

wertvoller Regeln für die durch Pyknometrierung und Atomgewichtsmessung gewonnenen Ergebnisse über das Molvolumen. Als Beispiele solcher Regeln seien angeführt: 1. Das Molvolumen vieler Verbindungen läßt sich aus einem System von Atom- oder Ioneninkrementen linear berechnen. 2. Das mittlere Atomvolumen in einem Legierungssystem ist meistens eine recht glatte, allerdings „durchhängende“ Funktion der Zusammensetzung.

Letzten Endes ist die Volumenchemie eine Be- trachtung und Systematik des isotropen Teils eines durch Änderung der Verbindungspartner (d. h. durch Morphotropie) erzeugten Dehnungstensors, und es erhebt sich sofort die Frage, ob nicht ebenfalls gewisse Regeln für den vollen morphotropen Dehnungstensor gelten. Man erkennt, daß in der obigen Betrachtung der Achsverhältnisse von dem isotropen Teil abgesehen bzw. sogar in gewisser Weise über ihn verfügt wurde. Eine wahre „Raumchemie“ muß natürlich aus beiden Betrachtungen zusammengesetzt sein, und die Unterdrückung der Volumenchemie geschah oben nur zur Abkürzung der Darstellung. Während die Volumenchemie in erster Näherung von strukturellen Kenntnissen absehen kann, ist die „Verzerrungskhemie“ auf die

Kenntnisse der Strukturen angewiesen, denn wie anders könnten Verzerrungen eines Baumusters bei morphotropen Änderungen bestimmt werden? Meistens wird aber kein Gebrauch gemacht von der ganzen Strukturangabe, sondern lediglich von der Translationsgruppe und der Zahl der Atome je Zelle, die aus den Kenntnissen über spezifisches Gewicht, Atomgewicht und Translationsgruppe folgt. Man erschließt daraus die Vermutung, daß zwar die Einzelheiten der Atomanordnung innerhalb der Zelle aus einer umfassenderen Theorie der chemischen Bindung folgen, aber die Verzerrungen ähnlich wie in der Volumenchemie mit einfacheren Hilfsmitteln erfaßt werden können. Ein Beispiel dafür, daß das in der Tat zutrifft, ist obige Dehnungsregel, die zutrifft, ohne daß für die Atomanordnung mehr als allgemeine Verwandtschaft vorausgesetzt wird. Wie in der Einleitung erwähnt, sind Regeln über physikalische Größen einerseits Hilfsmittel zur Ordnung der Erfahrung und andererseits Gegenstand der Deutung. Während Aussagen der Volumenchemie den Theorien der Ortsdichte im Elektronengas zugänglich sind, dürften Aussagen über Verzerrungen ein Hinweis sein für die Ortskorrelation im Elektronengas.

Überführungsmessungen zur Bestimmung der Beweglichkeiten von ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ und Pb in geschmolzenen LiCl—PbCl₂-Gemischen

Von A. KLEMM und E. U. MONSE *

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 12 a, 319—334 [1957]; eingegangen am 20. Januar 1957)

Leitfähigkeitsmessungen und die Beobachtung wandernder Grenzen bei 650° C ergeben, daß die Beweglichkeit von Pb im ganzen Mischungsbereich mit der LiCl-Konzentration ansteigt, während die Beweglichkeit von Li bei 20 äqu. % LiCl ein Minimum besitzt. Aus der Isotopenanalyse folgt, daß die reduzierte relative Beweglichkeitsdifferenz der Li-Isotope (Masseneffekt) zwischen 100 und 20 äqu. % LiCl nahezu konstant gleich —0,14 ist, dann aber ansteigt und bei 5 äqu. % LiCl den Wert —0,27 erreicht. Es wird die Meßbarkeit von Beweglichkeiten in geschmolzenen Gemischen allgemein behandelt, eine Theorie der wandernden Grenzen gegeben und das experimentelle Ergebnis beim System LiCl—PbCl₂ diskutiert.

Unser Kenntnis über die Beweglichkeiten der Ionen und Isotope in Mischungen geschmolzener Salze und Metalle sind bisher sehr spärlich. In der Literatur fanden wir nur bei folgenden Systemen

* Dissertation Mainz 1957 (D 77).

¹ Vgl. K. E. SCHWARZ, Elektrolyt. Wanderg. in flüss. und fest. Metallen, Leipzig 1940.

² R. LORENZ u. G. FAUSTI, Z. Elektrochem. 10, 630 [1904].

³ K. E. SCHWARZ, Z. Elektrochem. 47, 144 [1941]. Die von SCHWARZ für geschmolzene AgNO₃—AgCl-, AgNO₃—AgBr- und AgNO₃—AgJ-Gemische auf Grund von Diffusionspotentialmessungen angegebenen Beweglichkeiten hielten

diesbezügliche Daten: Verschiedene Metall-Mischungen, insbesondere Amalgame¹, KCl—PbCl₂², SnCl₂—SnJ₂³, KCl—LiCl⁴, ^{39,41}KCl—LiCl⁴, ^{22,24}NaNO₃—KNO₃⁵, ^{6,7}LiNO₃—NaNO₃—KNO₃⁶.

einer Nachprüfung durch Überführungsmessungen nicht stand, worüber demnächst in dieser Zeitschrift berichtet werden soll.

⁴ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. P. HOERNES, Z. Naturforschg. 2 a, 245 [1947].

⁵ M. CHEMLA u. B. BONNIN, C. R. Acad. Sci., Paris 241, 1288 [1955].

⁶ M. CHEMLA, C. R. Acad. Sci., Paris 242, 1450 [1956].



Als Grundlage für weitere Forschungen auf diesem Gebiet sollen hier einige Verfahren beschrieben werden, mit denen man Beweglichkeiten in zusammengesetzten Schmelzen messen kann. Im Anschluß daran wird über Versuche am System LiCl – PbCl₂ berichtet.

Die Methoden, welche wir hier behandeln wollen, beruhen auf den durch die Beweglichkeitsunterschiede hervorgerufenen Entmischungsvorgängen in Schmelzen bei Durchgang von Gleichstrom. Diese Entmischungen kann man entweder nach dem Stromdurchgang durch chemische und isotopische Analyse der Produkte feststellen, oder während des Stromdurchgangs durch direkte Geschwindigkeitsmessungen verfolgen. So teilen sich die Methoden in zwei Gruppen ein, die wir nacheinander behandeln werden. Dem mögen aber einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt werden.

1. Allgemeines über Beweglichkeiten und ihre Meßbarkeit

Bei Diskussionen über Ionenschmelzen werden oft komplexe Teilchenarten als existent angenommen. Solche Teilchenarten stellen bei den Überführungsversuchen meistens keine resistenten Gruppen dar, ihre Mengen ändern sich vielmehr bei Milieu- und Temperaturänderungen durch Neubildung oder Zerfall, und die Bestimmung ihrer Beweglichkeiten auf Grund von Entmischungsvorgängen ist nicht möglich. Bei den hier zu besprechenden Methoden werden die Beweglichkeiten von Teilchenarten bestimmt, die bei den Überführungsversuchen resistent sind. Als solche kommen Isotope, Elemente und stabile Elementgruppen wie NO₃ in Frage. Wir bezeichnen sie im folgenden als die Komponenten der Schmelzen und nehmen an, daß ihre Mengen durch chemische und isotopische Analyse der Schmelzen zweifelsfrei feststellbar sind.

Die Beweglichkeiten b_{ik} , um deren Bestimmung es hier geht, sind die Geschwindigkeiten von Komponenten i in bezug auf Komponenten k , dividiert durch die den Transport hervorrufende elektrische Feldstärke. Die Beweglichkeiten in Schmelzen sind also doppelt indizierte Größen, solange kein Grund besteht, eine der Komponenten als allgemeine Bezugskomponente auszuzeichnen oder sonstwie ein Bezugssystem einzuführen.

In einem Gemisch aus Z Komponenten gibt es Z^2 solche Beweglichkeiten. Diese genügen den Gleichungen

$$\begin{aligned} b_{ik} &= b_{ij} - b_{kj}, \\ \text{insbesondere } b_{ii} &= 0 \text{ und } b_{ik} = -b_{ki}. \end{aligned} \quad (1)$$

Folglich können alle Z^2 -Beweglichkeiten mittels der Gl. (1) angegeben werden, wenn $Z - 1$ voneinander unabhängige Beweglichkeiten bekannt sind.

Zwischen den Beweglichkeiten der Isotope eines Elements bestehen näherungsweise Beziehungen der Art

$$\frac{b_{hk}}{m_h - m_k} = \frac{b_{jl}}{m_j - m_l}, \quad (2)$$

wo die m_i die Isotopenmassen sind. Mittels Gl. (2) können die Beweglichkeiten aller Isotope eines Elements relativ zueinander berechnet werden, wenn die Beweglichkeit zweier beliebig herausgegriffener Isotope relativ zueinander gemessen ist.

Wenn die elektrischen Ladungen der Komponenten einer Schmelze bekannt sind, dann kann eine der Beweglichkeitsmessungen durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ersetzt werden, denn die Äquivalentleitfähigkeit Λ der Schmelze ist durch die Beziehung

$$\frac{\Lambda}{F} = \sum_{i=1}^K \alpha_i b_{ik} - \sum_{i=K+1}^{K+A} \alpha_i b_{ik} \quad (3)$$

mit den Beweglichkeiten verknüpft. Dabei ist F die FARADAY-Konstante, α_i der Äquivalentbruch der Komponente i , und k eine beliebige Bezugskomponente. Die Zuordnung der Indizes ist folgende:

Positive Komponenten: $i = 1, 2, \dots, K$,
Negative Komponenten: $i = K+1, K+2, \dots, K+A$.
Die Äquivalentbrüche sind so definiert, daß

$$\sum_{i=1}^K \alpha_i = 1, \quad \sum_{i=K+1}^{K+A} \alpha_i = 1. \quad (4)$$

In einem Gemisch zweier Salze mit gemeinsamem Anion ($K = 2, Z = 3$) oder in einem reinen Salz mit zwei isotopen Kationen und einem Anion ($K = 2, Z = 3$) ist z. B.

$$\begin{aligned} b_{13} &= \frac{\Lambda}{F} + (1 - \alpha_1) b_{12}, \\ b_{23} &= \frac{\Lambda}{F} - \alpha_1 b_{12}, \end{aligned} \quad (5)$$

und die Aufgabe ist mit der Messung der Äquivalentleitfähigkeit Λ sowie der Beweglichkeit b_{12} der Kationen gegeneinander gelöst.

Auch bei Salzgemischen mit mehr als drei Komponenten bekannter Ladung erübrigt sich bei Kenntnis der Leitfähigkeit die Messung der Beweglichkeiten von Kationen und Anionen gegeneinander, man kommt vielmehr mit Messungen der Beweglichkeiten der Kationen gegeneinander und der Anionen gegeneinander aus.

2. Auf quantitativer Analyse der Produkte beruhende Methoden

Nach diesen Vorbemerkungen beschreiben wir nun Methoden zur Messung von Beweglichkeiten, und zwar zunächst diejenigen, welche auf der chemischen und isotopischen Analyse der Produkte nach erfolgter Entmischung durch elektrische Überführung beruhen.

Die zu untersuchende Schmelze wird in ein Rohr gebracht, in dem die Konvektion der Schmelze durch ein im Rohr vorhandenes Diaphragmapulver, durch die Enge des Rohres oder bei senkrecht stehendem Rohr durch einen nach oben gerichteten Temperaturgradienten wo notwendig unterdrückt ist. Durch das Rohr wird Gleichstrom geschickt. Im einfachsten Fall ist die Anordnung so getroffen, daß die Komponenten i und k , deren Beweglichkeit b_{ik} gemessen werden soll, am einen Ende des Rohres eine für sie unpassierbare Wand (wir nennen sie A) vorfinden. Diese Wand braucht nicht relativ zum Rohr zu ruhen. Es wird später dargelegt werden, wie eine solche Wand realisiert werden kann. Je nach der Richtung des Stromes wird dann bei A eine Anreicherung oder Abreicherung der Komponente i relativ zu k erfolgen.

Nach Durchgang der Ladungsmenge Q wird die Elektrolyse abgebrochen, bevor in einem von A genügend weit entfernten Bereich B des Rohres ebenfalls Konzentrationsänderungen in der zu untersuchenden Schmelze bemerkbar werden. Das gesamte, zwischen der Wand A und einer irgendwo im Bereich B befindlichen Stelle C vorhandene Material wird entnommen und es werden die darin enthaltenen Mengen an i und k durch eine quantitative Analyse bestimmt. Diese Analyse ergebe N_i und N_k Mole von i und k . Die Schmelze besitze in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung die spez. Leitfähigkeit α und die Molkonzentrationen c_i und c_k der Komponenten i und k . Aus den genannten Größen läßt sich die gesuchte Beweglichkeit b_{ik} mittels der Gleichung

$$b_{ik} = \frac{\alpha}{Q} \left(\frac{N_k}{c_k} - \frac{N_i}{c_i} \right) \quad (6)$$

berechnen.

Zur Herleitung dieser Formel stellen wir fest, daß mit den N_k Molen der Komponente k , die nach dem Stromdurchgang zwischen A und C angetroffen wurden, vor dem Stromdurchgang (c_i/c_k) N_k Mole der Komponente i gemischt waren, und daß während des Durchgangs der Ladungsmenge Q im ganzen $Q c_i b_{ik}/\alpha$ Mole der Komponente i in Richtung AC aus dem Bereich der N_k Mole der Komponente k abgewandert sind, daß also

$$N_i = \frac{c_i}{c_k} N_k - \frac{Q}{\alpha} c_i b_{ik}.$$

Man braucht diese Gleichung nur nach b_{ik} aufzulösen und erhält (6).

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die in Gl. (6) vorkommenden Größen b_{ik} , α , c_i und c_k Eigenschaften der zu untersuchenden Schmelze im Bereich B sind, wo die Zusammensetzung der Schmelze voraussetzungsgemäß konstant bleibt, daß man also die Beweglichkeit b_{ik} bei der im Bereich B herrschenden Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze mißt, ganz gleich welche Temperaturen und Zusammensetzungsänderungen der Schmelze in der Nachbarschaft von A auftreten mögen.

Im einfachsten Fall ist, wie oben angenommen, die Wand A für die Komponenten i und k unpassierbar. In weniger einfachen Fällen kann z. B. zugelassen werden, daß durch die Wand A während der Elektrolyse eine der Ladungsmenge Q äquivalente und daher genau bekannte Menge einer der beiden Komponenten hindurchtritt. Ist z_k die Wertigkeit der betreffenden Komponente k , so ist die besagte äquivalente Menge gleich $Q/z_k F$. Diese Menge ist je nach der Richtung ihres Durchtritts durch A in der Gl. (6) von N_k abzuziehen oder zu N_k zu addieren, so daß Gl. (6) für diese Fälle übergeht in

$$b_{ik} = \frac{\alpha}{Q} \left(\frac{N_k \pm Q/z_k F}{c_k} - \frac{N_i}{c_i} \right). \quad (7)$$

Die für Gl. (7) vorausgesetzte Wand A könnte z. B. die Grenze zwischen geschmolzenem Blei und geschmolzenem PbCl₂-LiCl-Gemisch sein, welches gelöstes Blei in Sättigungskonzentration enthält (vgl. Abb. 6). Je nachdem ob das geschmolzene Blei Kathode oder Anode ist, wird eine Blei-Ionen-Menge $Q/2 F$ vom Salz ins Metall, oder vom Metall ins Salz übergeführt, und es wäre in Gl. (7) das + - oder - Zeichen zu nehmen, wenn mit i die Li⁺-Ionen und mit k die Pb⁺⁺-Ionen gemeint sind.

Als Wand A könnte in dieser Kombination auch die Grenze zwischen einer unter dem Blei befindlichen Kohleelektrode und dem Blei aufgefaßt werden (vgl. Abb. 6). Dann hätte man die Auswertung nach der Gleichung

$$b_{ik} = \frac{\zeta}{Q} \left(\frac{N_k - {}_0 N_k^k}{c_k} - \frac{N_i}{c_i} \right) \quad (8)$$

vorzunehmen. Dabei wäre die Komponente i wieder das Li vom LiCl. Die Komponente k wäre aber jetzt das gesamte Pb in der mit Pb gesättigten LiCl-PbCl₂-Schmelze, also die Pb⁺⁺-Ionen plus dem gelösten Pb, und ${}_0 N_k^k$ wäre das zu Beginn des Versuches vorhanden gewesene, nicht in der Salzschmelze gelöste Blei. Gl. (7) stellt also eine etwas andere Beweglichkeit dar als Gl. (8). Die beiden Beweglichkeiten werden aber identisch, wenn sich kein Blei in der Salzschmelze löst.

Auf weitere Ausführungsformen von Verfahren dieser durch chemische und isotopische Analyse der Produkte gekennzeichneten Gruppe wollen wir hier nicht eingehen, weil sie besser von Fall zu Fall anläßlich der Experimente geschildert werden. Wir beschreiben vielmehr nun Methoden, die auf Geschwindigkeitsmessungen beruhen.

3. Auf direkter Geschwindigkeitsmessung beruhende Methoden

Ähnlich wie in wässrigen Elektrolyten treten auch in ruhenden geschmolzenen Salzen beim Durchgang von Gleichstrom unter Umständen wandernde Grenzen zwischen Gebieten verschiedener Konzentration auf, deren Beobachtung Rückschlüsse auf die Beweglichkeiten der Komponenten erlaubt. Die Behandlung der Frage, wann sich geeignete Grenzen ausbilden, soll dem nächsten Abschnitt vorbehalten bleiben. Im vorliegenden Abschnitt nehmen wir das Ergebnis vorweg, daß es Grenzen gibt, die als Diskontinuitätsstellen der Konzentration wandern, ohne daß sich dabei die Konzentrationen in den beiden angrenzenden Gebieten ändern. Von solchen Grenzen soll hier die Rede sein. Sie sind z. B. als Farbstufen oder Schlieren beobachtbar.

Das Anwendungsgebiet der Methode der wandernden Grenzen ist beschränkter als das der im vorigen Abschnitt beschriebenen analytischen Methoden, weil erstens durchsichtige Rohre verwendet werden müssen, zweitens nur große Beweglichkeitsunterschiede scharfe Grenzen auftreten lassen und deshalb mit dieser Methode z. B. die Isotopieeffekte nicht zu erfassen sind, und drittens nur ternäre Gemische, z. B. Gemische zweier Salze mit einem gemeinsamen Ion oder Lösungen eines Metalls in

einem Salz, ein so übersichtliches Verhalten der Grenzen zeigen, daß eine klare Auswertung möglich ist. In geeigneten Fällen ist aber die Methode der wandernden Grenzen einfacher als die analytische Methode und deshalb vorzuziehen.

Die wandernde Grenze befindet sich bei diesem Verfahren zwischen einer Schmelze aus drei Komponenten und einer Schmelze, die aus zwei dieser Komponenten besteht. Die Schmelzen sind in einem vertikalen Rohr der Schwere nach übereinandergeschichtet, und es wird die durch den elektrischen Gleichstrom erzeugte Bewegung der Grenze beobachtet.

Zur Beschreibung der Vorgänge beziehen wir alle Geschwindigkeiten auf die Rohrwand. Wir bezeichnen die Geschwindigkeit der Grenze mit u_g^{12} , u_g^{23} oder u_g^{13} , je nachdem ob die Grenze (g) zwischen den Schmelzen mit den Komponenten 123 und 12, 123 und 23 oder 123 und 13 liegt (1 ist ein Kation, 3 ein Anion und 2 je nach der Art der Mischung ein Kation, ein Anion oder eine neutrale Komponente). Die Geschwindigkeiten der Komponenten i , z. B. der Komponente 1, werden mit u_1 , u_1^{12} oder u_1^{13} bezeichnet, je nachdem ob es die Geschwindigkeit in der Schmelze mit den Komponenten 123, 12 oder 13 ist. Analog bezeichnen wir die Molkonzentration einer Komponente i , z. B. der Komponente 1, mit c_1 , c_1^{12} oder c_1^{13} , je nachdem ob es sich um die Schmelze mit den Komponenten 123, 12 oder 13 handelt.

Zwischen den Geschwindigkeiten der Grenzen und den Geschwindigkeiten der Komponenten bestehen auf Grund der Mengenerhaltung der Komponenten beim Wandern der Grenzen gewisse Beziehungen. Diese heißen z. B. für die Grenze zwischen der Schmelze mit den Komponenten 123 und der Schmelze mit den Komponenten 23

$$\begin{aligned} u_1 &= u_g^{23}, \\ c_2^{23} u_2^{23} - c_2 u_2 &= (c_2^{23} - c_2) u_g^{23}, \\ c_3^{23} u_3^{23} - c_3 u_3 &= (c_3^{23} - c_3) u_g^{23}. \end{aligned} \quad (9)$$

Man benutzt solche Beziehungen, um in dem Ausdruck

$$b_{ik} = \frac{\zeta}{i} (u_i - u_k) \quad (10)$$

(ζ und i sind die spezifische Leitfähigkeit und die Stromdichte), der die Beweglichkeit zweier Komponenten i und k relativ zueinander in der zu untersuchenden Schmelze 123 darstellt, die Geschwindig-

keiten u_i und (oder) u_k zu eliminieren und durch beobachtbare Grenzengeschwindigkeiten u_g^{ik} und aus der Art der Versuchsanordnung und der Stromdichte zu erschließende Geschwindigkeiten u_i^{ik} in den benachbarten zweikomponentigen Schmelzen zu ersetzen. So ist z. B. aus (9) und (10) abzuleiten:

$$b_{12} = \frac{\zeta}{i} \frac{c_2^{23}}{c_2} (u_g^{23} - u_2^{23}). \quad (11)$$

Wir wollen für Gl. (11) ein Beispiel anführen, bei dem u_2^{23} durch die Versuchsanordnung und die Stromdichte festliegt:

Es sei 1=Li, 2=Pb und 3=Cl. Die Schmelze 123 sei LiCl+PbCl₂ und die Schmelze 23 sei PbCl₂. In einem unten geschlossenen Elektrolyse-Rohr mögen von unten nach oben die Schmelzen Blei (Molkonzentration = c_2^2), PbCl₂ und LiCl-PbCl₂-Gemisch aufeinanderfolgen (vgl. Abb. 6). Das geschmolzene Blei sei Anode. Dann wird es durch die Elektrolyse abgebaut. Dies hat zur Folge, daß das Chlor der Schmelze 23 mit der Geschwindigkeit

$$u_3^{23} = - \frac{i}{F} \frac{1}{z_2 c_2^2} \quad (12)$$

absinkt ($z_2=2$ ist die Wertigkeit des Bleis). Nun ist

$$\frac{i}{F} = z_2 c_2^{23} (u_2^{23} - u_3^{23}). \quad (13)$$

Aus (12) und (13) folgt

$$u_2^{23} = \frac{i}{F z_2} \left(\frac{1}{c_2^{23}} - \frac{1}{c_2^2} \right) \quad (14)$$

Da die Größen auf der rechten Seite von Gl. (14) bekannt sind, läßt sich u_2^{23} bei dem angeführten Beispiel berechnen und in (11) einsetzen.

Bisher war von Anordnungen mit einer wandernden Grenze die Rede. Es sind aber auch Anordnungen möglich, bei denen sich im selben Rohr zwei wandernde Grenzen befinden. Dies ist z. B. der Fall, wenn in dem Rohr die Schmelzen 23, 123 und 13 übereinandergeschichtet sind. Zu den 3 Mengenerhaltungsgleichungen (9) für die eine Grenze treten dann 3 weitere solche Gleichungen für die andere Grenze hinzu. Dadurch werden die Möglichkeiten, in Gl. (10) die Geschwindigkeiten u_i und u_k zu substituieren, noch erhöht. Für den Fall, daß die Schmelzen 23, 123 und 13 aneinandergrenzen, ergeben sich unter anderem z. B. die Ausdrücke

$$b_{12} = \frac{\zeta}{i} (u_g^{23} - u_g^{13}), \quad (15)$$

$$b_{12} = \frac{\zeta}{i} \frac{c_2^{23}}{c_2^{23} - c_2} (u_2^{23} - u_g^{13}). \quad (16)$$

Gl. (15) zeichnet sich durch besondere Anschaulichkeit aus. Als Anwendungs-Beispiel von Gl. (16) denke man sich die vor Gl. (12) beschriebene An-

ordnung kathodenseitig durch reines LiCl ergänzt (vgl. Abb. 6). Dann läßt sich b_{12} mit Hilfe der Gln. (16) und (14) durch Beobachtung der Grenze zwischen LiCl und LiCl-PbCl₂-Mischung bestimmen.

Da man zur Untersuchung der Beweglichkeiten in einem Gemisch 123 bei Verwertbarkeit der Leitfähigkeit [siehe Gl. (5)] nur eine von mehreren theoretisch möglichen Grenzen beobachten muß, dürfte es in den meisten Fällen möglich sein, auf den hier aufgezeigten Wegen zu einer Bestimmung der Beweglichkeiten einer Schmelze 123 zu gelangen, auch wenn die eine oder andere Grenze sich in der Praxis als nicht realisierbar erweist. Wann und wie scharfe Grenzen der in diesem Abschnitt vorausgesetzten Art entstehen und sich erhalten können, das soll im nächsten Abschnitt besprochen werden.

4. Entstehung und Verhalten wandernder Grenzen

Wenn man gemäß der Vorschrift im vorigen Abschnitt zwei Schmelzen, eine mit z. B. den Komponenten 23 und eine mit den Komponenten 123 in einem vertikalen Rohr sorgfältig übereinanderschichtet und den Strom in der richtigen Richtung einschaltet, dann wandert im allgemeinen eine scharfe Grenze zwischen beiden Schmelzen mit konstanter Geschwindigkeit nach unten oder oben, wobei die Schmelzen beiderseits der Grenze ihre ursprüngliche Zusammensetzung beibehalten. Bei richtiger Stromrichtung wird die Grenze bei der Wanderung sogar schärfer als sie vor Einschalten des Stromes war. Bei falscher Stromrichtung wird die Grenze unscharf. Es kann aber auch etwas geschehen, was nicht vorgesehen war, z. B. dies, daß sich die ursprüngliche Grenze in zwei Grenzen aufspaltet, die sich mit konstanter Geschwindigkeit voneinander entfernen. Bei diesem Beispiel ist es offensichtlich, daß die im Abschnitt 3 gemachten Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Zu Irrtümern kann es aber kommen, wenn zwar eine mit konstanter Geschwindigkeit wandernde Grenze auftritt, wenn aber deren angrenzende Schmelze unbemerkt eine andere als die ursprüngliche Zusammensetzung annimmt.

Um zu einer Übersicht über diese Phänomene⁷ zu gelangen, beschäftigen wir uns im folgenden mit

⁷ Für wäßrige Lösungen wurde das Problem behandelt von F. KOHLRAUSCH, Ann. Phys. Chem. **62**, 209 [1897]. — B. RIEMANN u. H. WEBER, Die partiellen Diff.-Gln. der math. Physik I, Braunschweig 1910. — M. v. LAUE, Z. anorg. Chem. **93**, 329 [1915].

der Integration der für die Komponente 1 innerhalb einer Schmelze 123 allgemein gültigen Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(u_1 c_1 - D_1 \frac{\partial c_1}{\partial z} \right) = 0 \quad (17)$$

(t ist die Zeit und z die Ortskoordinate in Achsenrichtung). Das Diffusionsglied $D_1(\partial c_1 / \partial z)$ wollen wir gegenüber $u_1 c_1$ zunächst vernachlässigen, so daß sich (17) vereinfacht zu

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{\partial u_1 c_1}{\partial z} = 0. \quad (18)$$

Diese Gleichung wird integrierbar, wenn folgende 3 Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Zusammensetzung der Schmelze ist durch c_1 festgelegt, d. h. c_2 und c_3 sind Funktionen von c_1 . Diese Bedingung ist meistens erfüllt, wenn die Schmelze elektrisch neutral ist. In Wirklichkeit treten zwar Raumladungen auf, aber die sie erzeugenden Konzentrationsüberschüsse sind vernachlässigbar klein.

2. Die elektrische Stromdichte i ist konstant, d. h. die Abweichungen von der örtlichen Konstanz der Stromdichte, welche zum Auf- und Abbau von Raumladungen führen, sind vernachlässigbar klein.

3. Die Volumenstromdichte j ist konstant, d. h. die Eigenvolumina V_1 , V_2 und V_3 der Komponenten sind konstant und verhalten sich in Mischungen der Komponenten additiv. Diese Bedingung ist aus Gründen der Raumerfüllung bei Schmelzen ebenfalls gut erfüllt.

Es bedeutet daher keine wesentliche Einschränkung, wenn wir die 3 genannten Bedingungen im folgenden als erfüllt voraussetzen.

Aus der Gleichung

$$j = u_1 c_1 V_1 + \left(\frac{i}{\varkappa} b_{21} - u_1 \right) c_2 V_2 + \left(\frac{i}{\varkappa} b_{31} - u_1 \right) c_3 V_3 \quad (19)$$

erkennt man, daß bei Konstanz von i und j die Geschwindigkeit u_1 nurmehr eine Funktion der Zusammensetzung der Schmelze an der betrachteten Stelle im Rohr, d. h. nach der obigen ersten Voraussetzung nurmehr eine Funktion von c_1 ist. Dann läßt sich (18) in der Form

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{du_1 c_1}{dc_1} \frac{\partial c_1}{\partial z} = 0 \quad (20)$$

schreiben und besitzt die Lösung

$$c_1 = \varphi \left(z - \frac{du_1 c_1}{dc_1} t \right). \quad (21)$$

Aus (21) ist zu entnehmen, daß die Geschwindigkeit u_{c_1} , mit der sich eine Stelle der Konzentration c_1 relativ zum Rohr bewegt, gegeben ist durch

$$u_{c_1} = \frac{du_1 c_1}{dc_1}. \quad (22)$$

Diese Geschwindigkeit ist nur von c_1 abhängig und daher zeitlich konstant.

Bei der formalen Berechnung eines Konzentrationsverlaufes z_{c_1} zur Zeit t aus einer Anfangsverteilung $0z_{c_1}$ zur Zeit $t=0$ mittels der Gleichung

$$z_{c_1}^{\text{formal}} = 0z_{c_1} + u_{c_1} t \quad (23)$$

kann es vorkommen, daß entsprechend Abb. 1 einem Ort z formal mehrere Konzentrationen c_1 zugeordnet sind, was physikalisch keinen Sinn hat. Dies

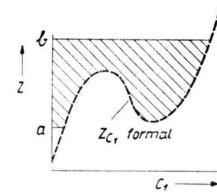


Abb. 1. Formaler Konzentrationsverlauf mit Mehrdeutigkeit.
 c_1 =Konzentration, z =Ort.

kommt daher, weil wir es verabsäumt haben, zumindest beim Auftreten unendlich großer Konzentrationsgradienten die Diffusion zu berücksichtigen. Holen wir dies nach, dann entsteht ein Verlauf von c_1 , der sich gemäß Abb. 2 aus eindeutigen c_1 -Kurvenstücken und diese verbindenden Unstetigkeiten von

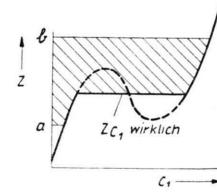


Abb. 2. Konstruktion des wirklichen aus einem formalen Konzentrationsverlauf. c_1 =Konzentration, z =Ort.

c_1 zusammensetzt. Der Ort der Unstetigkeit ergibt sich aus der wegen der Mengenerhaltung gültigen Gleichung

$$\int_a^b c_1^{\text{formal}} dz = \int_a^b c_1^{\text{wirklich}} dz, \quad (24)$$

die bewiesen werden kann, indem man in Gedanken von dem Moment an, wo der formale Verlauf von c_1 mehrdeutig wird, laufend kleine Mengenverschie-

bungen derart vornimmt, daß der wirkliche Verlauf von c_1 mit seiner Unstetigkeit entsteht. Die den beiden Integralen der Gl. (24) entsprechenden Flächen sind in Abb. 1 und Abb. 2 schraffiert dargestellt. Die Waagerechte in Abb. 2 ist also so zu legen, daß sie zusammen mit dem zu eliminierenden Teil der formalen c_1 -Kurve (gestrichelt) zwei gleiche Flächenstücke abgrenzt.

Damit ist das Verfahren beschrieben, mit dem man das raum-zeitliche Verhalten der Konzentration graphisch ermitteln kann, wenn der anfängliche Konzentrationsverlauf ${}_0 z_{c_1}$ und die Geschwindigkeit u_{c_1} als Funktion von c_1 gegeben sind. Im folgenden soll nun auf die Größe von u_{c_1} näher eingegangen werden.

Für ein Gemisch zweier Salze mit einem gemeinsamen Anion 3, dessen Konzentration c_3 konstant ist, ergibt sich aus (22), da $c_3 = \text{const}$ $u_3 = \text{const}$ zur Folge hat,

$$u_{c_1} = u_3 + i \frac{d}{dc_1} \frac{b_{13} c_1}{\kappa}. \quad (25)$$

Durch Anwendung von (5) kann man in (25) noch die Geschwindigkeit $i/F c_{\bar{a}}$ abspalten und erhält

$$u_{c_1} = u_3 + \frac{i}{F c_{\bar{a}}} + i \frac{d}{d\alpha_1} \left[\alpha_1 (1 - \alpha_1) \frac{b_{12}}{\kappa} \right]. \quad (26)$$

$c_{\bar{a}}$ ist die als konstant vorausgesetzte Äquivalentkonzentration der Schmelze und α_1 der Äquivalentbruch der Komponente 1. u_{c_1} ist mit u_{c_1} identisch, da $c_1 = \text{const}$ $\alpha_1 = \text{const}$ bedingt, wenn wie vorausgesetzt c_3 konstant ist. Da uns hier nur die Lage der Konzentrationen relativ zueinander interessiert, ist es zweckmäßig und ausreichend, Anordnungen zu betrachten, bei denen die für alle Konzentrationen gleiche Geschwindigkeit $u_3 + i/F c_{\bar{a}}$ gleich Null ist, was durch passende Verfügung über u_3 bewirkt werden kann. Dann ist

$$u_{c_1} = i \frac{d}{d\alpha_1} \left[\alpha_1 (1 - \alpha_1) \frac{b_{12}}{\kappa} \right]. \quad (27)$$

Bei dem System LiCl–PbCl₂ (1 = Li, 2 = Pb, 3 = Cl) ist Gl. (27) anwendbar, weil reines LiCl [$c_{\bar{a}}(650^\circ\text{C}) = 0,0344 \text{ Äqu}/\text{cm}^3$] und reines PbCl₂ [$c_{\bar{a}}(650^\circ\text{C}) = 0,0341 \text{ Äqu}/\text{cm}^3$] nahezu gleiche Äquivalentkonzentration besitzen und deshalb die Voraussetzung $c_3 = \text{const}$ gut erfüllt ist. Wir wollen zum Abschluß dieses Abschnitts genauer diskutieren, welche Störungen auftreten können, wenn man an diesem System Beweglichkeitsmessungen durch Beobachtung wandernder Grenzen macht.

Für das System LiCl–PbCl₂ bei 650°C und $i = 5 \text{ A}$ pro cm^2 ist $i \alpha_1 (1 - \alpha_1) b_{12}/\kappa$ als Funktion von α_1 auf Grund unserer Messungen in Abb. 3 dargestellt. Das merkwürdige Minimum bei $\alpha_1 = 0,15$ röhrt von einem scharfen Anstieg der Beweglichkeit b_{12} bei kleinen Konzentrationen von LiCl her. Aus Abb. 3 folgt gemäß Gl. (27) die in Abb. 4 gezeigte Abhängigkeit der Geschwindigkeit u_{c_1} von α_1 . Daraus kann man nach (23) zunächst den formalen Konzentrationsverlauf konstruieren, wenn die Anfangsverteilung gegeben ist, und dann durch Planimetrierung (oder unter Hinzuziehung von Abb. 3) den wirklichen Konzentrationsverlauf angeben.

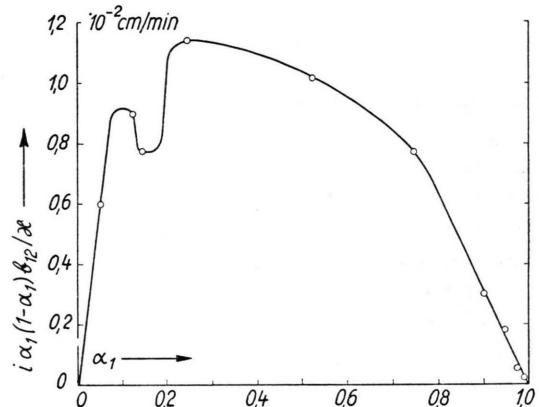


Abb. 3. Hilfskurve zur Konstruktion von Konzentrationsverläufen in LiCl–PbCl₂-Mischungen bei 650°C und $i = 5 \text{ A}$ pro cm^2 . α_1 = LiCl-Äquivalentbruch, b_{12} = Beweglichkeit von Li gegen Pb, κ = spez. Leitfähigkeit.

Liegt anfangs die Konzentrationsstufe

$$\begin{cases} \alpha_1 = \alpha_1' (\text{LiCl} + \text{PbCl}_2) & \text{für } z \geq 0, \\ \alpha_1 = 0 & (\text{reines PbCl}_2) \end{cases} \quad (28)$$

vor, so hat man nach 1 min für verschiedene α_1' -Werte die in Abb. 4 oberhalb der Linie $u_{c_1} = 0$ dick eingezeichneten Konzentrationsverläufe und -Stufen. Wie ersichtlich bleibt für $0 \leq \alpha_1' \leq 0,17$ und $0,29 \leq \alpha_1' \leq 1$ die Grenze zwischen den Schmelzen mit $\alpha_1 = \alpha_1'$ und $\alpha_1 = 0$ erhalten, d. h. die im vorigen Abschnitt gestellten Anforderungen sind für diese Kombinationen erfüllt. Dagegen bildet sich im Bereich $0,17 \leq \alpha_1' \leq 0,2$ eine Grenze zwischen den Konzentrationen $\alpha_1 = 0$ und $\alpha_1 = 0,17$ aus, der sich ein Übergangsgebiet zwischen $\alpha_1 = 0,17$ und $\alpha_1 = \alpha_1'$ anschließt, und im Bereich $0,2 \leq \alpha_1' \leq 0,29$ entstehen 2 Grenzen mit einem dazwischenliegenden Übergangsgebiet. Deshalb sind hier Kombinationen von Schmelzen der Konzentration $0,17 \leq \alpha_1' \leq 0,29$ mit einer Schmelze der Konzentration $\alpha_1 = 0$ für das im Abschnitt 3 beschriebene Meßverfahren ungeeignet.

Die entsprechenden Konzentrationsverläufe und -Stufen, die sich bei $5 \text{ A}/\text{cm}^2$ nach 1 min aus der Anfangsbedingung

$$\begin{cases} \alpha_1 = 1 & (\text{reines LiCl}) \\ \alpha_1 = \alpha_1' (\text{LiCl} + \text{PbCl}_2) & \text{für } z \leq 0 \end{cases} \quad (29)$$

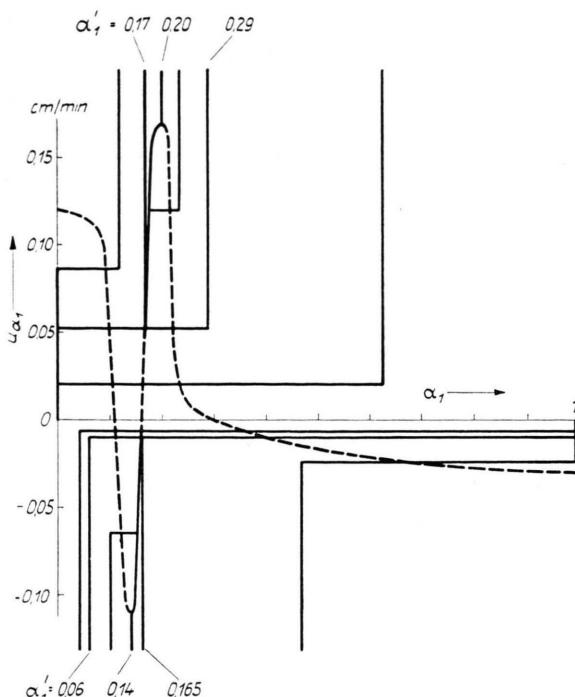


Abb. 4. Gestrichelte Linie: Die Geschwindigkeit u_{α_1} , mit der sich der Ort von LiCl-Äquivalentbrüchen α_1' in LiCl-PbCl₂-Mischungen bei 650°C und $i=5 \text{ A/cm}^2$ fortbewegt. Dicke Linien: Entsprechende Konzentrationsverläufe, die sich nach 1 Min. aus diskontinuierlichen Anfangsbedingungen [siehe Gl. (28) und Gl. (29)] entwickeln.

entwickeln, sind in Abb. 4 unterhalb der Linie $u_{\alpha_1}=0$ dick eingetragen. Hier sind die Kombinationen der Schmelze der Konzentration $\alpha_1=1$ mit Schmelzen der Konzentrationen $0,06 \leq \alpha_1' \leq 0,165$ ungeeignet, während die übrigen Kombinationen geeignet sind.

Da sich die beiden ungeeigneten α_1' -Bereiche 0,06 bis 0,165 und 0,17–0,29 nicht überlappen, gibt es für jedes LiCl-PbCl₂-Gemisch mindestens eine geeignete Grenze zu einem der beiden reinen Salze hin, so daß die Methode der wandernden Grenzen bei jedem LiCl-PbCl₂-Gemisch die Bestimmung der Li-Pb- und Cl-Beweglichkeiten erlaubt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß das Bild, welches sich aus einer nicht ganz diskontinuierlichen Anfangsverteilung entwickelt, mit dem Bild, das aus der ideal diskontinuierlichen Anfangsverteilung entsteht, schließlich identisch wird, weil in Gl. (23) das Glied $0z_c$ gegenüber dem Glied $u_c t$ mit der Zeit unwesentlich wird.

5. Messungen am System LiCl-PbCl₂

a) Messung der Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit der LiCl-PbCl₂-Gemische diente eine Zelle nach Abb. 5, deren Wider-

stand mit Hilfe eines WHEATSTONE-PONTAVI-Meßgerätes (Hartmann & Braun) bei Wechselstrom (Tonfrequenz) gemessen wurde.

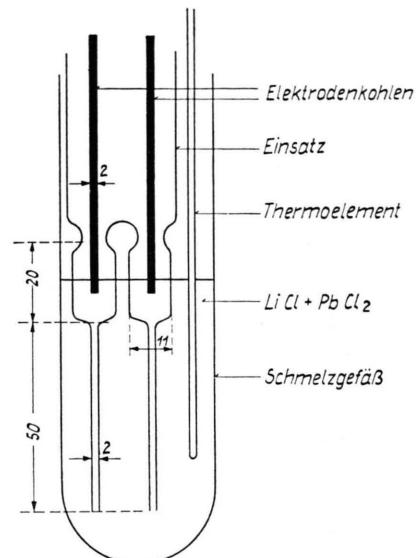


Abb. 5. Gefäß zur Messung der spez. Leitfähigkeit. Maße in mm.

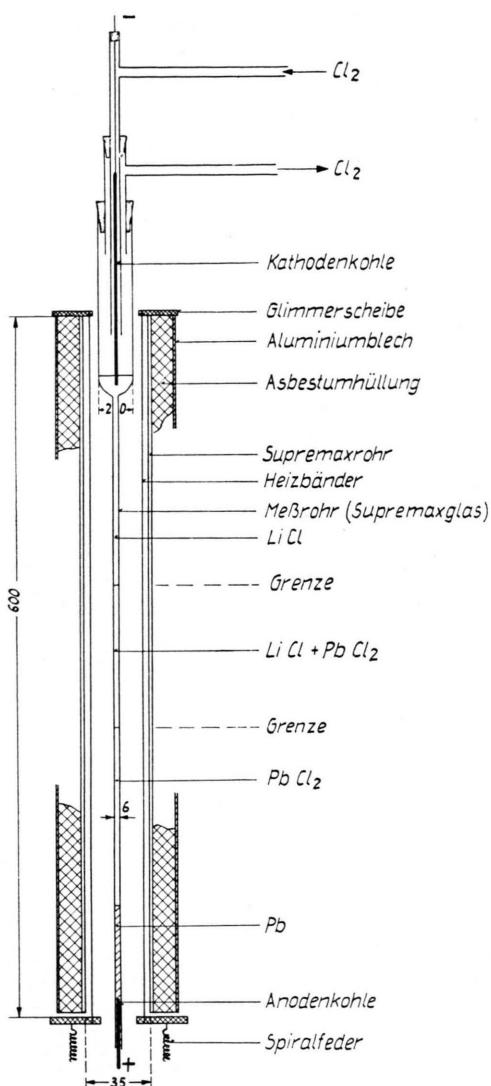
Die abgewogenen Komponenten der zu untersuchenden Mischung wurden in das Supremax-Schmelzgefäß gebracht und in einem durchsichtigen Supremaxglas-Ofen geschmolzen. Anschließend wurden der Einsatz (ebenfalls aus Supremaxglas) bis zur Mitte des weiten Teils der Elektrodenrohre eingetaucht und die Elektroden (Bogenkohlen mit $\alpha = 100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) eingesetzt. Entsprechend den Abmessungen der Zelle wird hauptsächlich der Widerstand der Schmelze in dem engen Teil der Elektrodenrohre gemessen. Die Apparatur war so dimensioniert, daß einer Änderung der Eintauchtiefe der Elektroden um 1 mm eine Änderung des Widerstandes um nur 0,1% entsprach. Dieser Fehler liegt innerhalb der mit Hilfe der angegebenen Brückenmethode erzielbaren Genauigkeit, welche 2% beträgt. Seitlich außerhalb des Einsatzes war ein Pt-PtRh-Thermoelement in einem Supremaxrohr angebracht. Die durch Eichung mit geschmolzenem LiCl bestimmte Apparaturkonstante A der Zelle betrug:

$$A = 19,3 \pm 0,4 \text{ cm}.$$

b) Messung der Beweglichkeiten von Li und Pb

Die Messung der Beweglichkeiten von Li und Pb in LiCl-PbCl₂-Gemischen erfolgte mit der Anordnung Abb. 6.

Das Meßrohr, in dem sich die Schmelzen befanden, war nach oben erweitert und mit einem Aufsatz verbunden, durch den das Chlor zur Chlorierung des an der Kathode entstehenden Lithiums zugeführt wurde.



Ab. 6. Apparatur zur Beobachtung wandernder Grenzen.

Nach unten wurde das Meßrohr durch eine Anodenkohle abgeschlossen, über der sich die Bleischicht befand, die sich während des Versuchs in Bleichlorid umwandelte.

Als Ofen diente ein Supremaxrohr (Durchmesser 35 mm innen), auf dem oben und unten Glimmerscheiben saßen, zwischen denen die Heizbänder (Chromnickel) ausgespannt waren, welche im Innern des Supremaxrohrs vertikal verliefen. Durch eine Asbestumhüllung des Ofens, welche durch zwei gegenüberliegende vertikale, sich über die ganze Ofenlänge erstreckende Beobachtungsschlitzte (etwa 10 mm breit) unterbrochen war, ließ sich die erforderliche Betriebstemperatur von 650°C bei einer Ofenleistung von etwa 1000 Watt erreichen. Zur Stabilisierung des Heizstromes

diente ein mit einem Thermoelement verbundener Fallbügelregler von Hartmann & Braun.

Vor Beginn des Versuches wurde das Meßrohr mit Hilfe von Quecksilber auskalibriert, da die Kenntnis des mittleren Rohrquerschnittes zur Berechnung der Stromdichte nötig ist. Außerdem wurden sämtliche Salze vor dem Versuch in geschmolzenem Zustand evakuiert, um das störende Aufsteigen von Gasblasen während des Versuches zu vermeiden.

Als erstes wurde dann das Blei in Form einer etwa 10 cm langen Stange in das nach unten durch die Anodenkohle abgeschlossene Meßrohr gebracht und der Ofen auf die Betriebstemperatur von 650°C aufgeheizt. Durch genaues Einpassen der Bleistangen und Beschleunigung des Schmelzprozesses bildete sich beim Schmelzen lediglich auf dem Meniskus eine dünne Oxydhaut, die das Verfahren nicht störte.

Nach dem Schmelzen des Bleies wurden mittels einer Pipette aus Supremaxglas vorsichtig die Mischung und schließlich das Lithiumchlorid (welche beide bereits in geschmolzenem Zustand bereitstanden) auf das Blei geschiechtet (das reine PbCl₂ bildete sich erst während der Elektrolyse). Das Lithiumchlorid sollte gerade noch den konischen Übergang zwischen dem engen und dem weiten Teil des Meßrohrs ausfüllen. Zum Schluß wurde der Aufsatz mit der Kathode und den Chlorleitungen aufgesetzt und zunächst die Luft über dem Kathodenraum durch Chlor vertrieben. Darauf konnte der Elektrolysestrom, welcher mit Hilfe eines Eisenwasserstoffwiderstandes stabilisiert wurde, eingeschaltet werden. (Sämtliche Manipulationen nach dem Überschichten der Schmelzen erfolgten so schnell als möglich, um der Durchmischung der Elektrolyte durch Diffusion wenig Zeit zu lassen.) Die Elektrolysedauer betrug jeweils etwa 2 Stunden bei einer Stromdichte von etwa 5 A/cm².

Beim System LiCl-PbCl₂ kann die Bestimmung der Beweglichkeiten der Komponenten des Gemisches durch Beobachtung der Grenzen zwischen der Mischung und den reinen Salzen während der Elektrolyse erfolgen. Die Wanderung der Grenzen wird mit einem Kathetometer verfolgt. Da die Grenzen zugleich Unstetigkeiten im Brechungsindex darstellen, sind sie bei durchfallendem Licht auch dann gut zu beobachten, wenn sich die aneinander grenzenden Elektrolyte der Farbe nach nicht unterscheiden. Meist färbt sich das entstehende Bleichlorid infolge gelösten Bleis in der Nähe der Grenze zwischen dem Blei und dem Bleichlorid dunkel. Bei Anwesenheit von Li-Ionen tritt diese Dunkelfärbung nicht auf, so daß sich während der ersten Zeit des Versuches die Grenze zwischen dem Bleichlorid und der Mischung durch den Farbunterschied zwischen der dunklen Zone und der helleren Farbe der Mischung bemerkbar macht.

Der Meßversuch wurde stets beendet, bevor das Mischungsgebiet verschwunden war, um dessen Zu-

sammensetzung nach dem Versuch noch einmal durch chemische Analyse zu kontrollieren. Nach Abschalten des Stromes wurde zunächst der Kathodenaufsatzen entfernt und darauf das Meßrohr langsam nach unten durch eine Öffnung in der Glimmerscheibe aus dem noch eingeschalteten Ofen herausgezogen. Dadurch erstarren die Schmelzen nacheinander von unten her und es trat keine Durchmischung beim Erstarren ein.

Die erkaltete Schmelze wurde zur Pb—Li-Trennung in Wasser gelöst, die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten von SO_3 -Nebeln erhitzt und anschließend zur vollständigen Lösung aller Sulfate außer Bleisulfat wieder mit Wasser verdünnt. Dann wurde der Bleisulfatniederschlag auf einem Filtertiegel abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen. Der Tiegel mit Niederschlag wurde bei etwa 800°C bis zur Gewichtskonstanz geäugt und nach Erkalten im Exsikkator gewogen. Im Bleisulfatniederschlag war spektroskopisch kein Lithium nachzuweisen. Das Filtrat, das vorher auf die Abwesenheit von Blei-Ionen geprüft worden war, enthielt dann noch neben Lithium bis zu 0,1 Gewichtsprozent Fremdbestandteile. Es handelte sich dabei um Aluminium, Calcium und Kalium, welche vermutlich aus dem Supremaxglas stammten. (Na war nicht nachzuweisen.) Das Aluminium wurde durch Fällung mit Ammoniumoxalat abgetrennt. Die überschüssige Oxalsäure im Filtrat wurde hernach durch Kochen mit verdünntem Wasserstoffperoxyd vertrieben. Der Kalium-Gehalt wurde in einem kleinen Teil des Filtrates mit Kalignost (Natriumtetaborat) bestimmt. Der Rest des Filtrates wurde vorsichtig — mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure (zur Vermeidung des Spritzens der Flüssigkeit) — in einer Platinsschale eingedampft. Gewöhnlich blieb nach dem ersten Eindampfen noch ein unlöslicher Rest (etwa 1% der Lithiumsulfatmenge) zurück, der wahrscheinlich von in der Schmelze gelöster Kieseläure aus dem Glase herrührte. Nach dem Abfiltrieren dieses Restes wurde die Lösung nochmals eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz geäugt. Die Lithiumsulfatmenge wurde dann indirekt unter Berücksichtigung der Kaliummenge (durchschnittlich 1–2% der Lithiumsulfatmenge) bestimmt.

c) Messung der Beweglichkeiten von ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$

Die Messung der Beweglichkeiten der Li-Isotope in der Mischung $\text{LiCl} - \text{PbCl}_2$ nach Abschnitt 2 erfolgte mit Hilfe der Apparatur Abb. 7. PbCl_2 , LiCl und Mischung $\text{LiCl} + \text{PbCl}_2$ stehen gemäß ihren Dichten im hydrostatischen Gleichgewicht. Beim Einschalten des Stromes bilden sich zwischen den drei aneinanderstoßenden Flüssigkeiten wieder im allgemeinen scharfe Grenzen aus. Durch geeignete Dimensionierung der einzelnen Rohrquerschnitte und

Zugabe einer bestimmten Menge Mischung pro Zeiteinheit lässt sich erreichen, daß sich die Grenze zwischen Bleichlorid und Mischung relativ zu Rohrwand nicht verschiebt. Von dieser Grenze ab ins Trennrohr hinein reichert sich dann mit der Zeit das schwere Li-Isotop an.

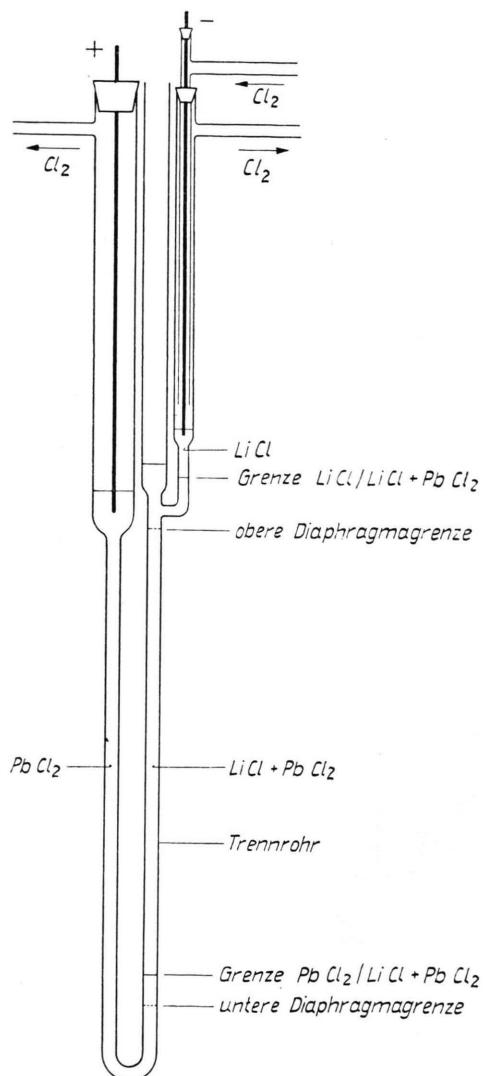


Abb. 7. Apparatur zur Isotopenanreicherung bei Li durch Ionenwanderung in $\text{LiCl} - \text{PbCl}_2$ -Gemischen.

Zur Vermeidung thermischer Konvektion, welche eine Anreicherung unmöglich macht, wird das Trennrohr nach dem Überschichten der Schmelzen mit einem Diaphragmapulver gefüllt. Das Einfüllen des Diaphragmas, welches vorher erwärmt wurde, geschah durch einen langen Supremaxglastrichter (der etwa 1 cm über der Flüssigkeit endete) und mußte so langsam erfolgen,

daß die Diaphragmäkörner gut in der Flüssigkeit sedimentieren konnten und keine Verstopfungen entstanden. (Die Erwärmung des Diaphragmas sollte verhindern, daß die Schmelze beim Einfüllen der Körner erstarrt.)

Die Art des Diaphragmas richtete sich nach der Zusammensetzung der Mischung, deren Dichte natürlich kleiner als die des Diaphragmas sein mußte. Bei kleinen Li-Konzentrationen wurde Zirkonoxydpulver verwendet (Dichte: 6,5), welches durch Zerkleinern von gesintertem Zirkonoxyd (Degussa) im Stahlmörser und nachheriges Aussieben der gewünschten Fraktion (DIN 40—DIN 50) hergestellt wurde. Bei höheren Li-Konzentrationen konnte Zirkonsand (Auergesellschaft) mit einer Dichte 4,5 und der gleichen Siebfraction DIN 40—DIN 50 Verwendung finden. Beide Diaphragmen wurden durch die Schmelze nicht angegriffen.

Die Auswertung des Trennversuches zur Bestimmung der Beweglichkeiten der Li-Isotope nach Gl. (6) geschah durch eine chemische und isotopische Analyse des im Trennrohr enthaltenen Lithiums. Wesentlich für die Anwendung der Methode ist, daß nach Beendigung des Trennversuches unterhalb der oberen Diaphragmagrenze noch genügend Mischung mit der anfänglichen Zusammensetzung vorhanden ist, die auch die natürliche Isotopenzusammensetzung besitzt. Im Trennrohr darf also noch nicht der stationäre Zustand herrschen. Dies ist stets dann gewährleistet, wenn die Trennrohrlänge $l > \sqrt{\pi} D_{\text{eff}} t$, wo $\sqrt{\pi} D_{\text{eff}} t$ die Strecke bedeutet, auf der ${}^7\text{Li}$ angereichert ist⁴. (D_{eff} ist die sogenannte effektive Diffusionskonstante, t die Versuchsdauer.) Bei sämtlichen Versuchen war $l = 20$ cm erfahrungsgemäß ausreichend, um während der Versuchszeit, welche etwa 12 Stunden betrug, das Erreichen des stationären Zustandes zu verhindern.

Die chemische Analyse erfolgte in der oben angegebenen Weise. Die Isotopenzusammensetzung wurde durch Szintillationszählung der Reaktion ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{Tr}$ bestimmt⁸. Als Bezugsprobe mit natürlichem Isotopengehalt diente eine LiF-Schicht, welche aus dem Ausgangsmaterial für die Isotrentrennung (LiCl der Hans-Heinrich-Hütte) hergestellt wurde. Ihr massenspektroskopisch gemessener ${}^6\text{Li}$ -Gehalt beträgt $7,24 \pm 0,01\% {}^6\text{Li}$ *. Die mit Hilfe der Szintillationsmethode erreichbare Genauigkeit ist begrenzt durch kleine zeitliche Schwankungen des Szintillationszählers. Der Zeitraum, innerhalb dessen die Parameter des Zählers konstant waren, ließ eine Zählrate mit etwa 2% statistischen Fehlern zu.

6. Meßergebnisse

In Abb. 8 sind die gemessenen spez. Leitfähigkeiten des Systems LiCl—PbCl₂ in Abhängigkeit vom Äquivalentbruch von LiCl bei 600°, 650° und 700° C wiedergegeben. Der Fehler der Messung beträgt etwa 2%.

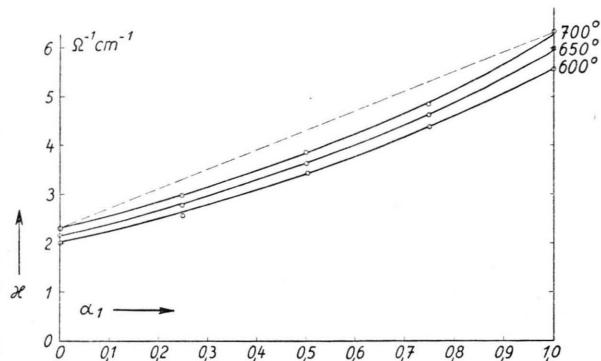


Abb. 8. Die spez. Leitfähigkeit (σ) von LiCl—PbCl₂-Gemischen. α_1 = LiCl-Äquivalentbruch.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse der Beweglichkeitsmessungen an den Elementen. Sie wurden durch Beobachtung der Grenzen zwischen der Mischung und den reinen Salzen gewonnen (siehe Beispiel Abb. 9). In der ersten Spalte der Tab. 1 ist der Äquivalentbruch α_1 von LiCl angegeben (Mole Li, dividiert durch die Summe aus den mit 1 bzw. 2 multiplizierten Molzahlen Li und Pb). Die zweite Spalte enthält die bei der Messung herrschende Stromdichte. u_g^{13} bzw. u_g^{23} ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Grenze zwischen LiCl und der Mischung bzw. die Grenze zwischen der Mischung und PbCl₂ relativ zur Rohrwand bewegte. E ist die in der Mischung herrschende Feldstärke (aus i und σ berechnet) und b_{13} sowie b_{23} sind die gesuchten Beweglichkeiten von Li und Pb relativ zum Cl. Die vorletzten drei Zeilen enthalten Werte, die aus einem einzigen Versuch gewonnen wurden, bei dem insgesamt vier Grenzen beobachtet wurden. Zwei dieser Grenzen entstanden unbeabsichtigt dadurch, daß die scharfe Überschichtung von LiCl und Mischung beim Füllen der Apparatur nicht geglückt war. Die zeitliche Verschiebung dieser Grenzen ist in Abb. 10 dargestellt. Wie ersichtlich, streuen die Werte stark, weshalb sie mit einer größeren Ungenauigkeit be-

* H. WÄNKE u. E. MONSE, Z. Naturforschg. **10a**, 667 [1955].

* Die Probe wurde freundlicherweise von A. E. CAMERON, Oak Ridge, Tennessee, gemessen.

α_1	i A/cm ²	$10^3 u_g^{13}$	$10^3 u_g^{23}$	E V/cm	$10^3 b_{13}$	$10^3 b_{23}$
		cm/s	cm/s		cm ² /Vs	cm ² /Vs
0,000	—	—	—	—	—	0,659
0,051	4,70	1,000	2,667	2,087	1,560	0,640
0,129	4,32	0,834	1,777	1,763	1,260	0,664
0,151	4,32	0,770	1,595	1,707	1,202	0,691
0,254	4,80	0,752	1,588	1,715	1,265	0,700
0,527	5,13	0,667	1,485	1,369	1,375	0,867
0,755	4,37	0,417	1,110	0,936	1,560	0,908
0,900	5,03	0,417	1,110	0,923	1,685	0,990
0,945	—	—	1,138	0,903	1,741	1,108
0,975	5,10	—	—	0,885	1,752	1,158
0,989	—	0,584	—	0,864	1,753	1,262
1,000	—	—	—	—	1,765	—

Tab. 1. Die Beweglichkeiten der Li- und P-Atome relativ zu den Cl-Atomen.

haftet sind als die übrigen Messungen. Zur Berechnung der Beweglichkeiten wurde die durch chemische Analyse gefundene mittlere Zusammensetzung der

Mischung in den durch die Grenzen gekennzeichneten Gebieten zugrunde gelegt.

Die Bestimmung des Fehlers der Messungen erfolgt am besten graphisch aus der Streuung der Meßpunkte. Die Streuung der Meßwerte bedingt, daß der Fehler bei der Bestimmung der Beweglichkeiten um so kleiner wird, je schneller sich die Grenze bewegt, da es sich ja stets um Differenzmessungen handelt. Zur Bestimmung der Beweglichkeiten z. B. in Mischungen kleiner Li-Konzentrationen ist deshalb besonders die Beobachtung der unteren Grenze geeignet. Der Fehler der Messung der Beweglichkeiten ergibt sich unter Berücksichtigung der Streuung zu etwa 4%.

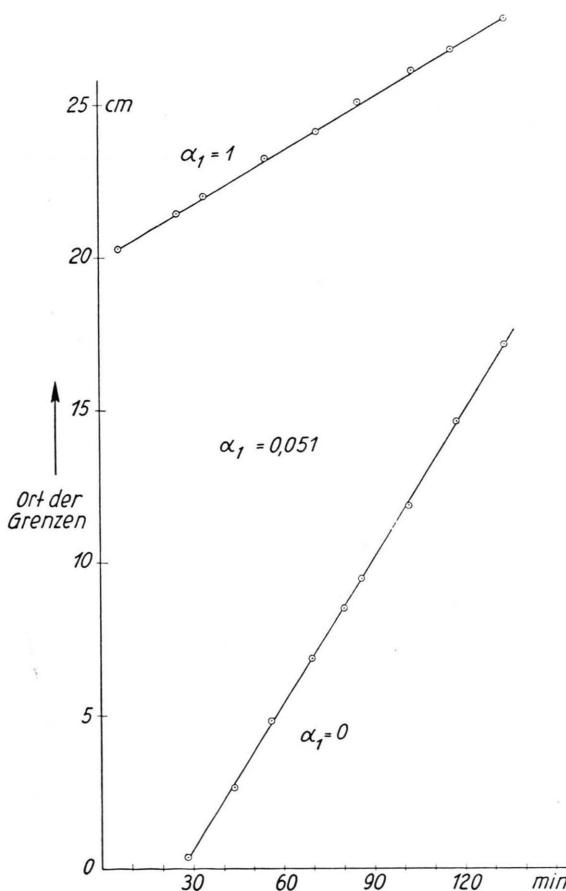


Abb. 9. Beobachtete Bewegungen zweier Grenzen bei $i=4,7$ A pro cm², wenn reines PbCl₂ ($\alpha_1=0$), LiCl-PbCl₂-Gemisch ($\alpha_1=0,051$) und reines LiCl ($\alpha_1=1$) übereinander geschichtet sind.

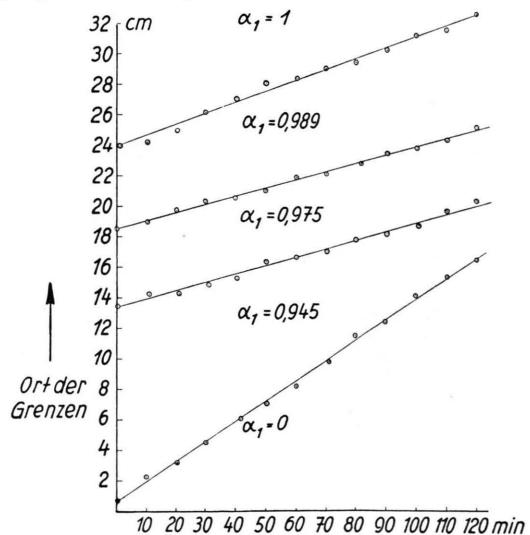


Abb. 10. Beobachtete Bewegungen von 4 Grenzen, bei $i=5,1$ A/cm², $\alpha_1=\text{LiCl}\text{-Äquivalentbruch}$ der LiCl-PbCl₂-Mischungen.

Bezeichnet man Beweglichkeiten, Molkonzentrationen usw. der Li-Isotope mit den Indizes a und b, so ist die Beweglichkeit b_{ab} der Isotope a und b

Versuch 1. Dauer: 22 h					Versuch 2. Dauer: 46 h 37 min					Versuch 3. Dauer: 22 h				
Probe	PbCl ₂ (mg)	LiCl (mg)	α_1	% ${}^6\text{Li}$	Probe	PbCl ₂ (mg)	LiCl (mg)	α_1	% ${}^6\text{Li}$	Probe	PbCl ₂ (mg)	LiCl (mg)	α_1	% ${}^6\text{Li}$
1	747	295	0,65	3,81	1	4002	588	0,30	4,68	1	1745	70	0,12	1,77
2	72	566	0,96	4,48	2	1802	551	0,50	5,85	2	1230	128	0,25	4,48
3	25	579	0,97	7,24	3	2026	662	0,52	6,32	3	1115	116	0,25	6,82
4	1,1	586	0,99	7,28	4	1504	538	0,54	7,27	4	1183	123	0,25	7,29
5	0,8	559	0,99	7,20	5	1470	530	0,54	7,26	5	1200	125	0,25	7,30
Versuch 4. Dauer: 12 h 36 min					Versuch 5. Dauer: 11 h					Versuch 6. Dauer: 10 h				
Probe	PbCl ₂ (mg)	LiCl (mg)	α_1	% ${}^6\text{Li}$	Probe	PbCl ₂ (mg)	LiCl (mg)	α_1	% ${}^6\text{Li}$	Probe	PbCl ₂ (mg)	LiCl (mg)	α_1	% ${}^6\text{Li}$
0	50110	87	0,005	5,20	0	51900	44	0,003	1,39	0	72600	134	0,006	5,78
1	2130	15	0,02	3,20	1	3270	28	0,04	6,22	1	11300	145	0,04	6,81
2	1970	49	0,08	7,20	2	2370	79	0,10	7,03	2	3195	57	0,05	7,03
3	2020	91	0,13	6,72	3	2317	88	0,11	6,70	3	3275	58	0,05	7,25
4	2230	98	0,13	7,30	4	2447	89	0,11	7,26	4	3473	62,5	0,05	7,27

Tab. 2. Analysenergebnisse der Isotopen trennversuche.

Versuch	α_1	Q (Coul)	N_1 (Mol)	$\frac{c_1}{N_1} \left(\frac{N_b}{c_b} - \frac{N_a}{c_a} \right)$	$10^5 \cdot b_{ab}$ (cm ² /Vs)	$\frac{b_{ab}}{b_{13}}$
1	1,0	39600	0,02025	0,451	3,93	0,0223
2	0,54	83200	0,0424	0,242	2,48	0,0181
3	0,25	39600	0,00739	0,377	2,40	0,0191
4	0,126	22670	0,00570	0,302	4,33	0,0344
5	0,109	19800	0,00562	0,263	4,79	0,0358
6	0,053	18000	0,00791	0,122	7,10	0,0455

Tab. 3. Die Beweglichkeiten der Li-Isotope relativ zueinander.

relativ zueinander nach Gl. (6) :

$$b_{ab} = \frac{z}{Q} \left(\frac{N_b}{c_b} - \frac{N_a}{c_a} \right). \quad (30)$$

Nach dieser Gleichung wurde b_{ab} berechnet. In den Tab. 2 und 3 sind die verwendeten Daten zusammengestellt. Bei den Versuchen 1 bis 3 blieb im Gegensatz zu den Versuchen 4 bis 6 die Grenze zwischen dem PbCl₂ und der Mischung ziemlich scharf. Im Anodenrohr war bei diesen Versuchen kein Li nachzuweisen. Auch α_1 blieb während der Versuchszeit auf der ganzen Länge des Trennrohrs annähernd konstant. Bei den Versuchen 4–6 hingegen traten größere Mengen Li in den Anodenraum (Probe 0). Mit Ausnahme des Versuches 4 nimmt die Abreicherung des leichten Isotops von der Kathode zur Anode zu. Bei Versuch 4 jedoch zeigt die Probe 0 im Anodenraum einen größeren ${}^6\text{Li}$ -Gehalt als die erste Probe im Diaphragmarohr (Probe 1). Der Grund dafür ist vermutlich der, daß bereits vor Einschalten

des Elektrolysestroms Li in den Anodenraum gelangte, welches nicht am Trennprozeß teilnahm und sich im Laufe der Zeit während des Versuches mit angereichertem Li, welches aus dem Diaphragmarohr in den Anodenraum trat, vermischte. Die chemische Analyse ergab bei den Versuchen 4–6, daß eine Verschiebung der Flüssigkeit im Trennrohr in Richtung auf die Kathode zu stattgefunden haben mußte, welche vermutlich auf Elektroosmose oder Selbstüberführung zurückzuführen ist.

Der Fehler bei der Berechnung der Isotopenbeweglichkeiten ist im wesentlichen bestimmt durch die Meßgenauigkeit der Isotopenanalyse. Auch für die Ladungsmenge Q ist ein Fehler von etwa 2% anzusetzen, da sich der Anfang des Isotopen trennprozesses nur auf ± 15 min festlegen läßt. Unter Berücksichtigung des Fehlers bei der chemischen Bestimmung (etwa 2%) ergibt sich für die Differenz der Isotopenbeweglichkeiten ein relativer Fehler von etwa 15%.

7. Diskussion

In Abb. 11a sind die Beweglichkeiten von Li gegen Cl (b_{13}) und von Pb gegen Cl (b_{23}) sowie die durch die FARADAY-Konstante (F) dividierte Äquivalenteitfähigkeit (Λ) als Funktion des LiCl-Äquivalentbruches (α_1) für das System LiCl-PbCl₂ bei

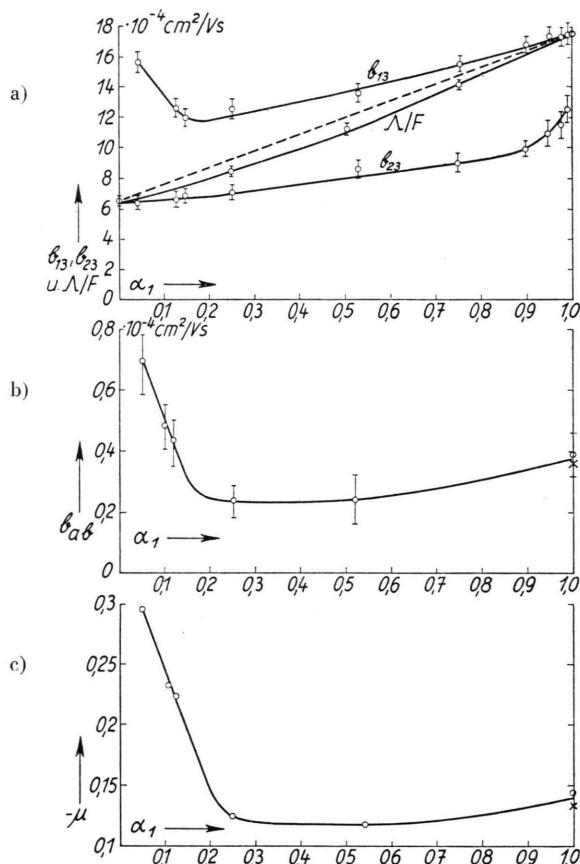


Abb. 11. Meßergebnisse am System LiCl-PbCl₂, geschmolzen bei 650°C. α_1 = LiCl-Äquivalentbruch. a) Beweglichkeit von Li gegen Cl (b_{13}) und von Pb gegen Cl (b_{23}) sowie die Äquivalenteitfähigkeit (Λ). F = FARADAY-Konstante; b) Beweglichkeit b_{ab} von ⁶Li gegen ⁷Li; c) Masseneffekt $\mu = 6,5 \cdot (b_{ab}/b_{13})$.

650°C dargestellt. Zwischen b_{12} , b_{23} und Λ besteht die Beziehung

$$\frac{\Lambda}{F} = b_{23} + \alpha_1(b_{13} - b_{23}). \quad (31)$$

⁹ C. TUBANDT, H. REINHOLD u. W. JOST, Z. phys. Chem. **129**, 69 [1927]. — Die Dichten des Systems AgJ-CuJ wurden folgenden Arbeiten entnommen: T. BARTH u. G. LUNDE, Z. phys. Chem. **122**, 293 [1926]; E. COHEN u. W. J. D. VAN DOBBENBURGH, Z. phys. Chem. A **137**, 289 [1928].

Abb. 12 gibt eine der Abb. 11a entsprechende Darstellung für das System AgJ-CuJ⁹ im festen Zustand bei 410°C, wobei die Indizes 1, 2 und 3 Ag, Cu und J bedeuten.

Wie man sieht, wird mit Ausnahme des Li im Bereich $0 \leq \alpha_1 \leq 0,2$ sowohl in dem geschmolzenen als auch in dem festen System das schnellere Kation (Li bzw. Ag) bei Zumischung des langsameren (Pb bzw. Cu) langsamer, während das langsamere bei Zumischung des schnelleren schneller wird. Diese Angleichung der Beweglichkeit ist im festen Zustand auch bei anderen Salzpaaren (z. B. AgCl-NaCl⁹) beobachtet worden. Es liegt deshalb nahe zu vermuten, daß auch in allen geschmolzenen Salzen eine Tendenz zur Angleichung der Beweglichkeiten vorhanden ist.

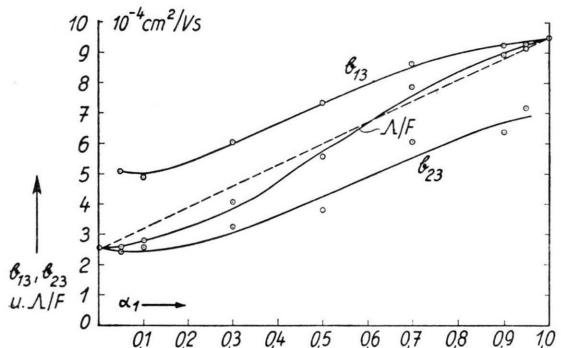


Abb. 12. Meßergebnisse am System AgJ-CuJ, fest in der α -Phase bei 410°C nach TUBANDT, REINHOLD und JOST, α_1 = AgJ-Äquivalentbruch, b_{13} und b_{23} = Beweglichkeiten von Ag gegen J und von Cu gegen J, Λ = Äquivalenteitfähigkeit, F = FARADAY-Konstante.

Nimmt man dies einmal an, dann ist die übliche Interpretation der $\Lambda(\alpha_1)$ -Kurven bei Schmelzen etwas zu modifizieren. Bisher wurde nämlich aus einem geradlinigen Verlauf von $\Lambda(\alpha_1)$ auf die Konstanz von b_{13} und b_{23} geschlossen. Man sprach dann von „Additivität“^{10, 11}. Wenn aber die Angleichung der Beweglichkeiten in Schmelzen eine generelle Erscheinung ist, dann darf man aus der Linearität von $\Lambda(\alpha_1)$ nur folgern

$$\frac{db_{13}}{d\alpha_1} = \frac{db_{23}}{d\alpha_1} = \text{const}, \quad (32)$$

nicht aber $b_{13} = \text{const}$ und $b_{23} = \text{const}$.

¹⁰ H. BLOOM u. E. HEYMANN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **188**, 392 [1947].

¹¹ E. R. VAN ARTSDALEN u. J. S. YAFFE, J. phys. Chem. **59**, 118 [1955].

Nun stellt Gl. (32) keine Bedingung dar, die einem besonders einfachen physikalischen Modell entspräche, und in der Tat zeigt $\Lambda(\alpha_1)$ in Schmelzen meistens negative Abweichungen von der Linearität. (Die Kurven hängen durch.) Physikalisch zwangloser ist der Ansatz

$$\frac{db_{13}}{d\alpha_1} = A, \quad \frac{db_{23}}{d\alpha_1} = B, \quad \frac{b_{13}}{b_{23}} = \frac{A}{B}, \quad (33 \text{ a, b, c})$$

wo A und B Konstante sind, und ihm entsprechen tatsächlich schwach durchhängende $\Lambda(\alpha_1)$ -Kurven. Die Bedingungen (33a) und (33b) können auch in der Form

$$b_{13} = \alpha_1 b_{13}^{13} + (1 - \alpha_1) b_{13}^{23}, \quad (34 \text{ a})$$

$$b_{23} = (1 - \alpha_1) b_{23}^{23} + \alpha_1 b_{23}^{13} \quad (34 \text{ b})$$

geschrieben werden, wobei die Bedeutung der Konstanten b_{13}^{13} , b_{13}^{23} , b_{23}^{23} und b_{23}^{13} klar wird, wenn man α_1 gegen Null oder 1 gehen läßt. Andererseits entspricht der Ansatz (33c) z. B. der Annahme, daß alle Beweglichkeiten bei konstanter Temperatur umgekehrt proportional zur Viskosität des Gemisches sind, so daß Änderungen dieser Viskosität infolge Änderungen der Mischungszusammensetzung keinen Einfluß auf das Verhältnis b_{13}/b_{23} haben. Unsere Überlegungen zeigen also, daß ein leichtes Durchhängen der $\Lambda(\alpha_1)$ -Kurven auf Grund der Angleichung der Beweglichkeiten verständlich ist und als normal bezeichnet werden kann. Für stärkeres Durchhängen der $\Lambda(\alpha_1)$ -Kurven oder gar Minima und Maxima müssen allerdings andere Gründe gesucht werden.

Ein starkes Durchhängen von $\Lambda(\gamma_1)$ -Kurven^{10, 12} (γ_1 = Molenbruch von 1) ist im obigen Sinne durchaus „normal“, wenn eines der beiden Kationen (z. B. 2) zweiwertig und das andere einwertig ist. Denn dann ist $\alpha_1 = \gamma_1/(2 - \gamma_1)$, und die Beziehung

$$\frac{\Lambda(\gamma_1)}{F} = b_{23} + \frac{\gamma_1}{2 - \gamma_1} (b_{13} - b_{23}) \quad (35)$$

läßt erkennen, daß $\Lambda(\gamma_1)$ stark durchhängen muß, selbst wenn sich b_{13} und b_{23} normal verhalten.

Für die geschmolzenen LiCl – PbCl₂-Mischungen bestimmen sich die Konstanten der Gln. (33 a, b, c) aus Abb. 11 a näherungsweise zu

$$A = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}, \quad B = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}.$$

¹² H. BLOOM, J. W. KNAGGS, J. J. MOLLOY u. D. WELCH, Trans. Faraday Soc. **49**, 1458 [1953].

Damit wäre das „normale“ Verhalten der Beweglichkeiten dieses Systems beschrieben, und wir können nun die Abweichungen besprechen.

Da wäre zunächst ein Anstieg von b_{23} im Gebiet $\alpha_1 \geqq 0,94$. Da die drei Meßpunkte, welche diesen Anstieg markieren, einem einzigen und ungewöhnlich verlaufenen Versuch entstammen (siehe Abschnitt 6), kann seine Realität vorläufig nicht mit Sicherheit behauptet werden.

Dagegen ist die auffallend hohe Beweglichkeit des Lithiums bei kleinen Konzentrationen ($0 \leqq \alpha_1 \leqq 0,2$) durch mehrere voneinander unabhängige Messungen gesichert und bedarf einer besonderen Erklärung. Ein Erklärungsvorschlag wäre dieser:

Wenn die Schmelze ein Gefüge von Kristalliten (Nahordnungsbereichen) ist, dann befinden sich zwischen den einzelnen, verschieden orientierten Kristalliten Zonen besonders hoher Unordnung. Ist nun sehr wenig LiCl da, so daß stöchiometrische LiCl-haltige Kristallite oder reine LiCl-Kristallite nicht entstehen können, dann werden sich die Li⁺-Ionen vorzugsweise auf Fehlordnungsplätzen aufhalten und im Mittel beweglicher sein als wenn sie bei höheren Konzentrationen zum größeren Teil ordentlich in Kristallite eingebaut sind. Vielleicht ist dies der Grund für die große Beweglichkeit der Li⁺-Ionen bei kleinen LiCl-Konzentrationen.

Aktivitätsmessungen, die durch EMK-Messungen an Konzentrationsdoppelketten vorgenommen wurden¹³, gaben einen schwachen Hinweis für die Existenz von Kristalliten der stöchiometrischen Zusammensetzung LiCl · 2 PbCl₂ ($\alpha_1 = 0,2$) in der Schmelze. Das Phasendiagramm des Systems LiCl – PbCl₂¹⁴ zeigt allerdings ein einfaches Eutektikum ohne Andeutung einer Verbindungsbildung.

In Abb. 11 b ist die Beweglichkeit b_{ab} von ${}^6\text{Li}$ gegen ${}^7\text{Li}$, und in Abb. 11 c der aus Abb. 11 a folgende Masseneffekt

$$\mu = \frac{b_{ab}}{b_{13}} / \frac{2(m_a - m_b)}{m_a + m_b} \quad (36)$$

bei 650°C in Abhängigkeit von α_1 aufgetragen. m_a und m_b sind die Massen von ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$. Der als Kreuz in Abb. 11 b und Abb. 11 c eingetragene Punkt entspricht einer früheren Messung⁴ und zeigt, daß sich die neuen Messungen gut an die alte Messung anschließen.

¹³ B. F. MARKOV, J. u. K. DELIMARSKY u. P. D. PANCHENKO, Zhurn. Fiz. Khim. **28**, 1987 [1954].

¹⁴ K. TREIS, N. Jb. f. Min., 37. Beil., 766 [1914].

Im Sinne der Gl. (33c) hat man die Konstanz des Masseneffektes im Bereich $0,2 \leq \alpha_1 \leq 1$ als normal zu bezeichnen, denn wenn b_{13}/b_{23} wegen der oben gemachten Annahme über die Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Viskosität der Mischung konstant ist, dann muß aus dem gleichen Grunde auch b_{ab}/b_{13} konstant sein.

Der starke Anstieg von μ im Bereich $0 \leq \alpha_1 \leq 0,2$ ist jedoch nicht mit denselben Argumenten zu erklären wie der starke Anstieg von b_{13} im gleichen Konzentrationsbereich, denn dann müßte b_{ab} proportional mit b_{13} wachsen, während es in Wirklich-

keit schneller ansteigt. Es ist anzunehmen, daß zugleich mit der vorzugsweisen Besetzung von ungeordneten Plätzen durch Li eine Entkopplung der Li-Bewegungen statfindet, die den Isotopie-Effekt vergrößert.

Wir danken dem Bundesminister für Atomfragen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Beihilfen, mit denen sie diese Arbeit unterstützt haben. Für wertvolle Ratschläge und Hilfe bei den Messungen danken wir Herrn Dr. G. HERRMANN und Herrn D. NEHRING.

Über die Weiterentwicklung der Versuchsanordnung für die Emissionsspektroskopie organischer Substanzen in der positiven Säule einer Glimmentladung. Beobachtungen am Chlorbenzol (C_6H_5Cl)

Von H. SCHÜLER und E. LUTZ

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforsch. 12 a, 334—337 [1957]; eingegangen am 9. Februar 1957)

Die bereits früher^{1, 2} beschriebene Methode, das Leuchten organischer Substanzen in der positiven Säule einer Glimmentladung zu beobachten, wird in der vorliegenden Arbeit weiter ausgebaut. Es wird gezeigt, daß Stromstärke, Trägergasdruck, Druck der Untersuchungssubstanz am Ort der Verdampfung und Temperatur des Entladungsrohres die Größen sind, deren Konstanthaltung während eines Versuches die Reproduzierbarkeit der Spektren sicherstellt.

Weiter hat sich ergeben, daß das Erscheinen und Verschwinden neuer Spektren oft in sehr engen experimentellen Grenzen liegt, und daß es möglich ist, bei geeigneten Versuchsbedingungen Spektren isoliert zu erhalten, weil jedes andere Leuchten stark unterdrückt wird.

Beim Chlorbenzol wird im „Endstadium“ ein schwaches Bandenspektrum gefunden, das der ersten Anregung des aromatischen Ringes entspricht. Ferner wird zwischen 3400 bis 4400 Å ein neues kontinuierlich aussehendes Spektrum beobachtet.

Wie in anderen Arbeiten^{1, 2} bereits gezeigt wurde, ist es möglich, die Anregung organischer Moleküle durch Stoß langsamer Elektronen in der positiven Säule der Glimmentladung spektroskopisch zu untersuchen. Voraussetzung ist, daß man die kathodischen Phänomene mit ihren höheren Elektronengeschwindigkeiten ausschaltet. Diese führen nämlich zu einer völligen Zerstörung der organischen Moleküle.

Nun bietet die positive Säule zunächst nur beschränkte Variationsmöglichkeiten. Man kann den Druck der Untersuchungssubstanz im Entladungsraum bis etwa 5 mm Hg steigern. Die geeigneten Stromstärken liegen im Bereich von 0,5—20 mA.

Früher¹ wurde schon eine Anordnung beschrieben, welche die Anregungsmöglichkeiten erheblich erweitert.

Diese Anordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Der Entladungsweg in der aus Quarz geblasenen Röhre geht, wie eingezeichnet, von der wassergekühlten Elektrode, die im Schliff A eingesetzt wird, über B, C, D, D', C', B' nach A', wo sich die zweite Elektrode befindet. Die Räume B, C bzw. B', C' sind als Kühlfallen ausgebildet und werden in flüssige Luft (Stickstoff) getaucht.

Mit dieser Anordnung wird erreicht, daß die in E einströmende Untersuchungssubstanz nach Passieren des Beobachtungsraumes D, D' in C, C' kondensiert wird. Die Entladung von B nach A, resp. B' nach A'

¹ H. SCHÜLER, Spectrochimica Acta 4, 85 [1950].

² H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Spectrochimica Acta 6, 288 [1954].