wo die Anionen nur schwache Deformierbarkeit aufweisen, ist eine geringe Austauschgeschwindigkeit zu er-

warten. Ebenso ist bei Metallgittern, die nur aus gleichwertigen Atomen bestehen, zu erwarten, daß die Schwingungen nur selten zum Platzwechsel führen. Das Ag_3Sb ist nach MACHATSCHKY (33) schon nicht mehr als stöchiometrische Verbindung anzusehen, sondern als ein Mischkristall, in welchem Ag und Sb gleichwertig sind. Noch stärker tritt dies beim Cu_4Sn hervor, das nach A. WESTGREEN und G. PHRAGMEN (34) als Elementarkörper $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ enthält. Das metallische Silber muß eine noch beträchtlich kleinere Selbstdiffusionskonstante aufweisen, als die zum Vergleich herangezogene Gold-Silber-Legierung. Die Selbstdiffusionskonstante läßt sich beim Silber nicht bestimmen, wohl aber beim Pb, wo die Selbstdiffusionskonstante bei 240° ($T/T_s = 0,76$) zu 7×10^{-7} cm²/d bestimmt wurde.

Die Größe der Diffusionskonstanten in den betrachteten Verbindungen steht in Beziehung zu den Koordinationszahlen; das Maximum der DK fällt mit dem Minimum der Koordinationszahl zusammen. Diese beträgt bei den Halogeniden 6, beim Sulfid 4 und beim metallischen Silber 12. Diese hohe Koordinationszahl läßt die geringe Beweglichkeit der Silberatome verständlich erscheinen.

Wir kommen zu dem Schlusse, daß sowohl die stark heteropolaren Verbindungen wie auch die Metalle sehr kleine DK besitzen, während Verbindungen von stark polarisierenden Kationen mit deformierbaren Anionen große DK aufweisen.

W. JANDER (45) kann an Diffusionsversuchen mit Wolframaten und Molybdaten von Mg, Ca, Sr, Ba und Cd, Ni, Zn, Mn zeigen, daß bei Temperaturen zwischen 800° und 1000° die Erdalkalimetalle sehr langsam diffundieren, während der Säurerest leichter beweglich ist. Bei den entsprechenden Schwermetallverbindungen nehmen beide Bestandteile in annähernd der gleichen Weise an der Diffusion teil.

Thermische Auflockerung.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten leiten S. DUSHMANN und J. LANGMUIR (36) (1922) aus der Ähnlichkeit der Diffusion mit einer chemischen Reaktion erster Ordnung ab. Wenn Kdt die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß ein Atom aus einer Gitterebene in die benachbarte während der Zeit dt übergeht, dann ist

$$D = \delta^2 K,$$

wo δ der Gitterabstand ist. K ist eine der Reaktionskonstanten analoge Größe. Es gilt dann:

$$18) \quad K = \frac{Q}{N h} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Q ist eine für die Reaktion charakteristische Konstante, die Aktivierungswärme. Durch Substitution erhält man:

$$19) \quad D = \frac{Q \cdot \delta^2}{N h} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Es ist demnach möglich, die Aktivierungswärme (Auflockerungswärme) aus der Kenntnis einer einzigen Diffusionskonstante zu berechnen. Die DK für die Diffusion von Thorium in Wolfram ist bei 2300° $9,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Tag}$. Wird dieser Wert eingesetzt, so erhalten die Verfasser für Q 90500 cal, während sie bei Experimenten zwischen 1900° und 2500° 94000 ± 3000 beobachten. In anderen Fällen versagt die Gleichung jedoch. BRAUNE (19) leitet 1924 ebenfalls eine Diffusionsgleichung ab, von der Annahme ausgehend, daß nur solche Atome ihren Platz mit einem anderen tauschen können, bei welchen die Amplitude ihrer Schwingung eine bestimmte Größe (r_0) überschreitet.

Die Anzahl dieser allein für die Diffusion in Betracht kommenden Atome ist gegeben durch

$$20) \quad \frac{dN}{N} = e^{-\frac{E}{kT}},$$

wo E die Energie des schwingenden oder rotierenden Atoms von der Amplitude r_0 ist. Die DK ist dann eine $\frac{dN}{N}$ proportionale Größe.

$$21) \quad D = A \times e^{-\frac{E}{kT}}$$

Unter Einführung der Vorstellung, daß das Schmelzen einer Substanz eintritt, wenn die mittleren Amplituden einen Betrag (r_s) erreicht haben, wobei $r_s = b \cdot r_0$ ist, wird schließlich die Beziehung

$$22) \quad \frac{D_T}{D_{T_s}} = e^{3b^3 \left(1 - \frac{T_s}{T}\right)}$$

aufgefunden, die „reduzierte“ DK als Funktion der reduzierten Temperatur darstellt. Eine andere Formel gibt FRENKEL (37) von der Vorstellung ausgehend, daß ein Atom sich bei der Diffusion erstens aus seiner Gleichgewichtslage im Gitter entfernen muß, um dann im „Zwischengitterraum“ in eine irreguläre Gleichgewichtslage zu gelangen und von dieser wieder weiter zu springen. Er rechnet mit zwei Auflockerungswärmen, einer für die reguläre und einer für die irreguläre Lage. Seine Gleichung lautet:

$$D = \frac{\delta^2}{6 \sqrt{g \tau \tau'}} e^{-\frac{U + U'}{2RT}}$$

δ ist die Gitterkonstante, τ , τ' die Verweilzeiten und U , U' die Auflockerungswärmen.

J. A. M. VAN LIEMPT leitet in einer kürzlich erschienenen Abhandlung die DK aus der charakteristischen Atomfrequenz ν und dem Atomabstand r ab:

$$D = \frac{\pi r^2 \nu}{6} e^{-\frac{3b^2 T_s}{T}}$$

Die Geltungsbereiche all dieser Gleichungen sind beschränkt.

In vielen Fällen gelingt es jedoch, die Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur durch die Gleichung

$$23) \quad D = A \times e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad D = A \times e^{-\frac{B}{T}}$$

darzustellen, wo die Auflockerungswärme Q in g cal pro Mol und B in Kelvingraden anzugeben ist. Da in den meisten vorliegenden Arbeiten die Größe B angegeben ist, soll diese Bezeichnung auch hier beibehalten werden. Die Umrechnung von Kelvingraden in Kalorien geschieht durch Multiplikation mit 1,985 (rund 2) Kalorien. Stellt man die Gleichung 23 graphisch dar, indem man als Abszisse $1/T$ und als Ordinate $\lg D$ aufträgt, so erhält man eine gerade Linie, deren Steigung die Auflockerungswärme wiedergibt.

Einige Beispiele sind in Zahlentafel VI angeführt:

In der Zahlentafel stehen nach den Autoren die diffundierenden Substanzen, der Temperaturbereich der Messung und die Größen A und B .

Die Zahlentafel VI zeigt, daß die Werte der Auflockerungswärme Q für die Verbindungen mit großem Diffusionsvermögen, dem $\alpha\text{Ag}_2\text{J}$ und Ag_2S , klein sind gegen die der Metalle. Auch die Auflockerungswärmen der stark heteropolaren Salze, die aus der Gleichung

$$24) \quad z = A \times e^{-\frac{B}{T}}$$

abgeleitet sind, ergeben große Werte von B , z. B. für AgNO_3 20000, für AgCl 10000, für AgBr 9000. Das heißt, daß die Temperaturabhängigkeit der DK bei stark heteropolaren Salzen und reinem Metallen groß ist, daß bei schwach heteropolaren Salzen jedoch die DK sich mit der Temperatur nur wenig ändert.

Irreversible Gitterstörungen.

Die DK ist ferner abhängig von irreversiblen Gitterstörungen. Ihrem Einfluß ist der größte Spielraum gegeben bei Verbindungen, die am Anfang und am Ende der betrachteten Reihe AgNO_3 —

Zahlentafel VI.

	Temperaturbereich	A	$B = \frac{Q}{R}$
ROBERTS AUSTEN Au → Pb	100— 250° C	$2,9 \times 10^4$	6900
H. BRAUNE, O. KAHN Au → Ag	1040—1189	9,6	13370
W JOST Au → Ag	491— 874	9,6	13370
H. BRAUNE, O. KAHN Ag ₂ S → Cu ₂ S	223— 919	113	2285
H. BRAUNE, O. KAHN Cu ₂ S → Ag ₂ S	202— 713	40,3	1590
H. BRAUNE, O. KAHN Ag ₂ Se → Ag ₂ S	571— 694	59,3	10120
TUBANDT, REINHOLD, JOST CuJ → αAgJ	454— 744	14,09	1128
DUSHMANN, LANGMUIR Th → W	1630—2230	$3,3 \times 10^4$	45250
J. H. DUNN Zn in Cu 9,58 % Zn	641— 884	$2,75 \times 10^3$	21000
Zn in Cu 29,08 % Zn	641— 884	$4,97 \times 10^2$	21040
G. v. HEVESY, W. SEITH Ag ₂ Te → Cu ₂ Te	454— 521	$2,027 \times 10^5$	10430
PbCl ₂ Selbstd. d. Pb	166— 270	$6,76 \times 10^5$	17900
PbJ ₂ (αStr)	255— 315	$9,11 \times 10^5$	15070
PbJ ₂ (RStr)	114— 165	$3,43 \times 10^5$	15000
Pb Metall Selbstd.	105— 320	$5,0 \times 10^7$	16340

AgJ — Ag stehen. Die stark heteropolaren Salze sind sehr empfindlich. Ein Beispiel hierfür ist der Unterschied des elektrolytischen Leitvermögens eines NaNO₃-Einkristalls und einer rasch erstarrten Schmelze, das von G. v. HEVESY (38) bei 240° z. B. zu 2×10^{-7} und $4,7 \times 10^{-5}$ gemessen wurde. Denselben Effekt stellt D. v. SEELEN (39) an NaCl-Kristallen und Schmelzstücken fest. G. TAMMAN und G. VESZI (40) haben diesen Effekt noch an verschiedenen anderen Substanzen untersucht und die Möglichkeit seiner Entstehung ausführlich diskutiert. Es wird bewiesen, daß er nicht auf die Verschiedenheit der Orientierung des Einkristalls gegenüber der der Kristallite zurückgeführt werden kann, da die Leitfähigkeit senkrecht zur Spaltebene in dem dem NaNO₃ ähnlichen Kalkspat nahe dem Mittelwert der Leitfähigkeit ist.

A. SMEKAL (41) untersucht den Einfluß der Güte des Kristallgitters auf strukturempfindliche Eigenschaften, wozu vor allem Leitvermögen und Diffusion gehören, an NaCl-Kristallen. Es bestätigt sich dort, daß Kristalle, die aus Lösungen, also bei niedriger Temperatur entstanden sind, dem idealen Gitterbau näher kommen, als solche, die aus Schmelzen gewonnen sind. Es wird für den Widerstand bei 20° $5 \cdot 10^{-20} \Omega^{-1}$ angegeben, während für aus der Schmelze entstandene $3 \cdot 10^{-17} \Omega^{-1}$ gefunden wird.

In reinen Metallen ist die DK ebenfalls stark von der irreversiblen Auflockerung abhängig; so konnten G. v. HEVESY und A. OBRUTSCHEWA (28) die Selbstdiffusionskonstante des Blei in einer Folie 2° unterhalb des Schmelzpunktes $1,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{d}$ bestimmen, wogegen sie in einem Einkristall nicht mehr meßbar, d. h. kleiner als $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{d}$ war. A. E. VAN ARKEL (42) gibt für die Diffusion des Mo in den sehr ähnlichen W-Einkristallen $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{d}$ und bei Vielkristallen $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{d}$ an. W. GEISS und J. A. M. VAN LIEMPT (43) zeigten, daß ein W-Einkristall mit Mo-Überzug bei 2400° nach 3 St. keine Diffusionserscheinungen zeigt, wohl aber ein gepreßtes Pulvergemisch. Es wird vermutet, daß die Diffusion in diesen Fällen hauptsächlich den Kristallgrenzen entlang geht.

Bei Salzen mit an sich schon sehr lockeren Gittern (AgJ ; Ag_2S) kann dagegen die irreversible Auflockerung nur eine geringe Rolle spielen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist hier weitgehend unabhängig von der Vorbehandlung des Materials, dem Preßdruck unter dem die Pastillen hergestellt werden und der Korngröße.

Wir sehen, daß die Beweglichkeit durch irreversible Auflockerung erhöht werden kann, und es erhebt sich die Frage, ob dies auf Verkleinerung der Auflockerungswärme Q oder auf Vergrößerung der Konstante A zurückzuführen ist. PHIPPS (55) konnte zeigen, daß der Wert von Q bei Alkalihalogeniden von verschiedener Vorbehandlung um nicht mehr als 10 % schwankt. So findet man z. B. bei Leitfähigkeitsmessungen an gepreßten Salzpastillen, daß die A -Konstante vom aufgewendeten Preßdruck abhängt, während Q konstant bleibt. C. A. GOETHALS (44) mischte Sand vor dem Pressen in KNO_3 und fand den Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit unverändert, obwohl die Leitfähigkeit vermindert war.

Im LE BANC'schen Institut fand KETZER (56), daß die Leitfähigkeit von PbCl_2 durch Zusatz von Spuren von KCl beträchtlich erhöht wird. C. TUBANDT konnte zeigen, daß das KCl selbst nicht am

Stromtransport teilnimmt und wies darauf hin, daß die Zusätze auf die Diffusion ähnlich wirkten, wie die Überführung eines NaNO_3 -Einkristalls in ein kristallines Aggregat (s. S. 19). Z. GYULAI (53) zeigte nun kürzlich, daß diese Auflockerung sowohl A als auch Q beeinflußt, indem er die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur an Pastillen aus reinem PbCl_2 und solchem mit 0,005 KCl-Zusatz ermittelt. Die Auflockerung, die durch den KCl-Zusatz hervorgerufen wird, hat eine Vergrößerung von A um 500 % und eine Verkleinerung von B um 20 % zur Folge. Ein abschließendes Urteil über den Mechanismus der Auflockerung erlauben diese Resultate noch nicht, wie ein Vergleich der Resultate GUYLAI'S mit denen des Verfassers erkennen läßt. GUYLAI verwendete aus der Schmelze erstarrtes Material, der Verfasser sublimiertes. Die Leitfähigkeiten sind von der Herstellungsart stark abhängig. Die Auflockerungswärmen der reinen Präparate stimmen zwar gut überein, doch bewirkt die verschiedene Herstellungsart eine ebenso große Änderung der A-Konstante wie der KCl-Zusatz, wie aus der Zusammenstellung ersichtlich:

GUYLAI	A = 1,08—1,65	B = 5310—5500 (rein)
	4,04—9,02	4340—4680 (mit KCl)
SEITH	6,29	5430 (rein)

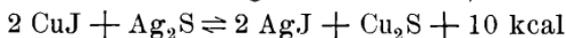
Bei den Reaktionen im festen Zustand (Pulvergemischen) ist bekanntlich die Diffusionsgeschwindigkeit für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend. W. JANDER und W. STAMM (45) untersuchten die Reaktionsgeschwindigkeit der Systeme $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3$; $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$; $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$; $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ und $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ mit und ohne Anwesenheit von Wasserdampf. Die Reaktionen, die dem Gesetz $k = A e^{-\frac{Q}{RT}}$ gehorchen, werden oft durch Wasserdampf beschleunigt. Der größte Unterschied der A-Konstanten ist 1 22, während die Auflockerungswärmen keine systematische Veränderung erkennen lassen. Ebenso zeigen die Versuche von DUNN, daß Zn in Messing mit 29 % Zn 5 mal so schnell diffundiert (bei derselben Temperatur), als in Messing mit 9,56 % Zn, obwohl die Auflockerungswärmen die gleichen sind.

Selbstdiffusion.

Da wir in den allermeisten Fällen auf die Messung von Fremddiffusionen an Stelle von Selbstdiffusionen angewiesen sind, muß es besonders interessieren, in welchem Verhältnis diese zueinander

stehen. Der Energiegehalt des Systems, in welchem die Diffusion vor sich geht, ändert sich bei der Selbstdiffusion nicht. Anders wird dies, wenn eine fremde Atomart in das Kristallgitter eindiffundiert, da hier die Diffusion stets von einem Lösungsvorgang oder einer chemischen Reaktion begleitet ist. Dies hat zur Folge, daß bei der Fremddiffusion in vielen Fällen kein gegenseitiger Platzwechsel stattfindet, sondern eine einseitige Durchdringung einer Komponente. Es diffundiert z. B. Gold in Blei, während der umgekehrte Vorgang praktisch vernachlässigt werden kann. So bestimmte ROBERTS AUSTEN (10) die Diffusionskonstante des Goldes im Blei bei 165° zu $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}$, während die Diffusion von Blei in Gold bei dieser Temperatur kleiner als 10^{-12} ist.

Es gibt vielfach Übergänge zwischen der reinen Selbstdiffusion und der einseitigen Fremddiffusion. Die Diffusion der Silberionen aus Silberjodid in Kupferjodür kommt der Selbstdiffusion ziemlich nahe. Hier wird die Bewegung eines Silberions in die Kupferjodürphase und zurück den Wahrscheinlichkeitsgetetzen folgen. Anders bei der Diffusion von Silberionen aus Ag_2S in Cu_2S . Hier wird infolge der Affinitätsunterschiede die Übergangswahrscheinlichkeit beeinflußt. Dieses System haben C. TUBANDT und W. Jost (46) und auch G. v. HEVESY und G. RIENÄCKER (47) untersucht. Es wurden zwei Zylinder aus CuJ und Ag_2S , die äquivalente Mengen der Substanzen enthielten, aufeinandergedreht, so daß die Kationen, die in diesen Fällen alleine beweglich sind, durch die Grenzfläche diffundieren können. Die Diffusion geht soweit fort, bis das System



sein Reaktionsgleichgewicht, das stark auf der Seite des AgJ und Cu_2S liegt, erreicht hat. An der Grenzfläche wird also ein Ag -Ion bei Beginn der Reaktion mit größerer Wahrscheinlichkeit nach der Jodidseite als nach der Sulfidseite wandern, da der Verlauf der chemischen Reaktion eine Bewegung in dieser Richtung begünstigt. Dies zeigt eine Zusammenstellung der Diffusionskonstanten:

aus AgJ in CuJ	$D_{445}^{\circ} = 1,9 \text{ cm}^2/\text{d}$
aus Ag_2S in Cu_2S	0,96
aus Ag_2S in CuJ	2,3

Wir erkennen, daß (bei kurzer Dauer des Versuches) das Silber schneller aus dem Sulfid in das Jodid wandert, als seiner DK im Sulfid sowohl als im Jodid entspricht.

Diese Überlegung kann im Prinzip auf alle Fälle der Fremddiffusion angewendet werden, also z. B. auf die Diffusion der Silber-

ionen aus AgJ in CuJ, da die Ablösungsarbeit in den beiden Verbindungen und in ihren Mischkristallen nicht die gleiche ist. Das bedeutet, daß die Diffusion, die in praxi durch eine Mischkristallzone abnehmender Konzentration erfolgt, nicht streng dem FICK'schen Gesetz folgen und nicht zu Verteilungen des Ag in den Schichten führen kann, die den STEPHAN'schen Tabellen (22) entsprechen. In den meisten Fällen sind diese Differenzen nicht so groß, daß sie sich praktisch bemerkbar machen, da in Mischkristallen, wie TUBANDT zeigt, die einzelnen Partner sich in bezug auf ihre Beweglichkeit ziemlich angleichen.

Es ist jedoch eine Reihe von Beispielen bekannt, wo die Verteilung des eindiffundierenden Stoffes nicht dem Diffusionsgesetz entspricht, wie das G. GRUBE (24) bei der Diffusion von Wolfram in Eisen bespricht. Bei verschiedenen lang dauernden Versuchen (18, 24, 48 und 72 Stunden) tritt in allen Fällen bei einer bestimmten Konzentration eine Unstetigkeit der Diffusionskonstanten auf.

Es scheint, daß die Erscheinung in diesem Falle nicht allein auf die genannten Einflüsse zurückgeführt werden kann, da die Versuche mit einer anderen Eisenprobe keine Inkonzanz der DK ergaben.

Aus diesen Beispielen erkennen wir, daß der Mechanismus der Fremddiffusion ungleich schwerer zu übersehen ist als der

der Selbstdiffusion. Es ist deshalb von großer Wichtigkeit, Selbstdiffusionen zu beobachten, da man hiervon Aufschlüsse über viele Fragen des Kristallbaues erwarten kann. Die einzigen Methoden, die uns hiervon bisher zur Verfügung stehen, sind die Diffusionsmessungen mit radioaktiven Indikatoren und Leitfähigkeitsmessungen bei bekannter Überführungszahl.

Eine Methode, die bei Salzen erlaubt, aus der Diffusion eines (nicht isotopen) Indikatorions auf die Selbstdiffusion zu schließen, wurde von

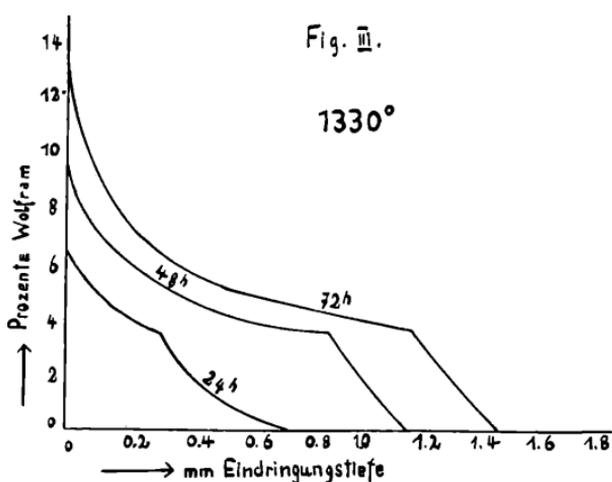


Fig. 2. Diffusion in Wolfram in Eisen (nach G. GRUBE).

C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST (14) gegeben. Sie bestimmten die Diffusion in AgCl und zwar das eine Mal mit NaCl, das andere Mal mit CuCl als Indikatorsubstanz. Die Messungen ergaben bei 238°

$$3,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{d} \text{ mit NaCl und}$$

$$2,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{d} \text{ mit CuCl.}$$

Die Mischkristalle (AgCl NaCl) und (AgCl CuCl) sind Kationenleiter, d. h. ein hindurchgehender elektrischer Strom wird ausschließlich von den Kationen getragen, während das Anion feststehen bleibt. Es wurde nun bestimmt, in welchem Verhältnis die beiden Kationen eines Mischkristalls sich an der Überführung des Stromes beteiligen. Als spezifische Ionenbeweglichkeit k' wird nun diejenige spezifische Leitfähigkeit eingeführt, „die die betreffenden Salze im reinen Zustand haben würden, wenn ihre Ionen die gleiche Beweglichkeit besäßen, die sie im Mischkristall gegebener Konzentration aufweisen“.

Da bei der Diffusion das gleiche Beweglichkeitsverhältnis besteht wie bei der Leitfähigkeit, gilt die Gleichung

$$D_o = D_c k_o / k'$$

wo D_o die Selbstdiffusionskonstante, D_c die DK der Fremddiffusion und k_o die spezifische Leitfähigkeit des Grundsatzes ist. Führt man die Rechnung im oben angeführten Falle aus, so erhält man

$$D_o = 0,9 \times 10^{-4} \text{ mit NaCl als Indikator und}$$

$$D_o = 2,3 \times 10^{-4} \text{ mit CuCl als Indikator.}$$

Diese Werte stimmen unter sich und mit dem aus der Leitfähigkeit berechneten von $2,0 \times 10^{-4}$ gut überein.

Im Falle des AgJ und Ag₂S konnten die genannten Forscher feststellen, daß sich die Selbstdiffusionskonstante des Ag nur wenig von der DK unterscheidet, die mit dem entsprechenden Cu-Salz als Indikator gewonnen werden.

Eine theoretische Betrachtung dieser Zusammenhänge, welche die von TUBANDT und Mitarbeitern benutzte Beziehung bestätigt gibt C. WAGNER (51).

Diffusion und elektrolytische Leitfähigkeit ¹⁾.

Salzkristalle zeigen häufig elektrolytische Ionenleitfähigkeit ähnlich wie wässrige Lösungen von Elektrolyten. Setzt man in den Kristallen die gleichen Zusammenhänge zwischen den Diffusionskonstanten der Ionen und der Ionenleitfähigkeit voraus, so kann man die Ionenbeweglichkeit aus den Diffusionskonstanten berechnen

¹⁾ Ausführlicher Bericht im vorhergehenden Band dieser Zeitschrift.

und umgekehrt. Daß diese Voraussetzung richtig ist, konnte C. WAGNER (51) in einer theoretischen Abhandlung bestätigen. Dies hat deshalb große Bedeutung, weil es so möglich ist in Fällen, wo sich zeigen läßt, daß die Leitfähigkeit praktisch nur auf der Beweglichkeit eines Ions (des Kations oder des Anions) beruht, die sonst schwer meßbare Selbstdiffusionskonstante dieses Ions zu berechnen. Ferner kann die Beziehung benutzt werden, um wichtige Fragen des Leitfähigkeitsmechanismus in Kristallen zu entscheiden. Während bei wässrigen Lösungen die Leitfähigkeitsanteile von Anion und Kation von derselben Größenordnung sind, kann bei festen Salzen große Verschiedenheit der Überführungszahlen von Anion und Kation vorkommen. TUBANDT (20) hat z. B. gezeigt, daß in PbCl_2 nur die Anionen (Cl') den Stromtransport besorgen. Die Leitfähigkeit (48) folgt einer Gleichung, die in ihrem Aufbau an die Diffusionsgleichung erinnert (siehe Gl. 23). Der Zähler des Exponenten stellt auch hier die Auflockerungswärme dar. Für PbCl_2 hat sie folgende Form

$$\alpha = 6,55 \times e^{-\frac{5480}{T}}$$

Auf Grund unserer Diffusionsmessungen muß man jedoch dem Kation (Pb'') auch eine (wenn auch kleine) Beweglichkeit zusprechen. Auf Grund der dort gegebenen Gleichung der Diffusionskonstante läßt sich der Leitfähigkeitsanteil der Bleiionen berechnen. Die entsprechenden Überführungszahlen des Bleiions sind in Zahlentafel VI angeführt.

VI.	$t = 94^0$	273^0	484^0
	$n_k = 3 \times 10^{-10}$	1×10^{-5}	2×10^{-3} .

Die Überführungszahl des Pb'' ist außerordentlich klein, sie erreicht in der Nähe des Schmelzpunktes des PbCl_2 nur die Größenordnung $\frac{1}{1000}$. Sie entzog sich deshalb bei direkten Überführungsmessungen der Beobachtung.

Das Bleijodid hat, wie eine Reihe anderer Salze (NaCl , KCl) die Eigentümlichkeit, daß seine Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur sich nur durch eine Gleichung mit zwei Gliedern darstellen läßt (48).

$$\alpha = 9,78 \times 10^{-4} e^{-\frac{4680}{T}} - 1,15 \times 10^5 e^{-\frac{15000}{T}}.$$

Der Wert der Auflockerungswärme im zweiten Gliede 15000 stimmt mit dem überein, der in der Diffusionsgleichung der Pb -Ionen vorkommt.

$$D = 3,43 \times 10^{-4} e^{-\frac{15000}{T}}$$

Man wird daraus schließen können, daß das zweite Glied der Leitfähigkeitsformel den Leitfähigkeitsanteil der Bleiionen darstellt. Das erste Glied müßte dann den Leitfähigkeitsanteil der Chlorionen wiedergeben. Diese Annahme hat sich experimentell bestätigt. Wenn man aus den Leitfähigkeitsanteilen des Anions und Kations, die die beiden Glieder der Gleichung wiedergeben, die Überführungszahlen des Bleiions berechnet, erhält man für 270° 0,47 und für 290° 0,60, während TUBANDT durch direkte Überführungsmessung 0,46 und 0,67 ermittelte. Diese Feststellung ist deshalb von Wichtigkeit, weil man die zweigliedrigen Leitfähigkeitsformeln auch auf andere Weise zu erklären suchte, nämlich dadurch, daß man einer Ionenart im Kristall zwei verschieden feste Bindungsarten als Lockerion und Gitterion zuschrieb (49). Neuere Versuche von PHIPPS, JOFFÉ, JOST, TUBANDT und deren Mitarbeiter (50) haben ergeben, daß bei Alkalihalogeniden, außer dem Kation auch das Anion am Stromtransport teilnimmt. Man kann deshalb annehmen, daß wie beim PbJ_2 auch hier die beiden Glieder der Leitfähigkeitsformel mit ihren zwei J- und zwei A-Werten durch die Beweglichkeit beider Ionen bedingt sind.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein geschichtlicher Überblick über die Beobachtungen von Diffusionserscheinungen in kristallisierten Stoffen gegeben.
2. Es wird eine Reihe von Methoden zur Bestimmung von Diffusionskonstanten beschrieben.
3. Es wird der Mechanismus der Selbstdiffusion besprochen.
4. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion läßt sich meist durch eine Gleichung von der Form:

$$D = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

darstellen. Q ist die Ablösungsarbeit in cal/Mol.

5. Die Selbstdiffusion läßt sich bei bekannter Überführungszahl aus der Ionenleitfähigkeit ableiten.

Institut für physikalische Chemie d. Univ. Freiburg i. Br.

Literaturverzeichnis.

- 1) GAY, LUSSAC, Ann. de Chimie et Physique **17**, 221, 1846.
- 2) SPRING, W., Bull. Acad. Belg. **49**, 323, 1880.
—, Berichte **15**, 1, 1882.
- 3) SPRING, W., Bull. Soc. chim. **44**, 166, 1885.
—, Bull. Soc. chim. **46**, 299, 1886.
- 4) COLSON, A., Comptes Rendus **93**, 1074, 1881.
—, Comptes Rendus **94**, 26, 1882.
- 5) VOILLE, J., Comptes Rendus **94**, 28, 1882.
- 6) PERNOLET, Comptes Rendus **94**, 99, 1882.
- 7) MASING, G., Z. anorg. Chem. **62**, 265, 1909.
- 8) BRUMI, G. u. MENEGHINI, D., Rend. R. Acad. Lincei Roma **202**, 927, 1911.
- 9) RÜST, E., Naturwissenschaften **4**, 265, 1916.
- 10) ROBERTS AUSTEN, W. C., Phil. Transact A **187**, 404, 1896.
- 11) ORSTRAND VAN, C. E. u. DEWEY, F. P., U. S. Geol. Survey Paper 956, 1915.
- 12) GROH, J. u. HEVESY, G. v., Ann. d. Phys. **65**, 216, 1920.
- 13) HEVESY, G. v., Wiener Ber. II. A **129**, 549, 1920.
- 14) TUBANDT, C., REINHOLD, H. u. JOST, W., Z. anorg. Chem. **177**, 253, 1928.
- 15) FRÄNKEL W. u. HOUBEN, H., Z. anorg. Chem. **116**, 1, 1921.
- 16) RUNGE, J., Ebenda **115**, 293, 1921.
- 17) WEISS, H. u. HENRY, P., Comptes Rendus **175**, 1402, 1922.
- 18) WERTENSTEIN, M. L., DOBROWOLSKA, H., Journ. de Physique et le Radium **4**, 324, 1923.
- 19) BRAUNE, H., Z. phys. Chem. **110**, 147, 1924.
BRAUNE, H. u. KAHN, O., Ebenda **112**, 270, 1924.
BRAUNE, H., Z. El. chem. **31**, 576, 1925.
- 20) TUBANDT, C., Z. anorg. Chem. **115**, 105, 1921.
- 21) TUBANDT, C., EGGERT, S. u. SCHIBBE, G., Z. anorg. Chem. **117**, 1, 1921.
- 22) STEFAN, Wien. Ber. **79** II., 161, 1879.
KAWALKY, Wied. Ann. **52**, 166, 1894.
SANDER, G. u. SCHULZ, H., Kolloid-Z. **36**, 109, 1925, Erg. Heft.
TUBANDT, C., REINHOLD, H., JOST, W., Z. anorg. Chem. **177**, 263, 1928 Anmerkng.
- 23) KÖHLEB, W., Zentr. Bl. f. Hütten u. Walzw. **31**, 650, 1928.
- 24) GRUBE, G. u. FLEISCHBEIN, W. v. Z. anorg. Chem. **154**, 314, 1926.
GRUBE, G., Z. f. Metallkunde **19**, 438, 1927.
GRUBE, G. u. SCHNEIDER, K., Z. anorg. Chem. **168**, 17, 1928.
- 25) TAMMANN, G. u. SCHÖNERT, K., Z. anorg. Chem. **122**, 27, 1922.

- 26) JOST, W., Z. phys. Chem. B. **9**, 73, 1930.
- 27) DUNN, S. H., Journ. Chem. Soc. London **2973**, 1926.
- 28) HEVESY, G. v. u. OBRUTSCHEWA, A., Nature **115**, 674, 1925.
- 29) HEVESY, G. v. u. SEITH, W., a) Ber. Naturf. Ges. Freiburg **28**, 1928.
b) Z. f. Physik **56**, 790, 1929.
- 30) HEVESY, G. v., Z. f. phys. Chem. **101**, 337, 1922.
HEVESY, G. v., Z. f. Phys. **10**, 84, 1922.
HEVESY, G. v. u. SEITH, W., Z. anorg. Chem. **180**, 150, 1929.
- 31) DUNN, J. S., Proc. R. Soc. London A. **111**, 203, 1929.
- 32) COEHN u. SPECHT, Z. f. Phys. **62**, 1, 1930.
- 33) MACHATSCHKY, Z. Krist. u. Min. **67**, 169, 1928.
- 34) WESTGREEN, A. u. PHRAGMÉN, G., Z. anorg. Chem. **175**, 80, 1928.
- 35) JANDER, W., Z. anorg. Chem. **191**, 171, 1930.
- 36) DUSHMANN, S. u. LANGMUIR, J., Phys. Rev. **20**, 113, 1922.
- 37) FRENKEL, J., Z. f. Phys. **35**, 652, 1926.
- 38) HEVESY, G. v., Z. f. Phys. **10**, 80, 1922.
- 39) SEELEN, D. v., Z. f. Phys. **29**, 125, 1924.
- 40) TAMMANN, G. u. VESZI, G., Z. anorg. Chem. **150**, 355, 1926.
- 41) SMEKAL, A., Z. f. Phys. **55**, 289, 1929.
- 42) ARKEL, A. E. v., Metallwirtschaft **7**, 656, 1928.
- 43) GEISS, W. u. VAN LIEMPT, J. A. M., Z. anorg. Chem. **168**, 107, 1928.
- 44) GOETHALS, C. A., Rec. Trav. Chim. Pays-B. **49**, 357, 1930.
- 45) JANDER, W., STAMM, W., Z. anorg. Chem. **190**, 65, 1930.
- 46) TUBANDT, C. u. JOST, W., Z. anorg. Chem. **166**, 27, 1927.
JOST, W., Diss. Halle 1926.
- 47) HEVESY, G. v. u. RIENÄCKER, G., Ann. d. Phys. **84**, 684, 1927.
- 48) SEITH, W., Z. f. Phys. **56**, 802, 1929, **57**, 869, 1929.
SMEHAL, A., Z. Physik **58**, 322, 1929.
- 49) SMEKAL, A., Z. f. techn. Phys. **8**, 203, 1927.
- 50) PHIPPS u. LESLIE, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 2413, 1928.
JOFFÉ, A., Z. f. Phys. **62**, 730, 1930.
JOST, W. und SCHWEITZER, H., Z. phys. Chem. B. **10**, 159, 1930.
TUBANDT, C., REINHOLD, H. und LIEBOLD, G., Z. anorg. Chem. **197**, 225, 1931.
- 51) WAGNER, C., Z. phys. Chem. B. **11**, 139, 1930.
- 52) VAN LIEMPT, J. A. M., Z. anorg. Chem. **195**, 366, 1931.
- 53) GYULAI, Z. Phys. **67**, 813, 1931.
- 54) FÜRTH, R., Handbuch d. phys. und techn. Mechanik VII, 687, 1930.
- 55) PHIPPS, LANSING und COOK, Journ. amer. Chem. Soc. **48**, 112, 1926.
- 56) LE BLANC, R., Z. Elchem. **18**, 549, 1912.
KETZER, M., Z. Elchem. **26**, 77, 1920.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1931

Band/Volume: [31](#)

Autor(en)/Author(s): Seith Wolfgang

Artikel/Article: [Die Diffusion in Kristallen 89-116](#)