

# Über Platzwechselvorgänge der Atome in festen Stoffen<sup>\*)</sup>.

Von

**Oswald Kubaschewski.**

Mit 5 Abbildungen.

Da sich die Vorgänge bei Reaktionen in festen Stoffen meist schwer erkennen und messen lassen, verband man früher mit dem Begriff des festen Aggregatzustandes die Vorstellung einer vollständigen Unbeweglichkeit der Einzelbausteine in den Kristallen. Erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts begann man mit eingehenderen Untersuchungen, die sich direkt mit der Diffusion in festen Stoffen befaßten (1). Jedoch war es erst in letzter Zeit möglich, diese Vorgänge quantitativ zu erfassen, als die Meßmethoden wesentlich verbessert worden waren. Man beschränkte sich dabei nicht auf die Vorgänge in Substanzen mit metallischem Charakter, sondern die Untersuchungen erstreckten sich auf jede Art der festen Bindung. Es handelte sich bei diesen Untersuchungen im wesentlichen um die Vorgänge in Salzen, in Metallen und in glasartigen Stoffen.

Es soll im folgenden eine kurze Zusammenstellung der Untersuchungsmethoden über die Platzwechselvorgänge in festen Stoffen und einige ihrer Ergebnisse gegeben werden.

I. An Salzen lassen sich die Verhältnisse leicht experimentell bestimmen, indem man die Leitfähigkeit mißt. Soweit es sich um Ionenleitfähigkeit handelt, kann man mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen in reinen Salzen und in Mischkristallen auf die Selbstdiffusion schließen (2). Eingehend hat sich C. WAGNER (3) mit der Klassifizierung der Platzwechselvorgänge in polaren Verbindungen beschäftigt. Er geht von der Vorstellung aus, daß in

---

<sup>\*)</sup> Erschienen als Dissertation der Hohen Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

einem Kristallgitter, in welchem alle Gitterplätze und nur diese von Ionen besetzt sind, keine Stromüberführung durch Platzwechsel stattfinden kann, sondern daß, wie schon FRENKEL (4) annahm, einzelne Ionen unter Hinterlassung eines freien Gitterplatzes (Gitterlücke) sich ins Zwischengitter begeben können. Die Diffusion und Stromüberführung kann nun auf zwei Arten vor sich gehen. Erstens kann sich das Ion im Zwischengitter bewegen und zweitens kann die Lücke wandern, dadurch daß immer ein benachbartes Gitterion hineinspringt. Diese Vorstellung läßt auch die Möglichkeit zu, daß in einem Kristallgitter ein kleiner Überschuß oder Defekt einer Komponente, der Kationen oder Anionen gegen die stöchiometrische Zusammensetzung und die Zahl der vorhandenen Gitterplätze besteht, der sich durch den Dampfdruck der negativen Komponente im Außenraum beeinflussen läßt. Damit wird die Leitfähigkeit ebenfalls von diesem Dampfdruck abhängig und aus der Art der Abhängigkeit lassen sich Schlüsse auf den Leitfähigkeitsmechanismus ziehen. Die Verhältnisse sind dadurch vereinfacht, daß bei vielen Salzen nur eine Ionenart am Stromtransport beteiligt ist. So besorgt z. B. beim Bromsilber, Jodsilber und Chlorsilber das Kation, beim Bleichlorid das Anion allein den Stromtransport (5). Bei Bleijodid jedoch nehmen in einem bestimmten Temperaturbereich beide Ionen am Stromtransport teil (6). Die Anteile von Kation und Anion an der Stromüberführung sind hier von der Temperatur und der kristallographischen Richtung abhängig (7). Die Aufklärung des Leitfähigkeitsmechanismus des Bleijodids wird deshalb nicht so einfach sein. Um einen ersten Überblick zu gewinnen, wurde in einigen Versuchen die Leitfähigkeit des Bleijodids bei verschiedenen Dampfdrucken des Jods in der umgebenden Atmosphäre gemessen.

Ein Bleijodideinkristall befand sich dabei zwischen zwei Elektroden in einem hochevakuierten Glasrohr, das mit einer genügenden Menge Jod beschickt war. Das Rohr wurde in einen Ofen mit zwei nebeneinanderliegenden Wickelungen gelegt, die sich auf verschiedene Temperaturen bringen ließen. Der Bleijodidkristall befand sich in dem Ofenteil mit der höheren Temperatur. Das Jod kondensierte sich in dem Teil des Rohres, das sich in dem Ofenteil niedrigerer Temperatur befand. Der Druck des Jods konnte demnach durch Variieren der Temperatur des Ofenteiles niedrigerer Temperatur verschieden eingestellt werden. In Abb. 1 ist der log des Joddrucks gegen den log der Leitfähigkeit für vier verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Abb. 1 zeigt deutlich das Ansteigen

der Leitfähigkeit mit wachsendem Joddruck. Da im  $\text{PbJ}_2$  beide Ionenarten in der gleichen Größenordnung sich am Stromtransport beteiligen, muß hier für das Kationen- und Anionenteilgitter ein Fehlorderungsmechanismus angenommen werden (3). Dadurch wird die Feststellung des Leitfähigkeitsmechanismus sehr kompliziert. Die Druckabhängigkeit allein läßt hier keine endgültige Entscheidung zu.

II. Häufig ist auch die Diffusion in Metallen Gegenstand der Untersuchung gewesen. Auf einfache Weise ließ sich die Selbstdiffusion im Blei mit Hilfe radioaktiver Methoden ermitteln. So bestimmten z. B. v. HEVESY, SEITH und KEIL (8) die Selbstdiffusion in Blei unter Verwendung des radioaktiven Bleiisotops Thorium B für  $106^\circ$  zu  $1,45 \cdot 10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{Tag}$  und für  $324^\circ$  zu  $4,78 \cdot 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{Tag}$ .

Auch das Eindringen eines Metalls in ein anderes unter Mischkristallbildung ist häufig beobachtet worden. Es gibt jedoch auch noch andere Erscheinungen, die über die Platzwechselforgänge in Metallen Aufschluß geben können. Nach den modernen Anschauungen über die Metalle und Legierungen gibt das

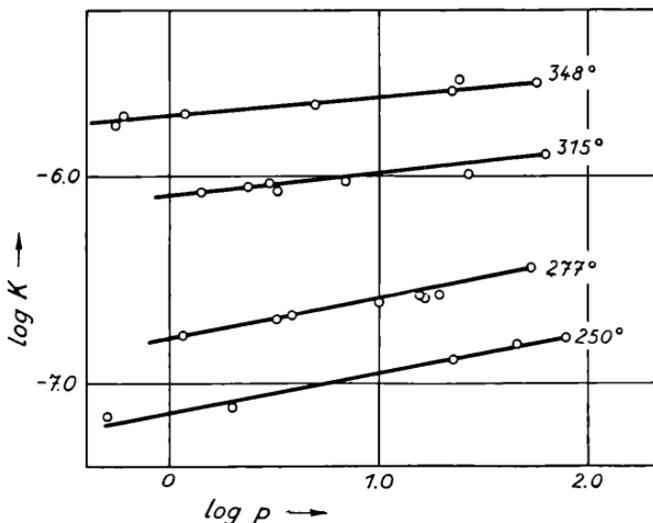


Abb. 1. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von  $\text{PbJ}_2$  vom Joddruck.

Metallatom im Kristallgitter einen Teil seiner Elektronen ab, so daß die positiv geladenen Metallatome an den Gitterplätzen fixiert bleiben, während die Elektronen das sog. Elektronengas bilden. Es war deshalb zu erwarten, daß in Mischkristallen unter gewissen Umständen bei dem Anlegen einer Potentialdifferenz die Diffusion in einer Richtung besonders begünstigt wird, so daß eine regelrechte Elektrolyse eines festen Mischkristalles allerdings mit sehr kleiner Ausbeute möglich erscheint. Es sind bereits verschiedene Versuche darüber angestellt worden, einen solchen Überföhrungseffekt sichtbar zu machen. Man hat dabei solche Systeme bevorzugt, bei denen

eine erhebliche Beweglichkeit vorhanden ist. Dies sind z. B.: Wasserstoff-Palladium (9), Gold-Kupfer (10), Gold-Palladium (11), Blei-Gold (12) und Eisen-Kohlenstoff (13).

Die feste Lösung von Wasserstoff in Palladium wurde von COEHN und SPECHT untersucht. Sie stellten fest, daß die Wasserstoffatome bei Durchgang eines elektrischen Stromes im Palladium als Protonen wandern. Die Geschwindigkeit beträgt bei  $72^{\circ}$   $2,72 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec V. In den Mischkristallen von Cu-Au und Pd-Au wandert das Gold nach JOST und Mitarbeitern mit einer Überföhrungszahl von  $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  zur Anode. Die Elektrolyse des Systems Blei-Gold wurde untersucht von W. SEITH und H. ETZOLD. Auch hier findet eine Verschiebung des Goldes nach der Anode statt. Die Ionengeschwindigkeit beträgt bei  $200^{\circ}$   $0,2 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec V, die Überföhrungszahl  $10^{-10}$ .

Die Diffusionsvorgänge in der Austenitphase des Systems Eisenkohlenstoff sind eingehend von BRAMLEY (14) besprochen und experimentell untersucht worden. Er preßte Stäbe von Eisen und Stahl aufeinander und ließ bei einer Temperatur von  $1000^{\circ}$  den Kohlenstoff in das Eisen diffundieren. Durch nachfolgendes Anschleifen und Anätzen macht er die Diffusion sichtbar. Er fand eine Diffusionskonstante von  $1,7 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/Tag bei  $1000^{\circ}$ . Zur weiteren Untersuchung des Systems wurden einige Überföhrungsmessungen mit abschnittsweise gekohlten Drähten aus Armcoeisen von mir angestellt. Die Drähte wurden in einem hochevakuierten Supremaxrohr bei einer Temperatur von  $1070^{\circ}$  mit einer Stromstärke von 20—25 A 8—24 h lang elektrolysiert. Die Heizung erfolgte durch den durchgeleiteten Strom selbst.

Der Effekt wurde einmal, wie bei BRAMLEY, durch Anschleifen und Anätzen sichtbar gemacht. Außerdem wurden einige Drähte zonenweise mit Hilfe einer Leitfähigkeitsapparatur mit Thomsonschaltung durchgemessen. Bei allen Versuchen ergab sich stets eine Verschiebung des Kohlenstoffs zur Kathode. Um durch irgendwelche Versuchsfehler z. B. Temperaturgefälle, vorgetäuschte Effekte auszuschalten, wurden unter genau denselben Bedingungen wie bei den Gleichstromversuchen noch Wechselstromversuche gemacht. Sie zeigten stets eine gleichmäßige Diffusion nach beiden Seiten und keinen Richtungseffekt. Die folgende Photographie (Abb. 2) zeigt nebeneinander eine gekohlte Zone in einem Eisendraht und deren Verschiebung nach einem Gleich- und einem Wechselstromversuch. Dasselbe Ergebnis wird durch das Leitfähigkeitsdiagramm sichtbar gemacht (Abb. 3). Trägt man nämlich die gefundenen Leitfähig-

keiten der gemessenen Zonen als Ordinaten gegen den Abstand in ein Koordinatensystem ein, so gibt der Inhalt der so entstehenden Rechtecke ein relatives Maß für den mittleren Kohlenstoffgehalt der gemessenen Zonen. Die Unsymmetrie in bezug auf die gestrichelten Linien zeigen beim Gleichstromversuch die Verschiebung des C zur Kathode an. Da die Verschiebung des Kohlenstoffes in der Richtung zur Kathode erfolgt, kann man schließen, daß er als positives Ion

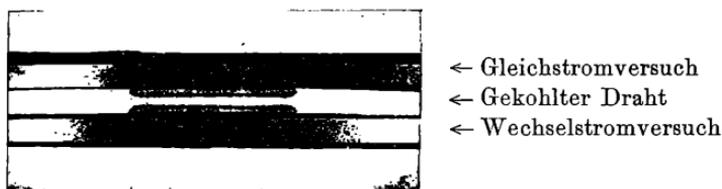


Abb. 2. Überführung von C in Fe durch Anschleifen und Anätzen der Versuchsdrähte sichtbar gemacht.

wandert. Die Frage nach der Wertigkeit läßt sich mit einiger Genauigkeit nach der Formel von NERNST beantworten. Es ist:

$$D = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot B.$$

Es bedeutet hierin D die Diffusionskonstante, B Ionenbeweglichkeit, T die abs. Temperatur und n die Wertigkeit. Diese Formel gilt nach TUBANDT, REINHOLD und JOST(2) annähernd auch noch in festen Salzen, so daß man sie auch im Falle Eisen-Kohlenstoff noch verwenden kann. Die Berechnung der Diffusionskonstanten aus einigen Wechselstromversuchen ergab

$$8,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Tag}.$$

Aus der Diffusions-

konstanten läßt sich nach der oben angeführten Gleichung von NERNST die Beweglichkeit des Kohlenstoffes im elektrischen Feld berechnen. Nimmt man an, die Wertigkeit sei gleich eins, so ergibt sich für B  $0,825 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec V}$ . Man kann jetzt die Beweg-

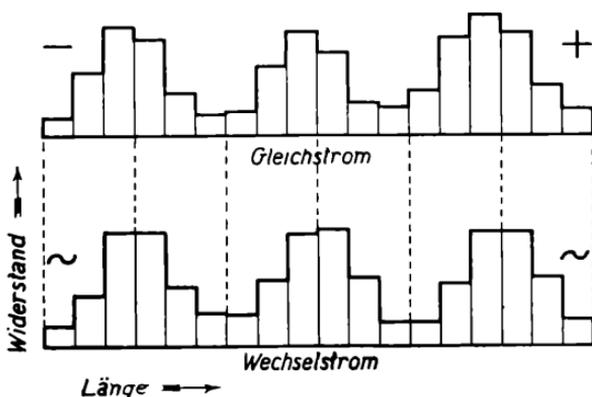


Abb. 3. Überführung von C- in Fe-Analyse durch Widerstandsmessung.

lichkeit aus den Gleichstromversuchen auf zwei verschiedenen Wegen berechnen. Einmal aus der Verschiebung des Kohlenstoffs, der erforderlichen Zeit und dem Spannungsgefälle. Das zweite Mal aus der überführten Menge, der Konzentration des Kohlenstoffs und der durchgegangenen Strommenge. Man erhält für die Beweglichkeit im ersten Falle  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec V}$ , im zweiten  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec V}$ . Die beiden Werte stimmen unter sich gut überein. Die Berechnung der Beweglichkeit nach der NERNSTschen Formel ergab jedoch einen Wert von  $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec V}$ . Die Abweichung dieses Wertes von den beiden anderen kann nur darin begründet sein, daß die Annahme der Einwertigkeit des Kohlenstoffs nicht zutrifft. Diese ist demnach zu mindestens 2 anzunehmen.

III. Auch die Diffusion in Gläsern ist schon häufig beobachtet worden. Man bezeichnet allgemein die Gläser als unterkühlte Flüssigkeiten. Daß jedoch bei der Diffusion die Gläser als feste Stoffe zu betrachten sind, geht aus folgendem hervor. In Flüssigkeiten ist die Diffusion in erster Linie abhängig von der Viskosität. Es gilt  $K = \eta \cdot D$  ( $K =$  treibende Kraft der Diffusion,  $\eta =$  Reibungswiderstand,  $D =$  Diffusionsgeschwindigkeit). Diese Formel gilt nach HALBERSTADT (15) nicht bei der Diffusion in Glas. Statt dessen hat R. MÜLLER (16) festgestellt, daß für die Leitfähigkeit alkalischer Gläser gilt:

$\kappa = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$ . Diese Formel, welche die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur darstellt, enthält eine der Aktivierungswärme analoge Größe, die Auflockerungswärme ( $B$ ), wobei  $B : R$  die Mindestenergie darstellt, die ein Ion besitzen muß, um an einem Platzwchselfvorgang teilnehmen zu können. Man muß demnach bei der Betrachtung der Diffusionsvorgänge in Gläsern diese zu den festen Stoffen zählen. In einer eigenen Arbeit (17) wurden die Vorgänge bei der Diffusion von Silber in Glas quantitativ erfaßt.

Einige Vorversuche über die Diffusion von Kupfer, Silber und Gold in Natronglasplättchen ergaben, daß Silber etwa 25 mal schneller in Glas diffundiert als Kupfer, während sich bei Gold überhaupt keine Diffusion nachweisen ließ.

Das System Silber-Glas ist schon des öfteren untersucht worden, vor allem von GÜNTHERSCHULZE (18) und HALBERSTADT (15). GÜNTHERSCHULZE läßt aus einer Schmelze von Silbernitrat Silber in eingetauchte Glasröhrchen eindringen und kommt zu dem Schluß, daß es sich hierbei um einen Austauschvorgang zwischen den Silberionen der Schmelze und den Natriumionen des Glases handeln muß.

Die in das Glas eindringende Silbermenge ist der Wurzel der Versuchsdauer proportional. Zu einem anderen Schlusse kommt J. HALBERSTADT. Als Versuchsanordnung benutzt er ein Silberblech, das um einen Glaszylinder gewickelt ist. Auch in diesem Falle wandert bei höherer Temperatur Silber in das Glas. HALBERSTADT vertritt jedoch die Ansicht, daß nicht Silberionen mit Natriumionen die Plätze tauschen, sondern daß in diesem Falle atomares Silber in das Glas diffundiert. Er stützt seine Annahme auf die Arbeit von HEYMANN und FRIEDLÄNDER (19), die festgestellt haben, daß sich zwischen Kadmiumlegierungen und Kadmiumsätzen Verteilungsgleichgewichte einstellen, welche auf atomdisperse Verteilung des Kadmiums in den Salzen schließen lassen.

Da anzunehmen ist, daß auch bei der Anordnung von HALBERSTADT Silberionen gebildet werden, die dann in das Glas ebenso eindringen wie die Silberionen aus dem Silbernitrat, wurden einige Versuche in dieser Richtung angestellt.

Es bestehen drei Möglichkeiten: Entweder es diffundieren Silberatome in das Glas ein, dann muß der Vorgang unabhängig sein vom Sauerstoffdruck der umgebenden Atmosphäre. Oder der Mechanismus der Reaktion ist der, daß primär Silberionen in das Glas diffundieren, während die Natriumionen als Sauerstoffakzeptoren fungieren. Die dritte Möglichkeit wäre, daß Silberoxyd in das Glas eindiffundiert. Die beiden letzten Vorgänge sind vom Sauerstoffdruck abhängig. Um demnach über die Art des Diffusionsvorganges eine Entscheidung treffen zu können, muß zunächst die Diffusion von Silber in Glas in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck untersucht werden. Einen Anhalt gibt die Arbeit von WESTERMANN (20), in der gezeigt wird, daß Silber mit Kieselsäure und Tonerdepulver nur reagiert, wenn gleichzeitig Sauerstoff anwesend ist.

Es wurde deshalb die Abhängigkeit der Diffusion vom Sauerstoffdruck gemessen. Zu diesem Zweck wurde Silber im Vakuum auf Glasplättchen von den Ausmaßen  $1,7 \times 1,7 \times 0,2$  cm aufgedampft, nachdem diese Plättchen vorher mit heißer Chromschwefelsäure gereinigt, getrocknet und dann gewogen worden waren. Die Zusammensetzung des Glases war etwa 70 %  $\text{SiO}_2$ ; 17 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 12 %  $\text{ZnO}$ . Vorversuche ergaben, daß im Hochvakuum zwischen Silber und Glas keine Reaktion stattfindet, was sich mit den Erfahrungen von WESTERMANN deckt. Dann wurden einige Versuche bei konstantem Druck des Sauerstoffs in der umgebenden Atmosphäre bei  $540^\circ$  unter Variation der Zeit ausgeführt. Zwischen 2 und

24 Stunden ist die Silberaufnahme der Wurzel der Versuchszeit proportional. Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten muß die Sättigungskonzentration von Silber in Glas bekannt sein, die man dadurch erhielt, daß man Silber in dünne (0,017 cm) Glasplättchen bis zu 809 Stunden diffundieren ließ (Abb. 4) wobei  $1 \text{ cm}^3$  Glas 0,085 g Ag aufnahmen. Die Diffusionskonstante errechnet sich dann zu  $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{d}$  bei  $540^\circ$ . Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion ist nach orientierenden Versuchen unterhalb  $550^\circ$  verhältnismäßig gering, um dann infolge der beginnenden Erweichung rasch anzusteigen.

Die Apparatur zur Ausführung der Versuche über die Abhängigkeit der Diffusion vom Sauerstoffdruck bestand aus einem Supre-

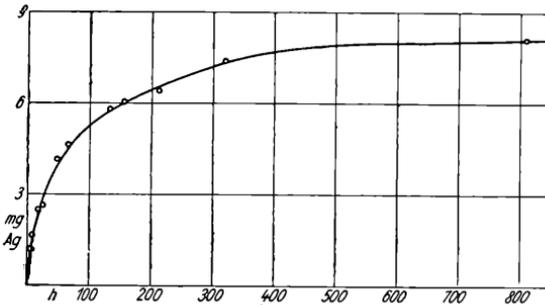


Abb. 4. Sättigung dünner Glasplättchen mit Ag.

maxrohr in einem elektrischen Ofen, das durch Schiffe mit einem Quecksilbermanometer verbunden war. Die Glasplättchen wurden auf einem Platinschiffchen in das Rohr geschoben. Verbunden war die Apparatur mit einem Dreiweghahn, der zur Vakuumpumpe und zur Sauerstoffstahlf flasche führte. Der Sauerstoff wurde mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Mit dieser Anordnung konnten verschiedene Gasdrucke in dem Rohr eingestellt und am Manometer abgelesen werden. Vor und nach dem Aufdampfen des Silbers und dem Erwärmen wurden die Plättchen auf der Mikrowaage gewogen. Nach dem Versuch wurde die Silberschicht mit verdünnter Salpetersäure abgelöst und die Plättchen gewaschen, getrocknet und abermals gewogen. Die folgende Abb. 5 gibt die gefundene Druckabhängigkeit der Silberaufnahme. Es wurden zwei Reihen mit einer Versuchsdauer von 8 und von 24 Stunden gemessen. Der Druck des Sauerstoffs wurde in den Grenzen von 1,5 bis 150 mm Hg variiert. Die Temperatur betrug in allen Fällen  $540^\circ$ .

Wie man sieht, nimmt die in das Glas eindringende Silbermenge mit abnehmendem Druck erst langsam und von 30 mm Hg ab rasch ab. Demnach findet beim Eindringen des Silbers in das Glas eine Reaktion statt, an der Sauerstoff beteiligt sein muß. Erhärtert wird

ein elektrischer Ofen, das durch Schiffe mit einem Quecksilbermanometer verbunden war. Die Glasplättchen wurden auf einem Platinschiffchen in das Rohr geschoben. Verbunden war die Apparatur mit einem

diese Tatsache noch durch folgendes. Wägt man die Glasplättchen mit dem aufgedampften Silber vor und nach dem Erwärmen, so erhält man eine Gewichts­differenz, d. h. die Plättchen sind nach dem Erwärmen schwerer geworden. Aus der Gewichts­differenz der Plättchen vor und nach dem Aufdampfen und nach dem Ablösen des Silbers läßt sich berechnen, wieviel Sauerstoff der durch Diffusion aufgenommenen Silbermenge äquivalent sein muß. Es zeigt sich, daß die berechneten und die tatsächlich aufgenommenen Sauerstoffmengen innerhalb der Fehler­grenzen übereinstimmen. Dies zeigt die folgende Gegenüberstellung.

O <sub>2</sub> gewogen (in $\gamma$ )	92	114	78	67	89	43	49	97
O <sub>2</sub> berechnet (in $\gamma$ )	116	141	91	71	81	35	35	92

Die Aufnahme von Silber ist also mit einer gleichzeitigen Aufnahme von Sauerstoff verknüpft. Von den oben erwähnten drei Möglichkeiten der Art der Diffusion scheidet also die erste aus, d. h., es diffundiert kein atomares Silber. Es ist auch nicht anzunehmen, daß Silber-

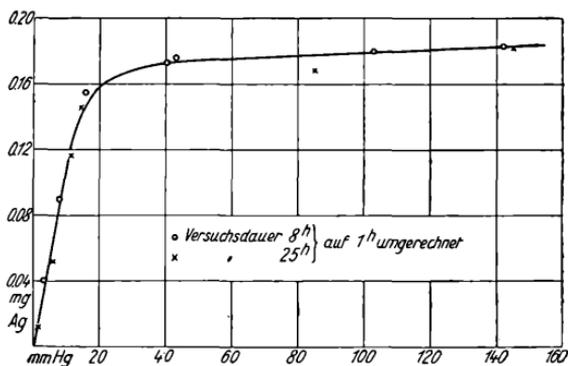


Abb. 5. Druckabhängigkeit der Diffusion von Ag in Glas.

oxyd als solches wandert. Der Mechanismus ist demnach der, daß stets ebenso viele Natriumionen zur Oberfläche transportiert werden als Silberionen von der Oberfläche in das Innere. Ist der Sauerstoffdruck größer als 20 mm Hg, so reichen die im Silber des Überzuges sich lösenden Sauerstoffatome aus, um die ankommenden Natriumatome zusammen mit den durch den Übergang von Silberatomen in Silberionen freiwerdenden Elektronen zu binden. Bei kleineren Drucken tritt dagegen eine Verarmung der Reaktionszone an Sauerstoff ein und der Übergang der Silberatome in diffusionsfähige Silberionen wird behindert. Die Verringerung der Silberaufnahme bei kleinen Sauerstoffdrucken ist durch die Verringerung der Grenzkonzentration bedingt, während die Diffusionskonstante des Silbers in Glas durch die Druckänderung nicht beeinflusst wird. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Silber ist der Quadratwurzel des Druckes proportional (21). Würde man in der Zeichnung

(Abb. 5) die Wurzel des Druckes als Abszisse wählen, so bliebe der plötzliche Abfall der Kurve dennoch bestehen. Bei hohen Sauerstoffdrucken wird also die Einwanderung des Silbers durch die Diffusionsgeschwindigkeit von Silber in Glas bestimmt, bei niedrigen Drucken dagegen von der in Silber gelösten Sauerstoffmenge. Die Diffusion des Sauerstoffs im Silber, welche bei der Nachlieferung von Sauerstoff maßgebend ist, ist so groß, daß sie bei den verwendeten dünnen Schichten ohne Einfluß sein muß.

Versuche an einem Kaliglas unterscheiden sich von den beschriebenen durch eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit des Silbers.

### Zusammenfassung.

A. In einer kurzen Zusammenstellung werden die Platzwechselvorgänge in den verschiedenen Arten von festen Stoffen dargestellt.

1. Bei den Salzen geben uns die Messungen der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Dampfdruck der negativen Komponente und die Bestimmung der Überföhrungszahl ein Mittel in die Hand, die Vorgänge zu klassifizieren.
2. Die Verhältnisse bei metallischen Systemen wurden durch Überföhrungsmessungen in festen Lösungen und durch radioaktive Methoden geklärt.
3. Die Vorgänge bei der Diffusion in Gläsern sind ebenfalls zur Betrachtung von Platzwechselvorgängen in festen Stoffen herangezogen worden.

B. Eigene Versuche.

1. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Bleijodids vom Joddruck wird bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigendem Joddruck zu.
2. Bei 1070° wandert Kohlenstoff in festem Stahl bei Stromdurchgang zur Kathode. Der Effekt wird durch Anätzen sichtbar gemacht und mittels Leitfähigkeitsmessungen einzelner Drahtabschnitte quantitativ erfaßt.
3. Metallisches Silber und Natronglas reagieren nur bei Anwesenheit von Sauerstoff miteinander. Die in das Glas eindringende Silbermenge ist vom Sauerstoffdruck der Umgebung abhängig.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Priv.-Doz. Dr. SEITH ausgeführt. Sie wurde im Institut für physikalische

Chemie in Freiburg begonnen und im KWI. für Metallforschung in Stuttgart zu Ende geführt und diente als Dissertation. Die Glasplättchen wurden uns durch die Freundlichkeit von Herrn Dr. BERGER von den Glaswerken Schott & Gen., Jena zur Verfügung gestellt.

### Schrifttum.

1. Zusammengestellt bei W. SEITH, Freiburger Berichte, XXXI, 1, 1931.
2. W. NERNST, Z. phys. Chem., **2**, 613, 1888. EINSTEIN, Ann. d. Phys. (4), **17**, 549, 1905. TUBANDT, REINHOLD, JOST, Z. phys. Chem., **129**, 69, 1927; Z. anorg. Chem., **177**, 253, 1928.
3. C. WAGNER, Z. phys. Chem., BODENSTEIN, Festband 177, 1931; Z. phys. Chem. B, **22**, 181, 1933. Siehe auch: JOST, Journ. chem. Physics, **1**, 466, 1933 und SCHOTTKY, Z. phys. Chem. B, **29**, 335, 1935.
4. FRENKEL, Z. f. Physik, **35**, 652, 1926.
5. C. TUBANDT, Handb. d. Experimentalphysik, XII/1, Leipzig 1932.
6. SEITH, Z. f. Physik, **56**, 802, 1929.
7. —, Z. f. Elchem., **39**, 538, 1933.
8. v. HEVESY, SEITH, KEIL, Z. f. Physik, **79**, 197, 1932. SEITH, KEIL, Z. f. Metallkunde, **25**, 104, 1933.
9. COEHN, SPECHT, Z. f. Physik, **62**, 1, 1930.
10. NEHLEP, JOST, LINKE, Z. f. Elchem., **42**, 150, 1936.
11. JOST, LINKE, Z. phys. Chem. B, **29**, 127, 1935.
12. SEITH und ETZOLD, Z. f. Elchem., **40**, 829, 1935.
13. SEITH, KUBASCHEWSKI, Z. f. Elchem., **41**, 551, 1935.
14. BRAMLEY, The gaseous Cementation of Iron and Steel, Iron and Steel Institut, London 1926.
15. HALBERSTADT, Z. anorg. Chem., **211**, 185, 1933.
16. R. MÜLLER, Acta physico chimica U.S.S.R., **2**, 103, 1935.
17. KUBASCHEWSKI, Z. f. Elchem., **42**, 5, 1936.
18. GÜNTHER SCHULZE, Ann. d. Phys., **40**, 335, 1913.
19. HEYMANN und FRIEDLÄNDER, Z. phys. Chem. A, **148**, 177, 1930.
20. WESTERMANN, Z. anorg. Chem., **206**, 97, 1932.
21. DONNAN, SHAW, Journ. Soc. chem. Ind., **20**, 987, 1910.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://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: 1936

Band/Volume: [35](#)

Autor(en)/Author(s): Kubaschewski Oswald

Artikel/Article: [Über Platzwechselfvorgänge der Atome in festen Stoffen. 109-119](#)