

Übereinstimmung sind, und Beutler und Josephy²⁴⁾ konnten zeigen, daß diese Häufigkeit sehr empfindlich selbst kleinen Energiedifferenzen gegenüber ist. Daß bei Annäherung an genaue Übereinstimmung der Energie die Häufigkeit so zunimmt, daß der Wirkungsquerschnitt den gaskinetischen tatsächlich um Größenordnungen übertrifft, geht aus Versuchen von Schütz²⁵⁾, Datta²⁶⁾ und neuerdings von Beutler²⁷⁾ hervor. Theoretisch wurde dieses Ergebnis von Nordheim²⁸⁾ abgeleitet und ganz kürzlich, nach den neuen Methoden der Wellenmechanik, von Kallman und London²⁹⁾ bestätigt.

Während nun für diesen Elementarvorgang das überraschende Ergebnis gegenüber den klassischen Vorstellungen in der Kinetik eine unter Umständen auf Vielfache gesteigerte Ausbeute war, liegt der Fall bei dem einfachen Vorgang der Atomrekombination gerade umgekehrt. Für diesen Fall hatte man früher ohne weiteres angenommen, daß jeder Zusammenstoß erfolgreich sei.

M. Polanyi hatte nun zunächst darauf hingewiesen, daß die große innere Energie, die das neugebildete Molekül infolge der freiwerdenden Rekombinationswärme hat, es zu einem sehr instabilen Gebilde machen muß, und gleiche Gedankengänge hatten auch K. F. Herzfeld und J. A. Christiansen vertreten. Von Born und Franck³⁰⁾ ist diese Folgerung streng aus der Erhaltung des Energie- und Impulssatzes einerseits und der Quantelung der inneren Energie andererseits abgeleitet worden. Nur wenn ein weiteres Atom oder Molekül beim Stoß als dritter Partner zugegen ist und die Überschußenergie aufheben kann, wird die Rekombination zum Erfolg führen — wenn man von den seltenen Fällen absieht, wo bei der Rekombination die Überschußenergie ausgestrahlt wird. Diese „Dreierstoßtheorie“ schien mit den geläufigen Vorstellungen zunächst unvereinbar, direkte experimentelle Beweise oder Gegenbeweise waren aber nicht leicht zu erbringen, da ja auf alle Fälle die Rekombinationsgeschwindigkeit zu groß ist, um bequem meßbar zu sein. Bodenstein³¹⁾ gelang es nun auf einem

Umweg, die Vereinigungsgeschwindigkeit der Bromatome zu bestimmen, und zwar aus der oben besprochenen Bromwasserstoffbildung. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich nämlich für die Dunkelreaktion zu $k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}$ und für die Lichtreaktion zu $k_2 \sqrt{\frac{k_{1a}}{k_5}}$, wobei die Konstanten nach den Nummern der Gleichungen beziffert sind. $\frac{k_1}{k_5}$, das Verhältnis der thermischen Dissoziations- und Rekombinationsgeschwindigkeit, ist aber auch gleich der Gleichgewichtskonstante K der thermischen Dissoziation, die ebenfalls experimentell ermittelt wurde, und es sind so alle Daten gegeben, um die Konstante k_5 der Wiedervereinigung zu bestimmen. Es ergab sich, daß nur etwa jeder 800ste Stoß erfolgreich war. Die durch die Dreierstoßtheorie geforderte Abnahme der Rekombinationsgeschwindigkeit mit sinkendem Totaldruck wurde in späteren Arbeiten von G. Jung und W. Jost³²⁾ gefunden und auch wiederum der spezifische Einfluß verschiedener Zusatzgase entsprechend der Spezifität der Energieübertragung. Spätere Untersuchungen anderer Forscher an atomarem Wasserstoff zeigen ein analoges Ergebnis, ebenso wie die Arbeiten von Polanyi und seinen Mitarbeitern über die Bildung von Alkalihalogeniden unter Flammenreaktion³³⁾. In letzteren Arbeiten wurde auch noch die Ausbeute bei einer weiteren Gruppe von Reaktionen bestimmt, die darin als eigentliche Elementarreaktionen bezeichnet wurden, nämlich der Reaktion eines Atoms mit einem Molekül unter Substitution. Hierfür scheint die Regel zu gelten, daß die Reaktion von der einen Seite ohne jede Aktivierungswärme verläuft und in entgegengesetzter Richtung mit einer Aktivierungswärme, die der Wärmetönung der Reaktion entspricht. Für die Reaktionen (3): $H + Br_2 = HBr + Br$ und (4): $H + HBr = H_2 + Br$ hatten Bodenstein und Jung³⁴⁾ aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses k_3/k_4 bei der Bromwasserstoffbildung den gleichen Schluß gezogen.

Es gibt noch eine Reihe von Fragen auf diesem Gebiete, deren Lösung von theoretischer sowohl wie von experimenteller Seite angebahnt ist; die hier angeführten Ergebnisse der modernen Kinetik bedeuten jedenfalls einen wichtigen Schritt auf dem Wege zur Beantwortung der quantitativ gestellten Frage nach den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten.

[A. 43.]

³²⁾ G. Jung und W. Jost, Ztschr. physikal. Chem. 1929, Abteilung B. W. Jost, ebenda 1929, Abteilung B.

³³⁾ Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, 1, 3, 21, 30, 62, 68 [1928].

³⁴⁾ Bodenstein und Jung, ebenda 121, 127 [1926].

Neuere Forschungen über Diffusion und elektrische Leitfähigkeit fester Salze.

Von Privatdozent Dr. WILHELM JANDER, Würzburg.

(Eingeg. 28. Februar 1929.)

Während man in früheren Jahren die Kristalle als Gebilde ansah, in denen die Kristallbausteine, Ionen, Atome oder Moleküle fest an bestimmte Gitterpunkte gebunden seien und höchstens um diese Schwingungen ausführen könnten, war man später gezwungen, diesen Standpunkt aufzugeben. Den ersten Anstoß dazu dürften wohl die Erfahrungen gegeben haben, die man beim Erhitzen von Metallen und Legierungen, besonders solchen, die deformiert waren, machte. Weit unterhalb des Schmelzpunktes können diese ihr Kristallgefüge verändern, sie rekristallisieren. Dann fand man Ähnliches auch bei Salzen. Es gesellten sich die Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit fester Salze hinzu, aus

denen erst qualitativ, dann quantitativ hervorging, daß fast alle typischen Salze den Strom unter Massentransport leiten. Weiter gelang der Nachweis, daß auch Salze, die Mischkristalle miteinander bilden, bei geeigneten Temperaturen ineinander zu diffundieren vermögen. In jüngster Zeit kam schließlich das Gebiet der Reaktionen im festen Zustande hinzu, deren Erforschung ergab, daß sehr viele Stoffe bei Abwesenheit jeglicher Flüssigkeiten in Reaktion treten können. Alle diese Erscheinungen mußten zu dem Schluß führen, daß die Bausteine des Kristalls befähigt sind, unter dem Einfluß einer bestimmten Kraft zu wandern, also Platzwechsel auszuführen. Die genaue Verfolgung aller dieser Vor-

²⁴⁾ Naturwiss. 15, 540 [1926].

²⁵⁾ Ztschr. Physik 35, 260 [1925]; 48, 67 [1928].

²⁶⁾ Ebenda 37, 625 [1926].

²⁷⁾ Vortrag im Gauverein Berlin der Dtsch. Physikal. Gesellsch., Januar 1929.

²⁸⁾ Ztschr. Physik 36, 496 [1926].

²⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, 2, 207 [1929].

³⁰⁾ Ztschr. Physik 31, 411 [1925].

³¹⁾ Bodenstein und Lütkemeyer, a. a. O.

gänge hat die Kenntnis über den Kristallzustand sehr erweitert, und man ist befähigt, Aussagen zu machen, die sowohl wissenschaftlich als auch technisch von hohem Interesse sind.

Während über die Reaktionen im festen Zustande im letzten Jahre vom Verfasser ein Fortschrittsbericht geliefert wurde (1)*), soll an dieser Stelle das wichtige Gebiet der Diffusion und elektrischen Leitfähigkeit fester Salze zusammenfassend behandelt werden, ein Gebiet, das gerade in letzter Zeit eingehend bearbeitet wurde. Dabei soll weniger Wert auf eine alles erfassende Literaturzusammenstellung, als vielmehr auf eine kritische Wiedergabe des gefundenen Tatsachenmaterials und der daraus gewonnenen Theorien gelegt werden.

Die Art der Elektrizitätsleitung (2).

Bevor irgendwelche Schlüsse aus der Leitfähigkeit gezogen werden können, ist der Nachweis notwendig, ob in den einzelnen Salzen Ionen- oder Elektronenleitung vorliegt. Gerade dieser Nachweis stößt auf recht erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Die einzige genaue Methode besteht in der Bestimmung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes. Gilt dieses quantitativ, so liegt reine Ionenleitung vor, fehlen jegliche Elektrolysenprodukte, so hat man es mit Elektronenleitung zu tun, während gemischte Leitung sich zwar durch Abscheidungen an den Elektroden kundtut, die aber geringer sind, als dem Faradayschen Gesetz entspricht. Von anderen Methoden wäre noch besonders die von G. C. Schmidt (3) angewandte, der Ionen- oder Elektronenemission erhitzter Salze im Vakuum, zu nennen. Es hat sich herausgestellt, daß die Salze den Teil, Elektron oder Ion, emittieren, mit dem sie die Elektrizitätsleitung durchführen. Alle weiteren Verfahren, wie auch z. B. die Aufnahme der Stromspannungskurve und damit der Nachweis etwaiger Polarisationserscheinungen, (4) können uns über die Natur der Elektrizitätsleitung nur Hinweise geben. Sie sind deshalb stets vorsichtig aufzunehmen, da sehr leicht Fehlschlüsse daraus gezogen werden können (5).

Bei der Prüfung des Faradayschen Gesetzes ist besonders darauf zu achten, daß man von reinsten Substanzen ausgeht und jede Selbstverunreinigung während der Elektrolyse verhindert. Am gefährlichsten dabei sind die leicht auftretenden Metallbrücken zwischen den Elektroden. Das sich abscheidende Metall setzt sich sehr häufig nicht als feste Schicht auf der Kathode ab, sondern es wächst in feinen Fäden und Dendriten in den Salzkristall bis zur Anode. Solche Metallbrücken, die schon innerhalb weniger Sekunden nach Stromschluß entstehen können, täuschen natürlich einen ganz falschen Leitfähigkeitscharakter vor. Unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßregeln ist besonders von T u b a n d t und Mitarbeitern (5) eine große Anzahl von Salzen untersucht worden. Dabei wurden manche Salze, die früher häufig den metallischen Leitern zugerechnet wurden, als Ionenleiter erkannt, wie z. B. α -Ag₂S und α -Cu₂S, während andere, bei denen man mit Bestimmtheit reine Ionenleitung erwartet hätte, Elektronenleiter sind. In nachstehender Tabelle ist eine Zusammenstellung derjenigen Stoffe wiedergegeben, deren Leitungscharakter als gesichert angesehen werden kann. [Literatur: T u b a n d t (5), F r e r s (28), F r i e d r i c h (4), J o f f é (20), P h i p p s (8), S c h m i d t (3); Zusammenfassung: S m e k a l (6).]

*) Literatur am Schluß der Arbeit.

Reine Ionenleiter:

Kationenleiter: NaCl, NaBr, NaNO₃, KCl, KBr, KNO₃, α , β -CuJ, α -Cu₂S, AgCl, AgBr, α , β -AgJ, AgNO₃, α -Ag₂S, Sb₂S₃ · 3Ag₂S, Sb₂S₃ · Ag₂S, As₂S₃ · 3Ag₂S, TlCl, TlBr, TlJ, Al(NH₄)(SO₄)₂ · 12H₂O.

Anionenleiter: CuCl₂, SrCl₂, BaF₂, BaCl₂, BaBr₂, BaJ₂, PbF₂, PbCl₂, PbBr₂, PbJ₂.

Gemischte Leiter: CuCl, β -CuBr, γ -CuJ, β -Cu₂S, β -Ag₂S.

Elektronenleiter: PbS, CdS, MoS₂, Sb₂S₃, SnS.

Außer den genannten Verbindungen dürften alle Haloide, Nitrate und wohl auch Sulfate der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, ebenso das LiH (7), zu den reinen Ionenleitern zu rechnen sein. Dagegen ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die Oxyde und Sulfide der Erdalkalimetalle, ferner die meisten anderen Oxyde und Sulfide der Schwermetalle, wie CuO, PbO, NiO, ZnS, HgS, zu den Elektronenleitern zu zählen sind (3). Die meisten Nitride und Carbide werden ebenfalls dieser Gruppe zugehören (9).

Während bei den Flüssigkeiten Anion und Kation sich ziemlich gleichmäßig am Strom beteiligen und die Überführungszahlen nur zwischen 0,2 und 0,8 schwanken, wurde bei der Ionenleitung der Kristalle gefunden, daß im wesentlichen nur ein Ion, Kation oder Anion den Elektrizitätstransport durchführt, daß also die Überführungszahl 1 ist. In der obigen Tabelle sind die Kationenleiter und Anionenleiter getrennt aufgeführt. Die gemischten Leiter sind mit ihrem Ionenanteil Kationenleiter. Scharf läßt sich aber diese Grenze nicht ziehen. Man hat neuerdings auch bipolare Leitung gefunden. So beteiligt sich beim NaCl, das bis 500° praktisch reiner Kationenleiter ist, oberhalb dieser Temperatur das Cl-Ion mehr und mehr am Stromtransport (8). Auch das PbJ₂ besitzt bipolare Leitfähigkeit.

Aus diesen Befunden geht zunächst qualitativ hervor, daß im Kristallgitter das eine Ion fester gebunden sein muß als das andere. Dabei hat sich bis jetzt als ausnahmslos gültige Regel herausgestellt, daß bei Salzen aus verschiedenwertigen Ionen stets das niederwertige lockerer im Kristallverband ist (4). Bei gleichwertigen Ionen wird der Elektrizitätstransport hauptsächlich durch das Kation getätigt, es muß also dieses leichter aus dem Kristallgitter herausgelöst werden können als das Anion.

Die spezifische Ionenleitfähigkeit kann bei einzelnen Stoffen enorm große Beträge annehmen. So wurde sie beim α -AgJ bei 145° zu 1,31 rez. Ohm und bei 252° zu 2,64 rez. Ohm gemessen, eine Größe, wie man sie nur bei den allerbesten Leitfähigkeiten wässriger Lösungen antrifft. Ähnliches findet man z. B. auch beim Ag₂S, Cu₂S, während dagegen die meisten anderen Salze im allgemeinen sehr große Widerstände besitzen, die häufig erst kurz unterhalb des Schmelzpunktes bequem meßbare Beträge annehmen.

Über die Elektronenleitung bei Salzen, die hier nur sehr kurz behandelt werden kann, ist folgendes zu sagen (6): Tritt sie auf, so bedeutet das zunächst nichts anderes, als daß die Ablösearbeit eines Elektrons von irgendeinem Atom oder Ion kleiner ist als die Arbeit, die notwendig ist, um ein Ion aus dem Kristallgitter zu lösen. Das wird selbstverständlich in erster Linie bei solchen Verbindungen sein, die sich nicht aus Ionen aufbauen, sondern im Kristall ein Atom- oder Molekülgitter besitzen. Man findet sie aber auch bei typischen Ionenleitern, wie z. B. bei den Erdalkalioxyden und -sulfiden. Daraus sieht man, daß es nicht angängig ist, ohne weiteres aus dem Leitfähigkeitscharakter auf den Verbin-

lungstyp zu schließen, wie es zum Teil versucht worden ist.

Die Diffusion.

Eng mit dem elektrischen Leitvermögen verknüpft ist das Diffusionsvermögen der Ionen im Kristall. Es ist ja leicht einzusehen, daß ein Ion, wenn es in einem Kristall unter der Wirkung einer elektrischen Spannung zu wandern vermag, auch zur Selbstdiffusion, d. h. zum inneren Platzwechsel neigen wird. Nun ist die direkte Bestimmung der Selbstdiffusion in den meisten Fällen unmöglich. Der einzige Weg besteht bei ganz wenigen Substanzen in der Anwendung der von Hevesy (10) benutzten radioaktiven Methode, wobei dem betreffenden Element oder Verbindung, wie Blei oder Bleichlorid, ein radioaktives Isotop zugesetzt und dessen Diffusion gemessen wird. Man ist demnach auf indirekte Verfahren angewiesen. Zwei Wege stehen dabei zur Verfügung, die Berechnung aus der elektrischen Leitfähigkeit und die Bestimmung der Diffusion eines zugesetzten Fremdstoffes, das mit dem Hauptsalz Mischkristalle bildet. Bei dem letzteren Verfahren, das bei Salzen besonders von Braune (11), Hevesy (12, 13) und Tubaandt (14) ausgearbeitet wurde, zeigte es sich zunächst, daß überall da, wo die elektrische Leitfähigkeit meßbar ist, leicht Diffusion eintritt. In der folgenden Tabelle finden sich die bis jetzt untersuchten Systeme aufgetragen, wobei bei den Salzpaaren, die mit einem Kreuz versehen sind, die Diffusion jedes Salzes in einem großen Überschuß des anderen, bei den ohne Kreuz dagegen nur die Diffusion des an zweiter Stelle genannten in einem Überschuß des zuerst geschriebenen gemessen wurde.

1. Salze mit einem gemeinsamen Ion:

$\alpha\text{-AgJ} + \alpha\text{-CuJ}^+$, $\alpha\text{-AgJ} - \text{LiJ}$, $\text{AgBr} - \text{NaBr}$, $\text{AgBr} - \text{LiBr}$,
 $\text{AgCl} - \text{CuCl}$, $\text{AgCl} - \text{NaCl}$, $\alpha\text{-Ag}_2\text{S} - \alpha\text{-Cu}_2\text{S}^+$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{Se}$,
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{Se}$, $\text{CuBr} - \text{AgBr}$.

2. Reziproke Salzpaare:

$2\text{AgJ} + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{CuJ} + \text{Ag}_2\text{S}$; $2\text{AgBr} + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{CuBr} + \text{Ag}_2\text{S}$;
 $2\text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{CuCl} + \text{Ag}_2\text{S}$; $2\text{AgJ} + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons 2\text{CuJ} + \text{Ag}_2\text{Se}$.

Aus dem erforschten Tatsachenmaterial läßt sich folgendes entnehmen:

1. Auf die Diffusion in Mischkristallen lassen sich die allgemeinen Diffusionsgesetze anwenden und damit die Diffusionskoeffizienten, D , berechnen.

2. Die Diffusion wird fast nur von einer Ionenart ausgeführt; diese ist die gleiche wie bei der elektrischen Leitfähigkeit. Deshalb tritt leicht meßbare Diffusion nur bei solchen Kombinationen ein, bei denen die Ionenleitung durch die nicht gemeinsamen Ionen erzeugt wird. Man findet aber auch stets eine sehr geringe Diffusion des anderen Ions, das sich praktisch nicht an der Elektrizitätsleitung beteiligt. So konnte Hevesy (10) einen geringen Platzwechsel des Pb im PbCl_2 feststellen, obwohl das Salz ein reiner Anionenleiter ist. Aus den Messungen Braunes (11) ergibt sich, daß in Silber- und Kupfersulfid auch das S-Ion etwas beweglich sein muß, denn er fand, daß der Diffusionskoeffizient des Se-Ions in Ag_2S bei 571° etwa $1,0 \cdot 10^{-4}$ qcm/Tag beträgt, während sich D von Cu-Ion im Ag_2S bei der gleichen Temperatur zu $6,11$ qcm/Tag, also rund fünf Zehnerpotenzen mehr errechnet. Im Cu_2S liegen die Verhältnisse ähnlich. Wenn man bedenkt, daß Cu-Ion dem Ag-Ion und Se-Ion dem S-Ion ähnlich ist, und daß deshalb die Selbstdiffusion von Ag' und S'' im Ag_2S in derselben Größenanordnung liegen wird, so erkennt man, daß die Bestimmung des Diffusionsvermögens ein viel feineres Mittel zur Ermittlung des Unterschiedes

des inneren Platzwechsels beider Ionenarten ist als die des elektrischen Leitvermögens.

3. Die Selbstdiffusion läßt sich aus der Fremddiffusion nur dann ohne weiteres der Größenordnung nach angeben, wenn das zugesetzte Fremdion sehr große Ähnlichkeit mit dem zu bestimmenden Ion hat. Dann kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, daß D der Selbstdiffusion ungefähr gleich D der Fremddiffusion sein wird. Es können aber auch sehr große Unterschiede auftreten, besonders wenn das Fremdion wenig Ähnlichkeit mit dem Hauption besitzt. Hier kann man aber den wahren Wert der Selbstdiffusion berechnen, wenn man die Leitfähigkeit der reinen Salze und des Mischkristalls, in dem man die Diffusion vorgenommen hat, und den Anteil, den jedes Ion zum Elektrizitäts-transport in dem betreffenden Mischkristall beiträgt, kennt. Es konnte von Tubaandt (14) gezeigt werden, daß dann

$$D_{\text{Selbstdiffusion}} = D_{\text{Fremddiffusion}} \cdot \frac{1-m}{1-n} \cdot \frac{k_0}{k}$$

ist. $1-m$ bedeutet dabei die Konzentration des Fremdions in Molenbrüchen, $1-n$ die Überföhrungszahl desselben, k_0 die spezifische Leitfähigkeit des reinen Hauptsalzes, also des Salzes, das im großen Überschuß vorhanden ist, und k die des betreffenden Mischkristalles. Mit Hilfe dieser Gleichung konnte Tubaandt bei einer Reihe von Salzen die Selbstdiffusion bestimmen. Während z. B. D von Na-Ion im Silberchlorid bei 238° etwa $3,5 \cdot 10^{-4}$ qcm/Tag und D von Cu-Ion bei der gleichen Temperatur $2,0 \cdot 10^{-2}$ qcm/Tag beträgt, demnach um vier Zehnerpotenzen verschieden ist, errechnet sich die Selbstdiffusion des Ag-Ion zu $0,9 \cdot 10^{-4}$ qcm/Tag bzw. $2,3 \cdot 10^{-4}$ qcm/Tag aus der obigen Formel, Werte, die nahe übereinstimmen.

4. Die Selbstdiffusion, die nach 3 berechnet ist, stimmt der Größenordnung nach überein mit dem Wert, den man durch Berechnung aus der Leitfähigkeit erhält. Es ist in wässriger Lösung bekanntlich

$$D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot B$$

(B = Beweglichkeit des Teilchens = Geschwindigkeit unter der Wirkung der Kraft 1, die sich ohne weiteres aus der Leitfähigkeit und der Überföhrungszahl der Ionen ergibt, N = Loschmidtsche Zahl). Überträgt man diese Gleichung auf Kristalle, so ist D gleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten. Man findet z. B. für AgCl bei 238° $2,0 \cdot 10^{-4}$ qcm/Tag, ein Wert, der mit dem oben berechneten übereinstimmt (14).

5. Bei den reziproken Salzpaaren tritt leicht Diffusion und damit also Reaktion im festen Zustande ein, wenn die beweglichen Ionen innerhalb jedes Salzpaars Mischkristalle bilden, wobei die Mischkristallbildung nicht lückenlos zu sein braucht. Im System $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{CuJ} \rightleftharpoons 2\text{AgJ} + \text{Cu}_2\text{S}$ z. B. bilden Ag_2S mit Cu_2S und AgJ mit CuJ Mischkristalle, und die beweglichen Ionen sind Ag' und Cu'. Dabei stellt sich nun bei bestimmter Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht mit der Zeit ein, das von beiden Seiten erreicht wird, ein Befund, der zuerst vom Verfasser (15) kurz theoretisch behandelt, von Tubaandt (14) dann aufgefunden wurde.

Die Abhängigkeit der Diffusion und des elektrischen Leitvermögens von der Temperatur.

Zur weiteren Erforschung der Salze im festen Zustande ist die Kenntnis des Temperaturkoeffizienten der Diffusion und des elektrischen Leitvermögens von ausschlaggebender Bedeutung. Ohne zunächst auf die innere

Struktur eines Kristalls näher einzugehen, muß sich allgemein folgende Gesetzmäßigkeit ergeben: Damit Ionenwanderung in einem Kristall eintreten kann, müssen einzelne Ionen eine solche Energie, E , besitzen, daß sie aus dem Gitterverband sich loslösen können. Nur diejenigen, die diese Energie oder eine größere besitzen, sind zur Ionenwanderung befähigt. Der Bruchteil aller dieser Ionen ergibt sich aber aus den Gesetzen der

Maxwell'schen Verteilung zu $C \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$. Daraus folgt, daß sowohl der Diffusionskoeffizient, D , als auch die spezifische Leitfähigkeit, k , von der Temperatur nach

$$D \text{ bzw. } k = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

abhängen muß. In A steckt aber außer der Anzahl wanderungsfähiger Ionen auch die Wanderungsgeschwindigkeit. Da letztere sich mit der Temperatur nur wenig ändern wird, wird man A in erster Annäherung als konstant ansehen können, zumal geringe Veränderungen von A gegenüber den sehr starken der e -Funktion kaum ins Gewicht fallen. B ist in dem obigen Ausdruck gleich E/R und wird Auflockerungswärme genannt (16). Bei den Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit von D und k , die sehr häufig ausgeführt wurden (18, 19, 20, 21, 22), hat sich nun gezeigt, daß in nicht zu großen Temperaturintervallen die Formel gut stimmt. Sie versagt aber bei allen Stoffen, bei denen Messungen über sehr große Intervalle vorliegen. Trägt man nämlich $\log k$ in Abhängigkeit von $1/T$ auf, so erhält man nicht, wie die Theorie verlangt, eine Gerade, sondern, wie es Abb. 1 veranschaulicht, eine gebrochene Linie. Während mehrere Forscher (18, 19) statt der theoretischen Formel eine Interpolationsgleichung

$$k = C e^{at}$$

benutzten, stellte S m e k a l (12) eine Gleichung mit zwei v a n 't H o f f - Gliedern auf:

$$K = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}}$$

Die Deutung dieser Gleichung lautet, daß in jedem Kristall zwei verschieden fest gebundene Ionen mit den Energiegrößen B_1 und B_2 vorhanden sind. Die Anzahl der wanderungsfähigen Ionen ist ebenfalls verschieden, da A_1 und A_2 sehr große Unterschiede zeigen. Der Gedanke liegt natürlich zunächst nahe, daß das eine Glied der Formel dem Kation, das andere dem Anion zukommt (8). Dieses wird aber ausgeschlossen, da z. B. beim Bleichlorid bis zum Schmelzpunkt fast reine Anionenleitung vorliegt. Das Blei kann demnach hier nicht für ein Glied verantwortlich gemacht werden. Ähnlich liegt es bei den Natriumhalogeniden, wo zwar bei hohen Temperaturen bipolare Leitung eintritt, doch soll auch für den Leitfähigkeitsanteil der Na-Ionen allein die zweigliedrige Formel gelten (17). Es bleibt demnach nichts anderes übrig, als beide Glieder auf eine einzige Ionenart zu beziehen. Wie das zu geschehen hat, soll weiter unten auseinandergesetzt werden.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Diffusion von der inneren Struktur.

Bei den bisherigen Betrachtungen war vorläufig vorausgesetzt worden, daß der innere Platzwechsel unabhängig von der Struktur des Kristalls sei, d. h. daß man dieselben Werte sowohl in einem Einkristall als auch in einem Vielkristall erhielte. Das ist aber sehr oft nicht der Fall. So fand z. B. H e v e s y (23) bei NaNO_3 ,

einen Unterschied des Leitvermögens um das 30- bis 50fache, T a m m a n n und V e s c i (19) an Alkalihalogeniden einen solchen bis zu 40%, und zwar leitet der Einkristall stets schlechter als eine Pastille aus einem Kristallkonglomerat. Auch das Diffusionsvermögen wird ähnliche Unterschiede aufweisen. An Salzen liegen zwar noch keine Messungen vor, dafür aber bei Metallen. So wurde von H e v e s y und O b r u t s c h e w a (24) bei Blei gefunden, daß der Selbstdiffusionskoeffizient im Einkristall nur 10^{-8} qcm/Tag 2° unterhalb des Schmelzpunktes betrug, während ein Kristallkonglomerat einen solchen von 10^{-4} qcm/Tag besitzt.

Weiter wurde gefunden, daß schon sehr geringe Zusätze das Ionenleitvermögen der Kristalle außerordentlich erhöhen können, besonders wenn die Fremdzusätze keine Mischkristalle mit der Grundsubstanz zu bilden vermögen (5, 29). Dabei wurde außerdem festgestellt, daß die Leitfähigkeitserhöhung nur dem wanderungsfähigen Ion der Grundsubstanz zuzuschreiben ist. Man kann sich das am besten dadurch erklären, daß durch die Zusätze die Korngröße stark herabgesetzt wird und deshalb diese Erscheinung ebenso zu deuten ist wie der Unterschied der Leitfähigkeit beim Ein- und Vielkristall.

Theoretische Vorstellungen.

Es kommt nun darauf an, das gesamte Tatsachenmaterial unter eine vernünftige theoretische Vorstellung zu bringen und sie mit anderen Tatsachen zu vergleichen. Das gelingt, wenn man den Mechanismus des inneren Platzwechsels erklären kann. Hier liegen hauptsächlich zwei Theorien vor, die von S m e k a l (17) und die von H e v e s y (13, 23). Andere, wie die von F r e n k e l (25) oder B r a u n b e c k (26) haben sich nicht als richtig erwiesen und sollen deshalb hier nicht weiter behandelt werden. Während es zunächst den Anschein hatte, als ob die Theorie von S m e k a l im krassen Widerspruch zu der von H e v e s y stünde, hat sich später herausgestellt, daß die Grundgedanken beider richtig sind, und daß sie nur zwei verschiedene Vorgänge des inneren Platzwechsels betrachten.

S m e k a l nimmt an, daß ein Kristall, auch wenn er äußerlich als Einkristall anzusehen ist, kein Ideal-kristall ist, sondern daß er aus einer Unzahl von kleinen idealen Gitterblöcken besteht und von allerfeinsten Poren durchsetzt ist. Man kann sich das wohl am besten in der Weise vorstellen, daß der Realkristall aus einem Gittersystem besteht, in dem einzelne Gruppen von Gitterbausteinen entfernt sind. Die Abmessungen der entstandenen Gitterhohlräume können von molekularer Größenordnung sein, können aber auch zum Teil den Charakter eines labyrinthisch verzweigten amikroskopischen Spaltennetzes tragen. S m e k a l gelangte zu dieser Anschauung auf Grund der Tatsache, daß sich die mechanischen Eigenschaften der Kristalle, wie Festigkeit, Verformung oder elektrischer Stoßdurchschlag, nicht aus der allgemeinen Gittertheorie berechnen lassen. Diese sind um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als die theoretischen. So soll z. B. die Festigkeit eines Idealkristalls 100–1000fach größer sein, als beim Realkristall gefunden¹⁾.

Wenn ein Kristall eine große Anzahl von Poren enthält, müssen an diesen sich zahlreiche Ionen befinden, die, wie an einer äußeren Oberfläche, eine kleinere Auflockerungswärme benötigen, um aus dem Kristallverband herausgelöst zu werden, als die, die im Innern

¹⁾ Siehe dagegen J o f f é (30), während P o l a n y i (31) für die S m e k a l'sche Theorie Argumente herbeiführt.

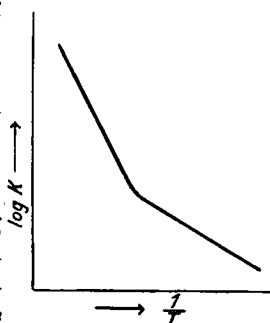


Abb. 1.

eines Gitterblockes sitzen. Diese Energiegröße müßte der Größenordnung nach für die ersten, die „Lockerionen“, halb so groß sein wie für die letzteren, die „Gitterionen“. Es ergibt sich weiter, daß auch die elektrische Leitfähigkeit und die Diffusion bei einseitiger Ionenwanderung von diesen beiden Gruppen durchgeführt werden muß. Damit ist auch die von Smekal aufgestellte Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit verständlich, die ja lautete:

$$K = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}}.$$

Die Konstanten A_1 und B_1 sind dabei den Lockerionen, A_2 und B_2 den Gitterionen zuzurechnen. Für diese Theorie spricht, daß das Verhältnis der Auflockerungswärmen, $B_1 : B_2$, tatsächlich stets 0,4–0,5 beträgt, wie es verlangt wird. Weiter wurde A_2 sehr viel größer als A_1 gefunden, und zwar ist das Verhältnis $A_2 : A_1$ etwa 10^6 . Das würde lauten, daß die Konzentration der Lockerionen ungefähr 10^{-6} beträgt. Schließlich konstatierte Smekal, daß die größere Leitfähigkeit eines Vielkristalls im Gegensatz zu der eines Einkristalls nur durch eine Vergrößerung von A_1 hervorgerufen ist, während A_2 , B_1 , B_2 bei Ein- und Vielkristall den gleichen Wert haben, d. h. die Anzahl der Lockerionen ist in einem Kristallitenkonglomerat größer als bei dem Einkristall.

Die Smekalsche Theorie hat sich bis jetzt bewährt bei den Alkalihalogeniden und ähnlichen Verbindungen, die sehr stark heteropolar sind und die bei gewöhnlichen Temperaturen zu den Isolatoren zu zählen sind. Bei diesen wird in der Hauptsache die Leitfähigkeit durch die Lockerionen bewerkstelligt. Außerdem gibt sie den Unterschied der Leitfähigkeit zwischen Ein- und Vielkristall gut wieder. Dagegen kann sie nicht die große Leitfähigkeit einer Reihe von Salzen, wie AgJ, Ag₂S, CuJ, erklären. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß hier die Beweglichkeit der Gitterionen bei Temperaturen nicht zu weit vom Schmelzpunkt entfernt so erheblich ist, daß der Beitrag, den die wenigen Lockerionen an der Leitfähigkeit liefern, völlig verschwindet. Das geht aus folgenden, von Blüh und Jost (27) herrührenden Überlegungen hervor: Nach Smekal ist die Konzentration der Lockerionen gleich 10^{-6} . Wird die Leitfähigkeit nur von diesen ausgeführt, so läßt sich aus dem spezifischen Leitvermögen und der Überföhrungszahl die Ionenbeweglichkeit berechnen. Für die oben genannten Salze findet man auf diese Weise im Feld 1 Volt pro Zentimeter Werte von etwa 10^3 cm/sec., Werte, die recht unwahrscheinlich sind. Weiter müßte die spezifische Leitfähigkeit sehr stark zunehmen, wenn man den Widerstand von Schichten mißt, die weniger als 10^6 Moleküllagen dick sind, da ja dadurch die Konzentration der Lockerionen vermehrt werden muß. Von Blüh und Jost (27) angestellte Versuche an AgJ-Schichten von 10^{-5} cm ließen aber keinerlei Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit erkennen, während nach der Smekalschen Theorie eine Erhöhung um das 1000fache hätte eintreten müssen. Die dem AgJ ähnlichen Substanzen, wie Ag₂S, CuJ, Cu₂S und andere werden sich genau so verhalten, d. h. also, die Lockerionenstruktur übt bei Temperaturen um 200° hier keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit aus. Das kann man auch schon daran sehen, daß bei den angegebenen Verbindungen ein Unterschied der Leitfähigkeit zwischen Ein- und Vielkristall nicht gefunden wurde.

Zur Erklärung des großen Leitvermögens der oben genannten Salze dienen die theoretischen Vorstellungen von Hovessy (13, 23): Danach sind im idealen Ionen-

gitter nur beim absoluten Nullpunkt alle Ionen symmetrisch gelagert. Bei Entfernung von diesem treten immer größer werdende Schwingungen um die Ruhelage ein, wodurch sich Kation und Anion weitgehend nähern können. Bei einer solchen starken asymmetrischen Annäherung wird die Elektronenhülle des Anions zum Kation gezogen werden können, und zwar um so stärker, je deformierbarer das Anion und je deformierender das Kation ist, d. h., je geringer die Elektroaffinität von Kation und Anion ist. In solchen Fällen werden leicht Gebilde entstehen, die sich den neutralen Atomen nähern, und es wird an diesen Stellen ein Ion durch geringer gewordene elektrostatische Anziehungskräfte weniger fest gebunden sein. Es wird leicht zum Platzwechsel neigen. Daraus folgt, daß dieser bei Ionen-gittern dann am leichtesten eintreten wird, wenn das Salz aus einem leicht deformierbaren Anion und stark deformierenden Kation besteht. Sehr gut lassen sich diese Verhältnisse bei Silbersalzen verfolgen. Lagert man an das stark deformierende Silberion Anionen, die mehr und mehr deformierbar sind, der Reihe nach an, also etwa NO₃, Cl, Br, J, S²⁻, Te²⁻, so steigt der Selbstdiffusionskoeffizient, den man aus der Leitfähigkeit oder aus der Diffusion von Cu²⁺ berechnet hat (s. oben), vom Nitrat zum Jodid stark an, um dann bis zum Tellurid ziemlich konstant zu bleiben (s. Abb. 2). Das Ag-Ion ist beim Übergang von Nitrat zum Jodid immer „unvollkommener“ geworden. Geht man jetzt vom Ionengitter zum Atomgitter über, indem man die Reihe vom Tellurid fortsetzt über das Antimonid, Silber-Zinn-Verbindung, Goldmischkristalle zum reinen Silber, so findet man hier eine starke Abnahme des inneren Platzwechsels. Gehen wir also von der heteropolaren Verbindung successive zum Metall, so findet man stets den leichtesten inneren Platzwechsel bei den Übergangsgliedern, den unvollkommenen Ionenverbindungen bzw. den unvollkommenen metallischen Verbindungen. Ganz ähnlich verhalten sich auch die Anionen. Hier können wir successive vom Ionengitter zum Molekül-gitter übergehen, wie z. B. bei der Reihe NaCl—CdCl₂—PbCl₂—SbCl₃—AsCl₃—NbCl₅—Cl₂. Auch hier ist der innere Platzwechsel bei den Übergangsgliedern (PbCl₂) am stärksten und nimmt nach beiden Seiten hin stark ab.

Zusammenfassend kann demnach über den Mechanismus der Elektrizitätsleitung und der Diffusion in festen Salzen folgendes ausgesagt werden: Die Größe des inneren Platzwechsels hängt von zwei Faktoren ab, 1. dem Bau der Realkristalle und der Anwesenheit von Lockerionen, und 2. von dem inneren Bau des Kristallgitters, der vom Größenverhältnis und den Deformationseigenschaften der Bausteine abhängig ist. Bei stark heteropolaren Verbindungen wird der innere Platzwechsel zum größeren Teil durch die Lockerionen bewerkstelligt, während bei den unvollkommenen Ionenverbindungen das ideale Gitter schon so aufgelockert ist und damit so große Selbstdiffusion zeigt, daß die Lockerionenstruktur völlig in den Hintergrund tritt. [A. 33.]

Literaturverzeichnis.

1. W. Jander, Ztschr. angew. Chem. 41, 73 [1928].
2. Siehe auch zusammenfassenden Bericht über dieses Kapitel bis zum Jahre 1924: Gudden, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III, 116 [1924].

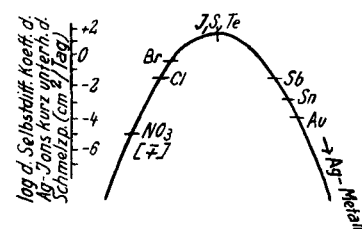


Abb. 2.

3. G. C. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. 30, 440 [1924]; Ann. Physik 75, 337 [1924]; 80, 588 [1926]; 82, 664 [1927].
4. Friedrich und Mitarbeiter, Ztschr. Elektrochem. 32, 566 u. 576 [1926]; Ztschr. Physik 45, 449 [1927].
5. Tubandt und Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. 87, 513 u. 543 [1914]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 110, 196 [1920]; 115, 105 [1921]; 117, 1 u. 48 [1921]; 160, 222 u. 297 [1927]; 165, 195 [1927]; Ztschr. Elektrochem. 26, 358 [1920]; 29, 313 [1923]; 31, 84 [1925].
6. Smekal, Ztschr. techn. Physik 8, 561 [1927].
7. Peters, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 131, 140 [1923].
8. Phipps und Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 112 [1926]; 50, 2412 [1928].
9. Friedrich, Ztschr. Physik 31, 813 [1925]; 34, 637 [1925]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 145, 127 [1925].
10. v. Hevesy, Ztschr. Physik 2, 148 [1920].
11. Braune, Ztschr. physikal. Chem. 110, 147 [1924]; 112, 271 [1924]; Ztschr. Elektrochem. 31, 576 [1925].
12. v. Hevesy u. Rienäcker, Ann. Physik 84, 674 [1927].
13. v. Hevesy, Ztschr. Elektrochem. 34, 464 [1928].
14. Tubandt u. Mitarb., Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166, 27 [1927]; 177, 253 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. 129, 69 [1927].
15. W. Jander, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 113 [1927].
16. Fischbeck, Ebenda 165, 46 [1927].
17. Smekal, Physikal. Ztschr. 26, 707 [1925]; 27, 837 [1926]; Ztschr. Physik 36, 288 [1926]; 45, 869 [1927]; Ann. Physik 83, 1202 [1927]; Ztschr. techn. Physik 7, 535 [1926]; 8, 561 [1927]; Ztschr. Elektrochem. 34, 472 [1928]; Naturwiss. 10, 799 [1922]; 16, 262 u. 743 [1928]; Wien. Anz. 1928, Nr. 8 u. 11.
18. Benrath u. Mitarb., Ztschr. physikal. Chem. 64, 693 [1908]; 77, 257 [1911]; 96, 474 [1920].
19. Tammann u. Vesci, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 150, 355 [1926].
20. Joffé, Ann. Physik 72, 461 [1923]; Ztschr. Physik 35, 446 [1926].
21. v. Seelen, Ztschr. Physik 29, 125 [1924].
22. v. Rautenfeld, Ann. Physik 72, 617 [1923]; 75, 848 [1924]; Ztschr. techn. Physik 5, 524 [1924].
23. v. Hevesy, Ztschr. Physik 10, 80 [1922]; Ztschr. physikal. Chem. 101, 337 [1922]; 127, 401 [1927].
24. v. Hevesy u. Obrutschewa, Nature 115, 674 [1925].
25. Frenkel, Ztschr. Physik 26, 137 [1924]; 35, 652 [1926].
26. Braunbeck, Ztschr. Physik 38, 549 [1926]; 44, 684 [1927].
27. Blüh u. Jost, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, 1, 270 [1928].
28. Frers, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1693 [1924]; 60, 864 [1927]; 61, 377 [1928].
29. Ketzner, Ztschr. Elektrochem. 26, 77 [1920].
30. Joffé, Physikal. Ztschr. 28, 911 [1927]; Naturwiss. 16, 744 [1928]; s. a. Bericht v. Jordan, Naturwiss. 16, 460 [1928].
31. Polanyi, Naturwiss. 16, 1043 [1928].

Fortschritte der anorganischen Chemie seit 1925.

Von Privatdozent Dr. WILHELM KLEMM, Hannover.

(Eingeg. 20. Februar 1929.)

Inhaltsübersicht:

- I. Allgemeines über Atom- und Molekülbau.
 - a) Atombau.
 - b) Chemische Bindungsarten (Allgemeines).
 1. Salze.
 2. Nichtmetall-Moleküle.
 3. Diamantartige Stoffe.
 4. Metalle.
 5. Edelgase.
- II. Das Verhalten der Stoffe, beurteilt auf Grund von Messungen.
 - A. Die Durchführung der Messungen.
 1. Allgemeines.
 2. „Physikalische“ Reinheit.
 3. Einiges über Versuchstechnik.
 - B. Die Messungsergebnisse.
 1. Gleichgewichte und Kinetik.
 2. Die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen.
 - a) Salze und flüchtige Halogenide.
 - b) Ionen- und Atombindung bei binären Gasmolekülen.
 - c) Ionengitter und diamantartige Stoffe.
 - d) Metalle und diamantartige Stoffe.
 - e) Metalle und Salze.

Der heutige Zustand der wissenschaftlichen anorganischen Chemie ist durch zwei Dinge gekennzeichnet. Einmal ist sie zurzeit ein Wiederaufbaubereich; führte sie doch von der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts bis zur Jahrhundertwende neben der beherrschenden organischen Chemie ein sehr bescheidenes Dasein, und erst in jüngster Zeit hat sie sich wieder als gleichberechtigt durchgesetzt. Infolgedessen fehlen rein äußerlich — namentlich in Deutschland — vielfach Arbeitsmöglichkeiten und Mittel. Zum anderen aber ist die Forschungsrichtung zurzeit ganz uneinheitlich, denn in gewisser Weise befinden wir uns an einer Zeitwende bezüglich der Forschungsziele. Nachdem etwa mit Berzelius die Analyse des von der Natur gegebenen Materials in qualitativer und zum großen Teil in quantitativer Beziehung in den wesentlichsten Zügen festgelegt war, bedeutete das 19. Jahrhundert, namentlich in seinen letzten Jahrzehnten, eine Zeit der Synthese und präparativen Feinarbeit, wie sie z. B. in der ungeheuren Zahl von Komplexverbindungen der 5. bis 8. Gruppe des periodischen Systems ihren augenfälligsten Ausdruck fand. Für diese Zeit war zunächst das Endziel die Reindarstellung irgendeiner Verbindung und die Aufklärung der „Konstitution“. Als dritte Periode kann man dann die Zeit der messenden anorganischen Chemie bezeichnen, wie sie jetzt sehr stark in den Vordergrund tritt. Das Bezeichnende dieser Richtung ist, daß sie auf sehr breiter Basis ruht; es vereinigen sich: der theoretische Physiker,

der vielfach Problemstellung und Versuchsauswertung gibt; der Experimentalphysiker, der die Meßmethoden in ihrer prinzipiellen Form geliefert hat (die aber vielfach abgeändert werden müssen, vgl. S. 471); der physikalische Chemiker, der die Anwendung des Messens auf chemische Dinge überhaupt lehrt; als stets gern gesehene Freunde Mineraloge und Röntgenograph, die die Kenntnis der Kristallstrukturen vermitteln; schließlich der präparative und analytische Anorganiker, der für die Reindarstellung des Versuchsmaterials und die Prüfung auf Reinheit verantwortlich ist. Dementsprechend werden in diesem Referat theoretische und Versuchsergebnisse aus allen diesen Gebieten und von den verschiedenartigsten Forschungsstätten zu nennen sein, die oft recht weit ab von der „zünftigen“ anorganischen Chemie zu liegen scheinen, die der moderne Anorganiker aber zum mindesten in ihren wesentlichen Ergebnissen kennen muß.

In dem letzten Bericht¹⁾ waren die verschiedenen Formen der chemischen Bindung näher behandelt worden. Da hierfür eine Reihe wesentlicher neuer Gesichtspunkte entwickelt ist, soll in einem ersten Abschnitt dieses Thema in allgemeiner Form nochmals gestreift werden. In einem zweiten Abschnitt wird über anorganisch-chemische Messungen und ihre Auswertung in spezieller Form berichtet. In einem dritten Kapitel

¹⁾ W. Klemm, Ztschr. angew. Chem. 38, 1, 26 [1925].