

Diffusion in festen Metallen*)

Von Prof. Dr. W. SEITH, Institut für physikalische Chemie der Universität Münster i. W.

Reaktionen fester Stoffe¹⁾ setzen stets eine Beweglichkeit der Atome voraus, welche die Kristalle aufbauen. Solche Reaktionen in festen Stoffen treten uns in mannigfachen Erscheinungsformen entgegen. Beim Auflösen und Sublimieren beschränkt sich die Reaktion auf die äußersten Lagen. Bei den Diffusionsvorgängen bewegen sich die Gitterbausteine im Innern der Kristalle. Es sollen hier nur einige Beispiele aufgeführt werden.

1. Bringt man Eisen bei hoher Temperatur in eine Atmosphäre eines Gases, das Kohlenstoff abgibt, so dringt der Kohlenstoff rasch in das Eisen ein²⁾. Da sich beim Abkühlen Carbid ausscheidet, ist die Diffusion des Kohlenstoffs im Eisen leicht im Schliß zu beobachten. Der Mechanismus ist weitgehend geklärt.

2. Bringt man eine Zinkfolie zwischen Eisenplatten und erhitzt auf eine Temperatur, die noch unterhalb des Schmelzpunktes des Zinks liegt, so beobachtet man im Schnitt des Probekörpers mehrere Schichten, die sich als intermetallische Verbindungen von Eisen und Zink erweisen. Man kann dieses verallgemeinern und aussagen, daß zwischen zwei Metallen sich so viele Schichten bilden können, wie das Zustandsdiagramm intermetallische Phasen aufzeigt. Ferner ist es noch möglich, daß die beiden ursprünglichen Metalle jeweils das andere unter Mischkristallbildung aufnehmen. Die Breiten dieser Schichten sind unter Umständen außerordentlich verschieden; es kommt auch vor, daß manche, die nach dem Zustandsdiagramm möglich sind, gar nicht auftreten. So konnten z. B. zwischen Aluminium und Magnesium bisher nur zwei getrennte Schichten aufgefunden werden, obwohl nach dem Zustandsdiagramm drei intermetallische Verbindungen möglich sind. Das Auftreten und die Dicke der Schicht hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Atomarten in der betreffenden Phase ab.

3. Erhitzt man Metalle in Sauerstoff, so zundern sie, d. h., es bildet sich eine Oxydschicht. Auch hier kann, wie Abb. 1 beim Eisen zeigt, eine Reihe von Schichten ver-

FeO FeO + Fe₃O₄ Fe₃O₄ Fe₂O₃

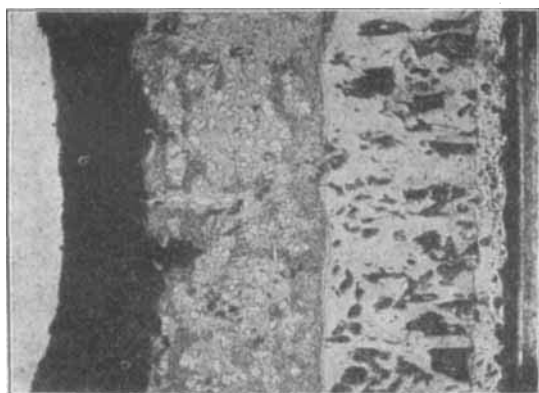


Abb. 1. Zunderschichten auf Eisen. (Nach E. Scheil.)

schiedener Zusammensetzung entstehen. Man nahm früher an, daß der Zundervorgang dadurch bestimmt wird, daß das Sauerstoffatom durch die einmal gebildete Oxydschicht nach der Grenze Metall/Oxyd diffundiert und so die Schicht weiter wächst. Es hat sich jedoch herausgestellt³⁾, daß die Beweglichkeit der Metallionen im Oxyd wesentlich größer ist als die der Sauerstoffionen. Der Vorgang ist also der, daß das Metall durch die Oxydschicht nach außen diffundiert, die Schicht also immer außen anwächst. Dies gilt vor allem

dann, wenn die Oxydschicht als Ganzes dicht und unpassierbar für das Sauerstoffgas ist.

4. In manchen Fällen sind die entstehenden Oxydschichten porös⁴⁾. Es findet da nicht nur eine Diffusion im festen Oxyd statt, sondern eine ungleich raschere Diffusion des gasförmigen Sauerstoffs durch die Kanäle der porösen Schicht nach der Metalloberfläche. In diesem Fall wächst die Schicht an der Grenzfläche Metall/Oxyd, aber dieses Wachstum beruht nicht auf einer Diffusion im festen Zustand. Die beiden Mechanismen sind leicht zu unterscheiden. Herrscht nämlich der letztere vor, so wird ein kantiges Metallstück weiter wachsen. Die Flächen wachsen, ohne ihre Größe zu verändern, prismatisch aus dem Stück hervor (Abb. 2), während

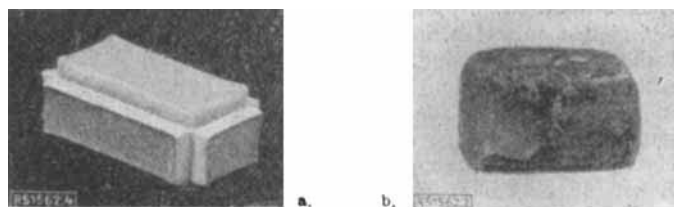


Abb. 2. Zunderung

a) einer Widiaprobe. b) eines Kupferwürfels.

im ersten Fall, wie wir es z. B. beim Kupfer kennen, ein Würfel nach allen Seiten gleichmäßig wächst und die Kanten dabei abgerundet werden.

Von diesen vielseitigen Erscheinungen der Diffusion ist bisher die Diffusion im Mischkristall, wie wir sie beim System Eisen—Kohlenstoff erwähnt haben, am genauesten untersucht.

Nachdem wir zunächst die makroskopischen Erscheinungen betrachtet haben, wollen wir uns überlegen, wie eine solche Diffusion im Mischkristall vom Standpunkt unserer Kenntnis über den Gitteraufbau möglich ist. Wie bekannt, ist ein Kristall dadurch charakterisiert, daß die Gitterbausteine (Atome, Ionen, Molekeln) Gitterplätzen zugeordnet sind, deren Lage durch geometrische Symmetriegesetze bestimmt ist. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ist es möglich, die Lage der Gitterpunkte und deren Abstand zu bestimmen. In einem einheitlichen, reinen Metallkristall ist jeder Gitterpunkt mit einem Atom besetzt. Die Packung der Atome ist gerade in den Anordnungen, die den echten Metallen zukommen, besonders dicht, so daß ein Atom, als Kugel gedacht, mit 8 oder 12 Nachbaratomen in Berührung steht. Haben wir es nun nicht mit einem reinen Metall, sondern mit einem Mischkristall zu tun, so kann die zweite Atomart, die meist sehr in der Minderzahl gegenüber den Atomen der Grundsubstanz ist, auf zwei verschiedene Weisen in das Gitter der Grundsubstanz eingelagert werden. Bei dem erwähnten Beispiel des Kohlenstoffs im Eisen

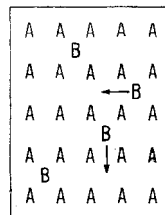


Abb. 3. Schema d. Diffusion im Einlagerungsmischkristall.

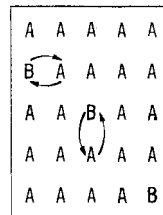


Abb. 4. Schema d. Diffusion im Substitutionsmischkristall.

sind die Kohlenstoffatome gegenüber den Eisenatomen so klein, daß sie bei geringer Verzerrung des Eisengitters zwischen den Eisenatomen Platz finden. E. Scheil⁵⁾ hat die Plätze bestimmt, an denen im Eisengitter Kohlenstoffatome am leichtesten eingelegt werden können, und auch die Wege beschrieben, auf denen ein Kohlenstoffatom von einem solchen Platz zum nächsten gelangen kann. Dies ist dann möglich, wenn auf Grund der Wärmeschwingungen sich Eisenatome, die ein Kohlenstoffatom

*) Nach einem Vortrag im Bezirksverband Rheinland-Westfalen des VDeCh am 14. November 1941 im Haus der Technik in Essen. Ausführliche Zusammenfassung bis 1939: W. Seith: Diffusion in Metallen, Verlag J. Springer, Berlin 1939.

¹⁾ W. Jost: Diffusion und chemische Reaktion fester Stoffe, Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1937; J. A. Hedvall: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Verlag Joh. A. Barth, Leipzig 1938. ²⁾ Siehe z. B. Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen.

³⁾ G. Rigg, J. Inst. Metals 54, 183 [1934] ⁴⁾ C. Wagner, Z. physik. Chem. 21, 25 [1933].

⁵⁾ E. Scheil, Z. Metallkunde 29, 209 [1937].

⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. 211, 249 [1933].

umgeben, so weit voneinander entfernen, daß dieses zwischen ihnen hindurchschlüpfen kann. Es bietet also keine Schwierigkeiten, sich eine solche Diffusion im „Einlagerungsmischkristall“ vorzustellen, wie in Abb. 3 schematisch dargestellt ist.

Die zweite Art des Aufbaus eines Mischkristalls ist die, daß man sich aus dem Gitter des Grundmetalls einige Atome herausgenommen denkt und die dadurch frei werdenden Gitterplätze mit den Atomen des Zusatzmetalls besetzt. Dies ist vor allem dann möglich, wenn die Atome infolge ihrer Eigenschaften, wobei die chemische Ähnlichkeit und ihre Größe eine Rolle spielen, sich im Gitter ersetzen können, ohne daß dieses instabil wird. Die Diffusion, d. h. den Platzwechsel in einem solchen „Substitutionsmischkristall“, hat man sich anfänglich so vorgestellt, daß zwei Atome jeweils ihre Plätze tauschen (Abb. 4). Energetische Betrachtungen haben jedoch ergeben, daß ein solcher Platztausch außerordentlich unwahrscheinlich ist. Man mußte deshalb nach anderen Erklärungen suchen.

Es ist bekannt, daß ein Kristall in seiner ganzen Ausdehnung nicht so ideal aufgebaut ist, wie es bei einer periodischen Wiederholung der elementaren Anordnung der Fall sein müßte. Röntgenstrukturmessungen haben zwar ergeben, daß der Atomabstand außerordentlich konstant ist, aber die Ausdehnung, die ein ideal aufgebauter Kristallgitterblock hat, ist nur beschränkt. Es treten Kristallbaufehler auf. Zuerst hat *Smekal*⁷⁾ hierauf hingewiesen. Er nahm an, daß Störstellen auftreten, an denen die Gitterbausteine besonders locker gebunden sind. *Schottky* u. *Wagner*⁸⁾ entwickelten eine Theorie, die sich bei Salzen auch bestätigen ließ, daß in Kristallen stets eine gewisse Anzahl von Fehlstellen vorhanden ist, die entweder dadurch entstehen können, daß einzelne Gitterplätze unbesetzt bleiben, oder daß überzählige Bausteine eingebaut sind. Die sogenannten Fehlordnungsgrade, also die Zahl der Fehlstellen im Verhältnis zur Gesamtzahl der Gitterplätze, sind durch ein thermodynamisches Gleichgewicht geregelt. Ferner kennt man die sogenannte Mosaikstruktur⁹⁾, die durch eine Reihe von Beobachtungen sichergestellt ist. Sie beruht darauf, daß ein Kristall sich aus lauter einzelnen Blöcken zusammensetzt, deren Kantenlänge ungefähr 10^{-4} cm beträgt. In neuester Zeit hat *Graf*¹⁰⁾ noch auf eine neue Art der Fehlordnung hingewiesen, die sich im Mikroskop erkennen läßt. Zur Erklärung der Diffusion

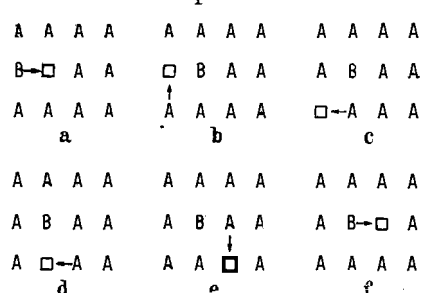


Abb. 5. Fremddiffusion im Substitutionsmischkristall über Gitterlücken.

auf die Atome des Zusatzes beschränkt. Man kann daher vermuten, daß auch bei Abwesenheit eines Zusatzes, also im reinen Metall, eine solche Beweglichkeit vorhanden sein wird, die man als Selbstdiffusion bezeichnet.

Zur Messung der Diffusionskonstanten (DK) hat sich folgender Weg am besten bewährt: Ein Zylinder des reinen Stoffs A wird mit einem solchen des Mischkristalls A + B in Berührung gebracht. Das Probestück wird dann auf die Diffusionstemperatur erhitzt und nach Beendigung des Versuches in Schichten geschnitten und analysiert. Man

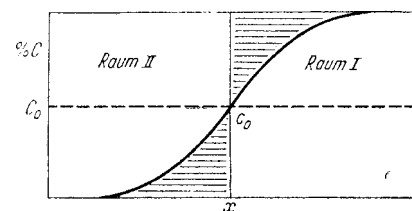


Abb. 6. Konzentrationsverteilung bei der Diffusion in unendlichen Halbräumen.

hat man zunächst mit Erfolg die Theorie von *Schottky* u. *Wagner* herangezogen.

Ein Blick auf die Abb. 5 zeigt, daß eine Diffusion im Substitutionsmischkristall nur vor sich gehen kann, wenn sich gleichzeitig Gitterbausteine des Grundmetalls bewegen. Es ist also die Beweglichkeit nicht

auf die Atome des Zusatzes beschränkt. Man kann daher vermuten, daß auch bei Abwesenheit eines Zusatzes, also im reinen Metall, eine solche Beweglichkeit vorhanden sein wird, die man als Selbstdiffusion bezeichnet. Zur Messung der Diffusionskonstanten (DK) hat sich folgender Weg am besten bewährt: Ein Zylinder des reinen Stoffs A wird mit einem solchen des Mischkristalls A + B in Berührung gebracht. Das Probestück wird dann auf die Diffusionstemperatur erhitzt und nach Beendigung des Versuches in Schichten geschnitten und analysiert. Man trägt dann den Konzentrationsverlauf graphisch gegen den Diffusionsweg auf und erhält eine Kurve, die symmetrisch zur ursprünglichen Grenzfläche verläuft (Abb. 6). Die Konzentration in der Grenzfläche ist gleich der halben Aus-

gangskonzentration. Aus dem Verlauf der Kurve läßt sich die Diffusionskonstante errechnen. Um einen Anhaltspunkt über die Größen zu geben, werden in Tab. 1 einige Diffusions-

Tabelle 1. Diffusionskonstanten.

Grundmetall	Diffundierender Stoff	Temperatur	DK $\text{cm}^2/\text{d} \cdot 10^3$	Grundmetall	Diffundierender Stoff	Temperatur	DK $\text{cm}^2/\text{d} \cdot 10^6$
Eisen	Kohlenstoff	925°	935	Eisen	Chrom	1150°	5,9
Eisen	Kohlenstoff	1250°	246	Eisen	Chrom	1300°	~300
Eisen	Stickstoff	800°	104	Kupfer	Gold	850°	0,2
Eisen	Stickstoff	1100°	3460	Kupfer	Gold	970°	12
Eisen	Silicium	900°	65,4	Kupfer	Platin	700°	0,1
Eisen	Silicium	1150°	125	Kupfer	Platin	960°	~1,5
Eisen	Mangan	960°	2,6	Kupfer	Nickel	700°	0,1
Eisen	Mangan	1400°	880	Kupfer	Nickel	950°	1,8

konstanten zusammengestellt. Es sei dazu bemerkt, daß die Diffusion von Ionen in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur etwa $1 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ beträgt. Besonders auffallend ist beim Vergleich der verschiedenen DK in Eisen, daß diese im Einlagerungsmischkristall (C) weitaus am größten ist.

Die Selbstdiffusion¹¹⁾ ist ebenfalls der Messung zugänglich. Sie läßt sich bestimmen, indem man in ein Metall ein radioaktives Isotop eindiffundieren läßt. Die Ergebnisse solcher Messungen an Pb sind in Abb. 7 aufgenommen.

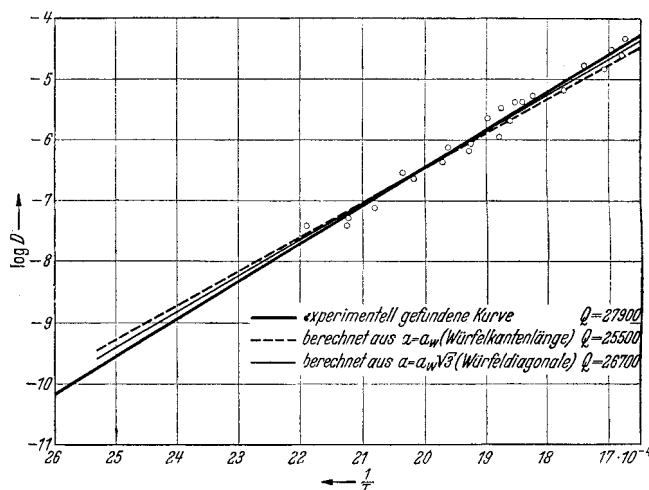


Abb. 7.

Selbstdiffusion des Bleis in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wir stellen uns nun die Frage, durch welche Umstände die Diffusion im festen Zustand beeinflusst wird. Die allgemeine Antwort darauf kann lauten: Durch alle Umstände, welche die Ordnung des Kristallgitters beeinträchtigen, oder, wie man sagt, die eine Auflockerung des Gittergefüges hervorrufen.

Hier wäre als erstes die Temperaturerhöhung zu nennen. Wie man schon aus der Abb. 7 sieht, in der als Abszisse der Logarithmus der Diffusionskonstanten und als Ordinate die reziproke absolute Temperatur einzutragen ist, besteht zwischen der Diffusionskonstanten und der Temperatur eine einfache Beziehung:

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

In dieser Gleichung hat die Größe Q eine besondere Bedeutung. Es ist die sogenannte Ablösearbeit, d. h. diejenige Energie, die ein Atom mindestens haben muß, um seinen Gitterplatz zu verlassen. Die Ablösearbeit beträgt für die Diffusion in Blei etwa 30 000 Calorien je Grammatom. Nach einer Betrachtung, die *Wagner* u. *Schottky* angestellt haben, kann man nun aus dieser Ablösearbeit die sogenannten Fehlordnungsgrade berechnen, d. h. den Bruchteil der Gitterplätze, die nicht richtig besetzt sind, also entweder Lücken

Tabelle 2. Fehlordnungsgrade.

Q	T = 400°	800°	1200° abs.
10000	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-1}$
25000	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$
40000	$1 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$

oder überzählige Atome aufweisen. Tab. 2 gibt einen Überblick über die Größen. Man erkennt, daß die Zahl der Fehlstellen mit wachsendem Q ab- und mit steigender Temperatur zunimmt. In der Nähe des Schmelzpunktes des Bleis wird diese Größe ungefähr den Wert 10^{-6} haben.

⁷⁾ Z. techn. Physik 8, 561 [1927].

⁸⁾ Z. physik. Chem. 11, 163 [1930].

⁹⁾ Siehe z. B. P. Ewald: Handbuch d. Physik, 2. Aufl., Bd. 23/2.

¹⁰⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 181 [1942].

¹¹⁾ J. Groh u. G. v. Hevesy, Ann. Physique 65, 216 [1920]; G. v. Hevesy u. O. Brutschev, Nature [London] 115, 674 [1925]; G. v. Hevesy u. W. Seith, Z. Physik 56, 790 [1929]; W. Seith u. A. Keil, Z. Metallkunde 25, 104 [1933].

Der Wert der Ablösearbeit steht bei kubisch-flächenzentrierten Kristallen in Beziehung zum Schmelzpunkt, wie Tab. 3 zeigt. Dabei sind die Selbstdiffusionen in Au

Tabelle 3.
Beziehungen zwischen Ablösearbeit Q und Schmelzpunkt T_s (abs. Temp.)

	Q	T_s	Q/T_s
Pb	28000	600	46,7
Au	62900	1337	47,0
Cu	61200	1356	45,1
			$\sim 46,3$

und Cu mit Hilfe künstlicher radioaktiver Stoffe bestimmt worden.

Ein weiterer Umstand, der eine Auflockerung des Gitters hervorruft, ist die Mischkristallbildung, da hierbei Fremdatome in das Gitter gebracht werden, die eine örtliche Verzerrung hervorrufen. Danach ist zu erwarten, daß die Diffusion eines fremden Stoffes rascher vor sich geht als die Selbstdiffusion. Bei einer Reihe von Messungen, bei denen verschiedene Metalle in Blei, Abb. 8, eindiffundierten, ließ sich dies bestätigen.

Eine Störung des Gitters wird beim Einbau fremder Atome dadurch bedingt, daß das Atom eine andere Größe

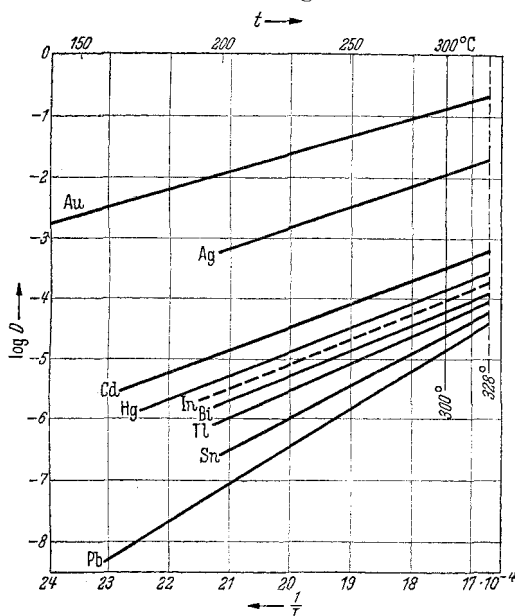


Abb. 8. Diffusion verschiedener Metalle in Blei.

hat, und zweitens dadurch, daß es infolge der Verschiedenheit des Aufbaus der äußeren Elektronenschale (Ladung, Wertigkeit) das elektrische Feld verzerrt. Welcher dieser beiden Einflüsse mehr hervortritt, zeigt Abb. 8. Lassen wir in das Blei seine Nachbarn im Periodischen System Thallium, Quecksilber, Gold eindiffundieren, so sehen wir, daß jeder Schritt eine bedeutende Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit mit sich bringt¹²⁾. Dabei erkennt man, daß die Steilheit der Kurven abnimmt, was wieder bedeutet, daß die Ablösearbeit kleiner wird. Ein fremdes Atom ist im Gitter demnach leichter ablösbar als die Atome des Grundmetalls. Daß dies mit der Abnahme der chemischen Verwandtschaft zusammenhängt und nicht nur mit dem Unterschied der Atomradien, sehen wir daran, daß das dem Blei chemisch ähnliche Zinn nur eine ganz geringe Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit hervorruft, obwohl die Größe des Atoms etwa dem des Quecksilbers entspricht. In dem genannten Beispiel hatten alle eindiffundierenden Atome einen kleineren Radius als das Grundmetall. Stellt man ähnliche Versuche mit Silber an und läßt darin der Reihe nach seine rechten Nachbarn Cadmium, Indium, Zinn und Antimon diffundieren, so sieht man, daß diese, obwohl ihr Raumbedarf größer ist als der des Silberatoms, rascher diffundieren.

Selbstverständlich muß die Diffusionskonstante auch von der kristallographischen Richtung abhängig sein. In einem Metallstück, das aus lauter ungeordneten kleinen Kriställchen besteht, wird man dies nicht beobachten können, da man nur einen Durchschnittswert erhält. Versuche zeigen diese Erscheinung jedoch deutlich an der Selbstdiffusion in einem Wismutkristall.

Die bisher beschriebenen Versuche sind stets an Mischkristallen mit ganz geringen Gehalten an Fremdmetallen angestellt, denn mit der Erhöhung der Konzentration müssen sich auch die störenden Einflüsse im Gitter verstärken, sobald die einzelnen Zonen, in denen die Fremdatome Verzerrungen des Gitters hervorrufen, sich überschneiden. Es ist demnach

zu erwarten, daß die Diffusion konzentrationsabhängig ist. Eine solche Konzentrationsabhängigkeit macht sich dadurch bemerkbar, daß die beiden Kurvenäste der Analysenkurve nicht mehr symmetrisch verlaufen. Ein Beispiel hierfür ist die Diffusion von Gold und Nickel, wie sie Grube dadurch ausführte, daß er ein Stück Nickel und ein Stück Gold miteinander erhitze. Da Gold und Nickel eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, diffundieren die beiden ineinander. Dabei geht das Nickel rascher in das Gold als umgekehrt.

Die Kurven des Konzentrationsverlaufs lassen sich, wie Matano¹³⁾ zeigte, nach Helmholtz auswerten. Eine große Reihe von Versuchen über die Konzentrationsabhängigkeit hat R. Mehl¹⁴⁾ angestellt, die gezeigt hat, daß die Diffusionskonstante mit wachsender Konzentration zunimmt, besonders dann, wenn das zugesetzte Metall den Schmelzpunkt erniedrigt. Seine Annahme, daß bei unendlich kleiner Konzentration stets der Wert der Selbstdiffusion erreicht wird, ist jedoch irrig.

Lassen wir nicht in einen einheitlichen Stoff, sondern in eine Legierung aus zwei Komponenten einen dritten eindiffundieren, so können wir von vornherein über den Diffusionsverlauf nur sehr wenig aussagen. Auf diesem Gebiet liegen noch nicht sehr viele Beobachtungen vor.

Eine größere Anzahl von Versuchen über die Diffusion von Kohlenstoff in legierten Stählen wurde von Houdremont u. Schrader¹⁵⁾ veröffentlicht. Da hier technische Gesichtspunkte der Zementationstechnik im Vordergrund standen, wurden die Diffusionskonstanten nicht zahlenmäßig festgelegt. Wie verwickelt die Erscheinungen sein können, zeigt eine Kurve, Abb. 9, des Konzentrationsverlaufs bei der Phosphorierung eines Kohlenstoffstahls von Bramley¹⁶⁾. Hier treibt der eindringende Phosphor den Kohlenstoff vor sich her.

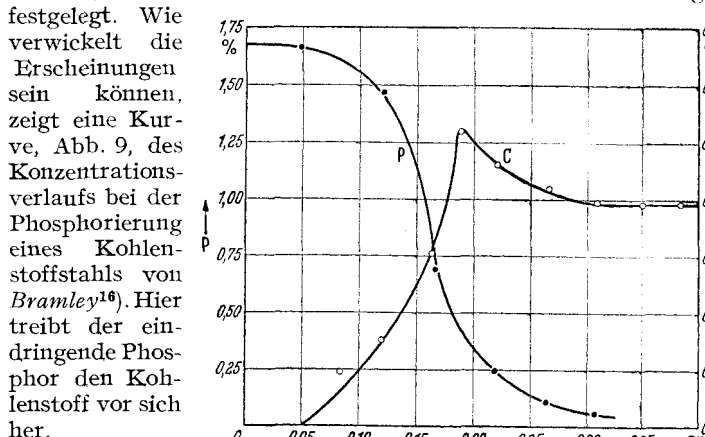


Abb. 9. Konzentrationsverlauf bei der Diffusion von P in einen C-haltigen Stahl. (Nach Bramley.)

Will man die Diffusionskonstanten in einem solchen ternären System verfolgen¹⁷⁾, so muß das Verhältnis zweier Komponenten zunächst gleichgehalten werden. Sollte z. B. die Diffusion von Kohlenstoff in einer Eisen-Nickel-Legierung von 90 % Fe und 10 % Ni gemessen werden, so müßte eine solche Probe mit einer, die z. B. 89,1 % Fe, 9,9 % Ni und 1,0 % C enthält, in Berührung gebracht werden. Allgemein gesagt, die beiden Legierungen müssen in Zweistoffsystemen auf der Verbindungslinie der binären Grundlegierung mit der Ecke der diffundierenden Komponente liegen (Abb. 10.)

Wollte man solche Untersuchungen über mehrere Legierungspartner und mehrere Konzentrationsstufen ausdehnen, so müßte man sich dazu eine große Menge wohl abgestimmter Legierungen erschmelzen, was außerordentlich schwierig ist. Wir haben deshalb zu unseren Versuchen einen anderen Weg gewählt. Wir kombinierten z. B. eine Eisen-Nickel-Legierung mit einer reinen Eisen-

Kohlenstoff-Legierung. Dieses System hat zunächst den Vorteil, daß das Nickel um viele Größenordnungen langsamer diffundiert als der Kohlenstoff, so daß die Grenzfläche in bezug auf das Nickel unverändert bestehen bleibt.

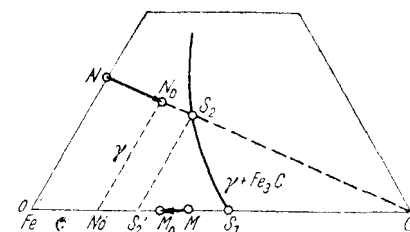


Abb. 10. Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs im Dreistoffsystem.

¹²⁾ W. Seith u. J. G. Laird, ebenda **24**, 193 [1932]; W. Seith u. H. Etzold, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 829 [1934].

¹³⁾ Proc. physico-math. Soc. Japan **15**, 405 [1933].

¹⁴⁾ Rhines u. R. F. Mehl, Amer. Inst. Nat. Eng. Techn. Publ. 883 [1938].

¹⁵⁾ Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 445 [1935].

¹⁶⁾ Trans. Faraday Soc. **31**, 707 [1935].

¹⁷⁾ Seith u. Bartschat, Z. Metallkunde **34**, 125 [1942].

Der Diffusionsverlauf des Kohlenstoffs ist nun nicht ohne weitere Annahme zu übersehen. Wie früher gezeigt wurde, stellt sich in einem binären System in der Grenzfläche die halbe Ausgangskonzentration ein. Diese können wir im vorliegenden Fall nicht mehr erwarten. Die Zusammenhänge gehen aus der schematischen Abb. 10 hervor. Auf der Kohlenstoffseite wird sich die Konzentration von M gegen O hin bewegen. Auf der Eisen-Nickel-Seite wird die Kohlenstoffkonzentration von N gegen N_0 ansteigen. Wir machen nun die Voraussetzung, daß in diesem System der *Nernstsche* Verteilungssatz gilt, d. h., daß das Verhältnis der Kohlenstoffkonzentrationen, die in den beiden Räumen, also an der Grenzfläche miteinander im Gleichgewicht stehen, gleich dem Verhältnis der Löslichkeiten ist.

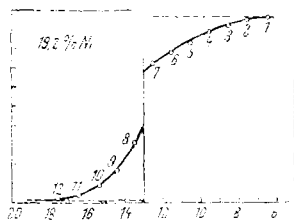


Abb. 11. Verteilung des Kohlenstoffs bei Nickel-Zusatz.

In unserer Konzentrationskurve wird sich das folgendermaßen auswirken: Es werden zwei Grenzkonzentrationen entstehen, die im Verhältnis der Löslichkeiten stehen. Also $C_L : C_R = L_2 : L_1$. Diese Aussage ist noch nicht eindeutig, denn es wird beliebig viele Konzentrationspaare geben, die diese Bedingungen erfüllen. (Abb. 11.)

Wir müssen noch eine Aussage machen über das Verhältnis der Diffusionskonstanten. Selbst wenn in beiden Räumen der Kohlenstoff die gleiche Löslichkeit hätte, würde sich, wie sich aus dem *Fickschen* Gesetz ableiten läßt, in der Grenze nicht die halbe Ausgangskonzentration einstellen, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit auf beiden Seiten die gleiche ist. Es gilt die Beziehung

$$C_L : (C_0 - C_R) = \sqrt{D_1} : \sqrt{D_2},$$

wo C_0 die Ausgangskonzentration darstellt

Damit sind die Konzentrationen in der Grenzfläche eindeutig festgelegt. Das Experiment hat unsere Voraussetzungen bestätigt. Für eine Legierung mit 10% Kobalt entnimmt man dem Zustandsdiagramm ein Verhältnis der Löslichkeiten von 1:0,94, während AB:AC auf Grund der Versuchsergebnisse zu 0,96 gefunden wird. Bei 20% Nickel ist das Verhältnis der Löslichkeit 1:0,61 und AB:AC = 0,65 (Abb. 11). Diese Voraussetzungen unserer Betrachtungen gelten zunächst nur für solche Legierungspartner, die kein Sondercarbid bilden.

Zum Schluß sei noch auf eine interessante Erscheinung hingewiesen. Metallkristalle sind aus Ionen aufgebaut,

die die Gitterplätze einnehmen, und Elektronen, die sich in diesem Gitter als Legierungselektronen frei bewegen können. Legt man eine Spannung an einen Metalldraht an, so gehen bekanntlich die Elektronen zum positiven Pol, während die Ionen nach dem negativen Pol gezogen werden, die sich infolge Starrheit des Gitters im allgemeinen jedoch nicht bewegen können. Haben wir einen Mischkristall vorliegen, wie im Fall des Eisen-Kohlenstoffs, so ist es wohl möglich, daß der in das Eisen eingelegte Kohlenstoff nach der Elektrode wandert, sofern er sich wie ein Metall verhält, d. h. Leitungselektronen abspaltet. Der Versuch¹⁸⁾ hat ergeben, daß dies tatsächlich zutrifft. Stellt man sich einen Eisendraht her, der abwechselnd aus gekohlten und ungekohlten Zonen besteht, erhitzt diesen mit Gleichstrom auf 1000°, so kann man schon nach mehreren Stunden beobachten, daß sich diese Zonen nach dem negativen Pol zu ausbreiten. In Abb. 12

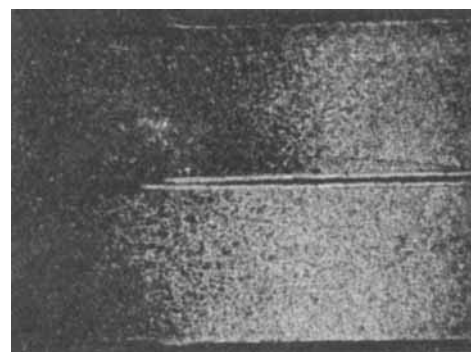


Abb. 12. Die Wanderung des Kohlenstoffs in Eisen unter Einwirkung des elektrischen Stromes

sieht man einen Teil eines solchen Drahtes, der in der Mitte einer solchen gekohlten Zone auseinandergebrochen ist und dessen beide Enden nebeneinandergelegt sind. Es ist deutlich zu sehen, daß in diesem Fall die Bewegung bevorzugt nach der Kathode hin geht. Eine Berechnung hat ergeben, daß die Beweglichkeit des Kohlenstoffs bei 1000° im Eisen den Wert von etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ beträgt. Hieraus ergibt sich eine Überföhrungszahl von $1,6 \cdot 10^{-6}$. Ähnliche Werte konnten auch bei den Systemen Palladium—Gold, Kupfer—Gold von *Jost*¹⁹⁾ und bei Kohlenstoff—Stickstoff, Kohlenstoff—Bor und Gold—Blei²⁰⁾ von meinen Mitarbeitern und mir beobachtet werden.

Eingeg. 24. Juli 1942. [A. 35.]

¹⁸⁾ W. Seith u. O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 551 [1935]. W. Jost u. R. Link, Z. physik. Chem. B **29**, 127 [1935]; G. Nehter, W. Jost u. R. Link, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 150 [1936].

²⁰⁾ W. Seith u. H. Etsch, ebenda **40**, 829 [1934]; **41**, 122 [1935]; W. Seith u. Th. Dayer, ebenda **44**, 258 [1938].

Die Polarographie als Hilfsmittel bei der Konstitutions-Aufklärung

Von Dr. GERHARD PROSKE, Deka Pneumatik GmbH, Fürstenwalde (Spree)

In einer Reihe bemerkenswerter Arbeiten hat *Shikata*¹⁾ Zusammenhänge zwischen dem polarographischen Verhalten organischer Verbindungen und ihrer Konstitution gefunden. Später haben *Winkel* u. *Proske*²⁾ eingehend die hier bestehenden Zusammenhänge untersucht, ferner auch *Semerano*³⁾. Abgesehen von ganz wenigen vereinzelten Arbeiten⁴⁾ ist jedoch kaum etwas in der Literatur zu finden, das darauf schließen läßt, daß man die Vorzüge dieser Methode allgemein erkannt hat. Es ist das Ziel dieser Abhandlung, zu zeigen, welche Konstitutions-Probleme auf polarographischem Wege mit Aussicht auf Erfolg bearbeitet werden können, welche Grenzen die Methode besitzt, und wie man nach dem heutigen Stand der Erkenntnisse bei derartigen Untersuchungen am besten vorgeht.

Grundlagen.

Zahlreiche organische Verbindungen beeinflussen in charakteristischer Weise das Strom-Spannungs-Diagramm, das man erhält, wenn man an eine Lösung dieser Substanz mit guter elektrischer Leitfähigkeit unter Verwendung von Quecksilber-Elektroden eine von 0 V an steigende Spannung anlegt. Diese Erscheinung beruht darauf, daß in der Nähe

der Kathode befindliche organische Molekeln elektrolytisch reduziert werden können. Dies ist z. B. bei Aldehyden, zahlreichen Ketonen und vielen ungesättigten Verbindungen der verschiedensten Art der Fall. Einzelheiten über den Mechanismus dieser Erscheinung sind noch nicht bekannt, eine Deutung ist von *Heyrovsky*, dem Schöpfer der polarographischen Methode, versucht worden⁵⁾. Die besondere Bedeutung der Methode für die Konstitutions-Ermittlung besteht nun darin, daß die Spannung, bei der die Depolarisation einsetzt, bei der Strom durch die Lösung zu fließen beginnt und bei der die Aufnahme des Wasserstoffs durch das organische Molekül erfolgt, in stärkstem Maße von den Substituenten beeinflusst wird, die sich in unmittelbarer Umgebung des den Wasserstoff aufnehmenden Molekül-Teiles befinden. Im folgenden Abschnitt wird dies an einem besonders gut untersuchten Beispiel ausführlich besprochen werden. Diese als Depolarisationsspannung (im folgenden DS abgekürzt) bezeichnete Spannung ist die bei der Bearbeitung von Konstitutions-Fragen interessierende Meßgröße. Über ihre Bestimmung mittels der polarographischen Apparatur sollen an dieser Stelle keine Angaben gemacht werden, es sei auf das zahlreiche vorliegende Schrifttum verwiesen⁶⁾.

¹⁾ *Shikata* u. *Tachi*, Bull. agric. chem. Soc. Japan **4**, 44 [1928].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1383, 1917 [1936]; **71**, 1785 [1938].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **63**, 801 [1933].

⁴⁾ *Bonino* u. *Scaramelli*, La ricerca scientifica, Progresso tecn. econ. naz. **8**, 11, 11, 186 [1933]; *Semerano* u. *Chisini*, Gazz. chim. Ital. **66**, 504 [1936]; *Lauer*, Klug u. *Harrison*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2775 [1939]; *Müller* u. *Baumberger*, ebenda **61**, 590 [1939]; *Baker*, *Davis* u. *Hemming*, J. chem. Soc. [London] **1940**, 692.

⁵⁾ A polarographic study of the electrokinetic phenomena of adsorption, electroreduction and overpotential displayed at the dropping mercury cathode. Actualités scientifiques et industrielles No. 90. Hermann et Cie., Paris 1934.

⁶⁾ Siehe z. B. das ausgezeichnete Werk über Polarographie von *Heyrovsky*, Wien 1941 (besprochen diese Ztschr. **55**, 360 [1942]); ferner *Winkel* u. *Proske*, diese Ztschr. **60**, 18 [1937]; *Hohn*, Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin 1937.