

die nach der vorangehenden Arbeit auf Grund der von MOLIÈRE bei seiner Abschirmfunktion gemachten Näherungen zu erwarten sind. Eine genauere Aussage über diese Verbreiterungen und Rückschlüsse auf die Form der Abschirmfunktion $q(\chi)$, die vor allem aus deren Abhängigkeit von Ω möglich wären, sind bei der vorhandenen Meßgenauigkeit noch nicht möglich. Aus dem gleichen Grund läßt sich auch noch nichts genaueres über die Form

der Streuverteilung sagen; doch stimmen die für $\theta/\theta_0 > 1,5$ gemessenen, gegenüber der modifizierten Streuverteilung etwas zu kleinen Streuintensitäten mit den theoretischen Erwartungen überein.

Herrn Professor MAIER-LEIBNITZ danke ich für die Überlassung der interessanten Arbeit und die wohlwollende Unterstützung bei ihrer Ausführung. Herrn Professor POLLERMANN danke ich für wertvolle Ratshläge bei der ersten Konstruktion der Apparatur.

Die Beweglichkeit von gelöstem Cd in geschmolzenem CdCl₂

Von W. HERZOG und A. KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 15 a, 1100—1107 [1960]; eingegangen am 2. August 1960)

An den Ketten

1. Cd-Anode/CdCl₂ + Cd/CdCl₂/Cd-Kathode
2. C-Anode/ZnCl₂/CdCl₂ + Cd/CdCl₂/LiCl/C-Kathode + Cl₂
3. Cd-Anode/CdCl₂ + Cd/Cd-Kathode

wurden Überführungsversuche durchgeführt. Es zeigte sich, daß das gelöste Cd nur um 8% langsamer als Cd⁺⁺ relativ zu Cl⁻ wandert. Dies weist auf eine Kopplung zwischen Cd und Cd⁺⁺ hin, die durch chemische Bindungen oder gekoppelte Bewegungsvorgänge zustande kommt.

LORENZ¹ hielt die Lösungen der Metalle in ihren geschmolzenen Salzen für kolloidal und nannte sie deshalb Pyrosole. Inzwischen hat sich jedoch herausgestellt, daß die Verteilung der Metalle in den „Pyrosolen“ atomdispers ist²⁻⁴. Insbesondere wurde CdCl₂ + Cd mehrfach untersucht, weil geschmolzenes CdCl₂ besonders viel Metall zu lösen vermag (die Sättigungskonzentration beträgt bei 600 °C etwa 16 Mol-% Cd). Die Erstarrungstemperatur^{5-7, 9}, die Dichte⁵, die elektrische Leitfähigkeit⁵ und die magnetische Suszeptibilität⁸ wurden gemessen. Aus der Suszeptibilität folgt, daß das paramagnetische Ion Cd⁺ im Pyrosol nicht vorhanden ist. Auch die Schmelzpunkterniedrigung spricht in Kombination mit dem RAOULTSchen Gesetz gegen die Existenz von Cd⁺⁹. Dagegen paßt die Größe der Schmelzpunktterniedrigung gut zu der Annahme, daß das Cd als

Cd₂⁺⁺ in Lösung geht⁹. Wegen der Analogie mit dem Kalomel hatten schon v. HEVESY und LÖWENSTEIN¹⁰ vermutet, daß Cd₂⁺⁺ vorliege. Nicht auszuschließen ist auf Grund der Schmelzpunkterniedrigung aber auch die Möglichkeit, daß Cd in Form von ungeladenen Atomen im CdCl₂ gelöst ist⁹.

Zur weiteren Klärung dieser Fragen schien es uns interessant zu sein, den schon früher von WIRTHS¹¹, von GRJOTHEIM, GRÖNVOLD und KROGH-MOE⁹ sowie auch von uns¹² beobachteten Transport des gelösten Metalls im Pyrosol CdCl₂ + Cd beim Stromdurchgang näher zu untersuchen und quantitativ zu erfassen. Wir haben dazu folgende 3 Typen von Überführungsexperimenten durchgeführt:

1. An der Kette Cd-Anode/CdCl₂ + Cd gesättigt/CdCl₂/Cd-Kathode (vgl. Abb. 1) wurde die Ausbrei-

¹ R. LORENZ u. W. EITEL, Pyrosole, Leipzig 1926.

² a) G. AUERBACH, Z. anorg. Chem. **28**, 41 [1901]; b) W. EITEL u. B. LANGE, Z. anorg. Chem. **171**, 168 [1928].

³ a) A. MAGNUS u. E. HEYMANN, Naturwiss. **17**, 931 [1929]; b) E. HEYMANN u. E. FRIEDLÄNDER, Z. phys. Chem. **A 148**, 177 [1930].

⁴ E. HEYMANN, R. J. L. MARTIN u. M. F. R. MULCAHY, J. Phys. Chem. **47**, 473 [1943].

⁵ A. H. W. ATEN, Z. phys. Chem. **73**, 578 [1910].

⁶ R. E. HEDGER u. H. TERREY, Trans. Faraday Soc. **32**, 1614 [1936].

⁷ S. YOSIM, Atomics International, Box 309, Canoga Park, California.

⁸ J. FARQUHARSON u. E. HEYMANN, Trans. Faraday Soc. **31**, 1004 [1935].

⁹ K. GRJOTHEIM, F. GRÖNVOLD u. J. KROGH-MOE, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5824 [1955].

¹⁰ G. v. HEVESY u. E. LÖWENSTEIN, Z. anorg. Chem. **187**, 266 [1930].

¹¹ G. WIRTHS, Z. Elektrochem. **43**, 486 [1937].

¹² W. HERZOG, Dissertation, Mainz 1957.



tung des Pyrosols beim Stromdurchgang gemessen. Dabei bildet sich an der Anode laufend gesättigtes Pyrosol nach. Zur Beschreibung des Vorganges fassen wir das Pyrosol als Gemisch von 3 Komponenten auf und führen folgende Bezeichnungen ein:

I = Cd⁺⁺, 2 = gelöstes Cd, 3 = Cl⁻

II = Grenze Pyrosol/CdCl₂

III = Grenze Cd-Anode/Pyrosol

v_{ij} = Geschwindigkeit von i relativ zu j

c_i = Molkonzentration von i

F = FARADAYSche Konstante

i = Stromdichte.

Offenbar ist $v_{23} = v_{\text{II III}}$ und $i = 2F c_1 v_{13}$.

Daraus folgt

$$v_{23}/v_{13} = 2F c_1 v_{\text{II III}}/i. \quad (1)$$

Aus der beobachtbaren Relativgeschwindigkeit $v_{\text{II III}}$ bei der Stromdichte i läßt sich also das Beweglichkeitsverhältnis v_{23}/v_{13} bestimmen.

2. An der Kette Anodenkohle/ZnCl₂/CdCl₂ + Cd/CdCl₂/LiCl/Kathodenkohle + Cl₂ (vgl. Abb. 4) wurde die Vermehrung des CdCl₂ auf Kosten des Pyrosols gemessen. Mit den schon eingeführten Bezeichnungen und den weiteren Bezeichnungen

I = Grenze CdCl₂/LiCl, R = reines Salz

heißt die Bedingung für die Erhaltung von Cd⁺⁺ bei seinem Durchtritt durch die Grenze Pyrosol/CdCl₂:

$$c_1 v_{1 \text{ II}} = c_{1 \text{ R}} v_{1 \text{ II}}.$$

Nun ist $v_{1 \text{ II}} = v_{12}$, und daraus folgt mit $i = 2F c_1 v_{13}$:

$$v_{12}/v_{13} = 2F c_{1 \text{ R}} v_{1 \text{ II}}/i. \quad (2)$$

Man kann also das Beweglichkeitsverhältnis v_{12}/v_{13} durch Messung der Relativgeschwindigkeit $v_{1 \text{ II}}$ bei der Stromdichte i bestimmen.

3. An der Kette Cd-Anode/CdCl₂ + Cd gesättigt/Cd-Kathode (vgl. Abb. 7) wurde der von der Anode zur Kathode erfolgende Cadmiumtransport J (Mol pro sec) in Abhängigkeit von der Stromstärke I gemessen. Offenbar ist

$$\frac{J}{I} = \frac{c_1 v_{13} + c_2 v_{23}}{2F c_1 v_{13}}.$$

Unter Einführung der Stromausbeute

$$A = 2F J/I$$

folgt

$$v_{23}/v_{13} = (A - 1) c_1/c_2. \quad (3)$$

Man kann also das Beweglichkeitsverhältnis v_{23}/v_{13} auch durch Messung der Stromausbeute A bestimmen.

Bei den 3 Überführungsexperimenten wird im Grunde immer wieder dieselbe Größe gemessen, da die Beziehung

$$v_{12}/v_{13} = 1 - v_{23}/v_{13}$$

besteht.

Die Überführungsversuche und ihre Ergebnisse

Für alle Versuche wurden Apparaturen aus Supremaxglas verwendet, die in durchsichtigen, mit Heizbändern bewickelten und temperaturgeregelten Öfen aus Supremaxglas untergebracht waren.

Als Diaphragma diente Al₂O₃-Pulver der Korngröße 0,1 mm (Degussit E Nr. 100, Siebfaktion DIN 30 bis 60), das fest zwischen eingeschmolzenen Fritten aus Supremaxglas gepackt war.

Die zur Ermittlung der Stromdichte notwendige Bestimmung des freien Querschnitts der Diaphragmen geschah durch Messung der Füllhöhe, die eine gewogene Menge des Diaphragmapulvers (Dichte 3,9 g/cm³) in einem Rohr von bekanntem Durchmesser beansprucht.

Nach dem Ergebnis von 7 Messungen an 3 verschiedenen Rohren betrug der freie Querschnitt $49,9 \pm 0,8\%$ des geometrischen Querschnitts der Rohre.

Die verwendeten Salze waren wasserfrei durch Aufschmelzen im HCl-Strom (CdCl₂), durch Schmelzen im Vakuum (LiCl) bzw. durch die Darstellung aus den Elementen (ZnCl₂). Sie wurden als grobe Pulver der erstarrten Schmelzen eingesetzt. Die Herstellung von Pyrosol aus CdCl₂ und Cd geschah mittels eines Rührers unter Argon als Schutzgas.

1. Die Kette Cd-Anode/Pyrosol/CdCl₂/Cd-Kathode

Für diese Versuche diente die in Abb. 1 dargestellte Apparatur. Das Diaphragmarohr war mit einem Thermoelement (Pt — Pt + 10% Rh) versehen, aus dessen Anzeige die Temperatur im Innern des Diaphragmas geschätzt werden konnte¹³. Durch das lange und enge Rohr zwischen Kathode und Diaphragma war vermieden, daß das an der Kathode entstehende Pyrosol vorzeitig ins Diaphragma eindrang. Die Menge des anodischen Cadmiums war so bemessen, daß es stets einen sanften Druck auf die untere Filterplatte ausübte.

Zur Füllung der Apparatur wurde CdCl₂ im rechten Schenkel der Apparatur unter Vakuum geschmolzen, während sich im linken Schenkel das in Abb. 1 links dargestellte Rohr zum Einfüllen des Metalls befand. Noch ehe das geschmolzene Salz die untere Fritte erreicht hatte, wurde in diesem Rohr ein Stück Metall, das an einem steifen Eisendraht befestigt war, nach unten geführt, wo es dann sehr schnell aufschmolz. Durch diese Maßnahme wurde vermieden, daß zu früh ins Diaphragma eindringender Metalldampf die nach unten

¹³ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. 13a, 7 [1958].

vordringende Schmelze braun färben konnte. Unmittelbar bevor das Salz aus der unteren Fritte austrat, wurde das Metall mit einem Überdruck von ca. 100 Torr aus der Füllvorrichtung ausgestoßen. Dann wurde in der Apparatur Atmosphärendruck hergestellt. Beim Anschlagen des Metalls an die untere Fritte bildete sich jeweils eine zwei bis drei Zentimeter lange Zone des tief schwarz-braun gefärbten Pyrosols mit einer scharfen Grenze zum reinen Salz hin. Die Verschiebung der Grenze bei Stromdurchgang konnte mit einem Kathetometer auf 0,1–0,2 mm genau abgelesen werden.

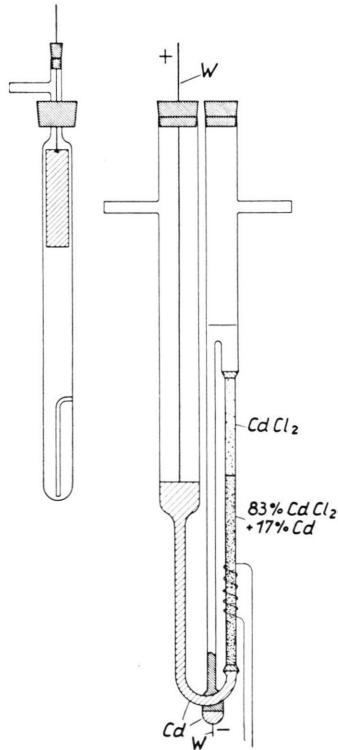


Abb. 1. Elektrolysezelle für die Kette Cd-Anode/CdCl₂+Cd/CdCl₂/Cd-Kathode. Links: Füllvorrichtung für Cd.

Es wurden insgesamt drei Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 2 dargestellt sind. Die Werte, die nach dem Umpolen der Apparatur für die Wanderung nach unten gemessen wurden, sind willkürlich von den Ordinaten 4 und 5 cm an aufgetragen.

In Abb. 3 sind die gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt. Die bei den Stromdichten 3,4 und 5 A/cm² in Aufwärtsrichtung gemessenen Werte sind durch eine Gerade verbunden, die die Ordinatenachse bei einem Wert von 0,10 cm/h, der Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenzfläche ohne

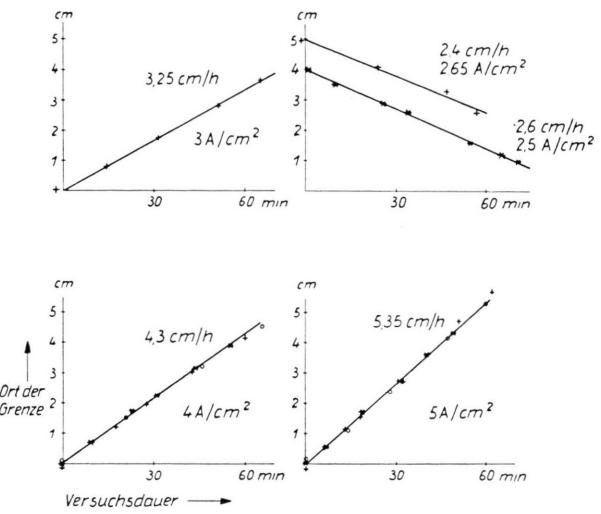


Abb. 2. Der Ort der Grenze CdCl₂+Cd/CdCl₂ in der Zelle Abb. 1 in Abhängigkeit von der Zeit. Die Kreise, Kreuze und Sterne entsprechen verschiedenen Elektrolysezellen.

Strom, schneidet. Zwei Versuche, bei denen die Verschiebungsgeschwindigkeit direkt gemessen wurde, ergaben im Mittel 0,11 cm/h.

Bei Beobachtung der Grenzflächenwanderung nach unten war die Meßgenauigkeit dadurch beeinträchtigt, daß sich die Grenze etwas auseinanderzog. Den für die Stromdichten 2,5 und 2,65 A/cm² in Abwärtsrichtung gemessenen Werten kommt deshalb nicht die Bedeutung der anderen Werte zu.

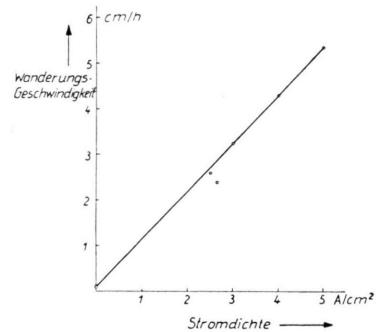


Abb. 3. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenze CdCl₂+Cd/CdCl₂ in der Zelle Abb. 1 in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Die korrigierte Verschiebungsgeschwindigkeit ist der Geschwindigkeit $v_{II III}$ in Gl. (1) gleichzusetzen, und so ergab sich im Mittel

$$v_{II III}/i = (2,92 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{As}.$$

Bei einem der Versuche wurde die Apparatur nicht umgepolt und eine chemische Analyse durchgeführt.

Sie ergab 17 Mol-% Cd im Pyrosol; die Versuchstemperatur betrug 675 °C. Diese Konzentration stimmt gut mit der von Yosim⁷ angegebenen Sättigungskonzentration (16,8 Mol-%) bei dieser Temperatur überein. Die Cd⁺⁺-Konzentration in einem Pyrosol mit 17 Mol-% Cd bei 675 °C ergibt sich durch Extrapolation der Messungen von ATEN⁵ zu $c_1 = 0,0164 \text{ Mol/cm}^3$. Nach Gl. (1) ist damit

$$v_{23}/v_{13} = 0,92 \pm 0,02 \quad (4)$$

das Versuchsergebnis dieser Meßreihe.

2. Die Kette Anodenkohle + Cl₂/ZnCl₂/CdCl₂ + Cd / CdCl₂/LiCl/Kathodenkohle + Cl₂

In Abb. 4 ist die benutzte Apparatur dargestellt. Bei sämtlichen Versuchen wurde die Abnahme der Metall-Konzentration auf der Kathodenseite durch chemische Analyse am Versuchsende bestimmt. Bei einem der Versuche (Versuch 2) bildeten sich 2 Grenzflächen aus, deren Wanderungsgeschwindigkeit mit Hilfe eines Kathetometers gemessen werden konnte. Die beiden Grenzflächen (farblos/gelb und braun/schwarz) sind in Abb. 4 angedeutet.

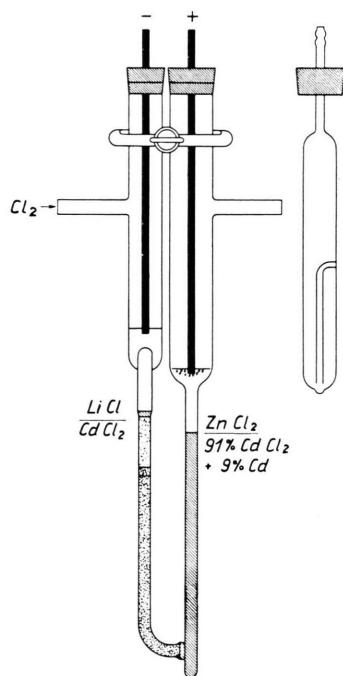


Abb. 4. Elektrolysezelle für die Kette C-Anode/ZnCl₂/CdCl₂ + Cd/CdCl₂/LiCl/C-Kathode + Cl₂. Rechts: Füllvorrichtung für CdCl₂ + Cd.

Die Versuche wurden mit Mischungen durchgeführt, deren Anfangs-Konzentration bei einem Ge-

halt von 8,7 – 9,5 Mol-% Cd-Metall lag. Dadurch wurde eine Fällung von Cd-Metall durch LiCl, das über die Grenzfläche in die Mischung eintreten konnte und bekanntlich die Löslichkeit des Metalls stark herabsetzt, unterbunden. Außerdem wurde durch diese Maßnahme erreicht, daß an keiner Stelle der Apparatur durch Überführung die Sättigungs-Konzentration überschritten werden konnte.

Als Elektroden dienten 2 Stäbe aus Graphit von 5 mm Durchmesser. Um die Abscheidung von metallischem Lithium zu unterbinden, wurde in den Kathoden-schenkel in mäßigem Strome Cl₂ eingeleitet.

Zum Einfüllen des Pyrosols in die Apparatur diente das auf der rechten Seite der Abbildung dargestellte Ausstoßrohr, das während des Füllvorganges in den Anodenschenkel eingesetzt wurde. Es war am unteren Ende mit einer Vertiefung versehen, in der sich das Metall, das beim Aufschmelzen der Mischung ausfiel, ansammeln konnte. Nach dem Einsetzen des Ausstoßrohrs wurde die Apparatur mehrfach evakuiert und mit Argon gefüllt. Daraufhin wurde der Ofenstrom eingeschaltet und die Mischung eingeschmolzen. Um eine Änderung der Metall-Konzentration durch Verdampfung des im Pyrosol gelösten Metalls möglichst zu vermeiden, wurde das Argon erst nach dem Einschmelzen der Mischung und nur bis zu einem Enddruck von 150 Torr abgepumpt. Nach Schließen der Verbindung zwischen Kathoden- und Anodenschenkel wurde das Pyrosol mit einem Überdruck von 100 Torr Argon ausgedrückt, worauf es in wenigen Minuten durch das Diaphragma hindurch zum Kathodenraum vordrang. Erfüllte die Schmelze die obere Fritte vollständig, dann wurde durch Öffnen des Hahns der Druckausgleich zwischen Kathoden- und Anodenschenkel bewerkstelligt und Argon bis zum Atmosphärendruck eingeleitet. Anschließend wurde auf der Kathodenseite LiCl und auf der Anodenseite ZnCl₂ auf die Mischung geschichtet. Nach Einsetzen der Elektroden und Vertreiben des Argons durch Cl₂-Gas konnte der Elektrolysestrom eingeschaltet werden.

Am Versuchsende wurde der bis zu den Grenzflächen reichende untere Teil der Apparatur in einzelne Proben bestimmter Länge zerlegt, die in verd. HNO₃ gelöst wurden.

Zur analytischen Bestimmung des Cd-Gehaltes wurden getrennte Bestimmungen des Chlors und des gesamten Cadmiums durchgeführt. Dazu wurden die Lösungen in Meßkolben auf 250 cm³ aufgefüllt, aus denen für die beiden Bestimmungen jeweils 50 cm³ abpipettiert wurden. In der bereits HNO₃-sauren Lösung wurde das Chlor durch Zugabe einer 5-proz. AgNO₃-Lösung ausgefällt und als AgCl ausgewogen. Die für die Cd-Bestimmung vorgesehene Lösung wurde nach Zugabe von Methylorange als Indikator bis zum Farbumschlag mit Ammoniak versetzt und anschließend mit wenig Salzsäure angesäuert. Die Fällung des Cadmiums erfolgte in der siedenden Lösung durch Zusatz einer 10-proz. Lösung von (NH₄)₂HPO₄; dabei wurde das Zehnfache der dem Cd-Gehalt äquivalenten Menge an (NH₄)₂HPO₄ zugegeben. Der Niederschlag wurde erst nach 48-stündi-

gem Stehen abfiltriert und durch Glühen im Tiegelofen in $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ umgewandelt.

Enthielten die Proben neben der Mischung noch LiCl, so wurden außer diesen beiden Bestimmungen weitere 50 cm³ Lösung dem Meßkolben entnommen, in denen zuerst das Cadmium als CdS ausgefällt und anschließend das Lithium als Li_2SO_4 bestimmt wurde. Die Sulfid-Fällung erfolgte aus einer 5-proz. H_2SO_4 -sauren Lösung, die vor der Fällung bis zum Sieden erhitzt wurde. Zur Kontrolle wurde der Sulfid-Niederschlag als $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zur Auswaage gebracht, wobei sich bei sämtlichen Proben eine gute Übereinstimmung mit den bei der direkten Bestimmung erhaltenen Werten ergab.

In Abb. 5 ist als Ergebnis dieser Analysen die Cd-Konzentration der einzelnen Stücke in Mol-% in Abhängigkeit vom Abstand von der Grenze gegen LiCl aufgetragen. Außerdem sind am rechten Rand der Abb. 5 die Metall-Konzentrationen der Mischungen, mit denen der entsprechende Versuch begonnen wurde, angegeben.

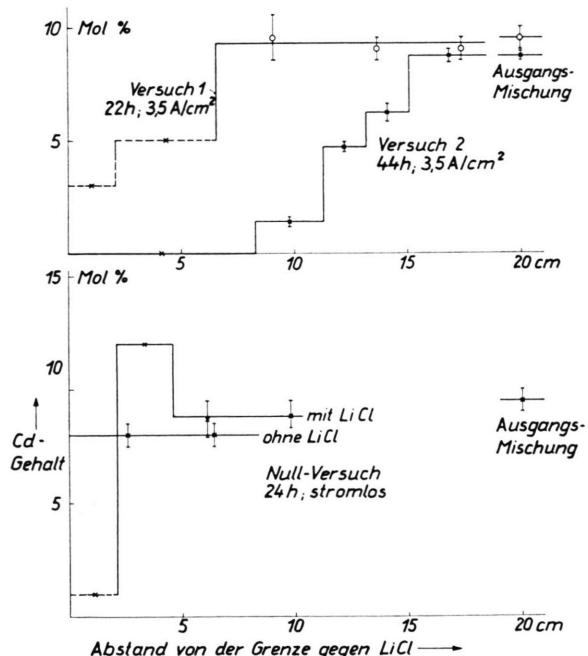


Abb. 5. Konzentrationsverlauf in der Zelle Abb. 4 am Versuchsende.

Die im unteren Teil der Abb. 5 eingetragenen Kurven stammen von einem Versuch ohne Strom; dabei sollte geprüft werden, ob die Entmischung nicht etwa durch Cl_2 -Gas, das aus dem Kathodenraum ins Trennrohr eindringt, vorgetäuscht wird. Man sieht am Konzentrationsverlauf, daß dies nicht der Fall war. Im rechten Schenkel, der beim Null-

Versuch ebenfalls mit Diaphragma gefüllt und am oberen Ende mit einer Fritte versehen war, ergab sich eine konstante Cd-Konzentration; dieser Schenkel stand der Cl_2 -Atmosphäre direkt gegenüber. Die hohe Cd-Konzentration in der zweiten Probe des linken Schenkels röhrt von LiCl her, das ins Trennrohr eingetreten war und Cd-Metall ausgefällt hatte; bei den Versuchen 1 und 2 blieb die Grenze gegen das LiCl durch den elektrischen Strom scharf.

Bei den Versuchen 1 und 2 betrug die Stromdichte 3,5 A/cm² und die Versuchszeit 22 bzw. 44 Stunden. Man sieht bei einem Vergleich der Kurven ganz deutlich, daß die Strecke, längs der das Metall abgewandert ist, beim 44 h-Versuch etwa doppelt so weit ins Rohr hineinreicht als beim 22 h-Versuch. Bei Versuch 2 bildeten sich außerdem die in Abb. 4 bereits angedeuteten Grenzflächen aus, deren Wanderungsgeschwindigkeit mit dem Kathetometer bestimmt wurde; das abgewanderte Metall fand sich im rechten Schenkel der Apparatur wieder, wo die Cd-Konzentration auf $9,7 \pm 0,2$ Mol-%, also über die Konzentration der Ausgangsmischung, angestiegen war.

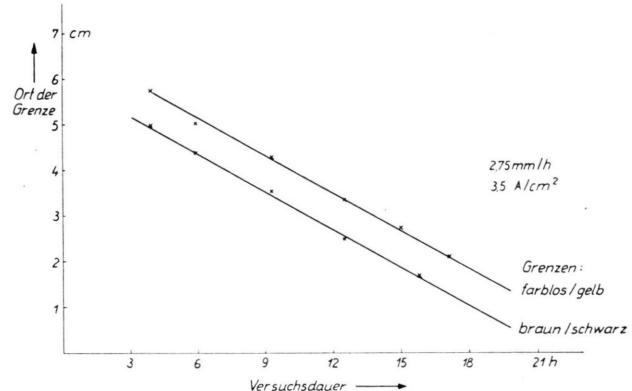


Abb. 6. Der Ort zweier Farbgrenzen zwischen $\text{CdCl}_2 + \text{Cd}$ und CdCl_2 in der Zelle Abb. 4 in Abhängigkeit von der Zeit.

In Abb. 6 ist als Ergebnis der Messungen mit dem Kathetometer der Ort der Grenze in Abhängigkeit von der Versuchsdauer aufgetragen. Aus diesen Messungen ergibt sich für die Geschwindigkeit v_{III} der Gl. (2):

$$v_{III}/i = (2,18 \pm 0,10) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{As}.$$

Setzt man ferner $c_{1R} = 0,018 \text{ Mol}/\text{cm}^3$ in Gl. (2) ein, so erhält man

$$v_{12}/v_{13} = 0,076 \pm 0,004 \quad (5)$$

als Ergebnis dieser Versuchsreihe.

3. Die Kette Cd-Anode/CdCl₂ + Cd gesättigt/ Cd-Kathode

Die in Abb. 7 dargestellte Apparatur besteht aus zwei mit Stromzuführungen (2 mm Durchmesser) versehenen Schenkeln von 10 cm Länge und 7 mm lichter Weite und einem Einfüllstutzen. Vor Beginn eines jeden Versuchs wurde im Anodenschinkel eine gewogene Menge Cd-Metall unter Vakuum eingeschmolzen. Dann wurde Argon von Atmosphärendruck eingelassen. Das Pyrosol wurde unter Benutzung des im oberen Teil der Apparatur befindlichen und bereits beschriebenen Ausstoßrohres eingeführt.

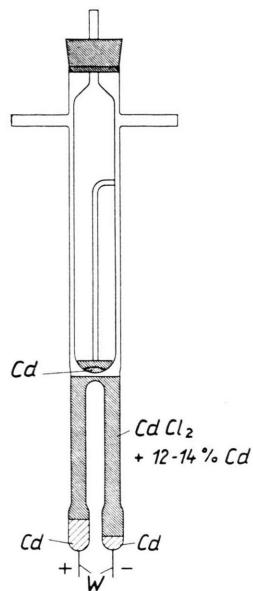


Abb. 7. Elektrolysezelle für die Kette Cd-Anode/CdCl₂ + Cd/Cd-Kathode.

Während des Versuchs wurde die Ofentemperatur so eingestellt, daß die Mischung mit Metall gesättigt war, ohne daß Metall ausfallen konnte. Außerdem wurde der Argon-Strom abgestellt und das Ausstoßrohr in der Apparatur belassen, um den Transport von Metalldampf in die kälteren Teile der Apparatur durch Konvektion des Gases oberhalb der Schmelze zu unterbinden. Die Versuchsdauer betrug bei allen Versuchen 3 Stunden und der Elektrolysestrom 1 Ampere.

Gleichzeitig mit dem Elektrolysestrom wurde auch die Ofenheizung ausgeschaltet, so daß Metall und Mischung bald erstarrten. Daraufhin wurde die Apparatur zerlegt und das an der Kathode und Anode vorhandene Cd-Metall ausgewogen. Außerdem wurden aus Kathoden- und Anodenraum, sowie aus dem Verbindungsstück zwischen den beiden Schenkeln im oberen Teil der Apparatur Proben entnommen, deren Cd-Gehalt durch chemische Analyse bestimmt wurde.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse aus 5 Versuchen zusammengestellt. Bei den beiden ersten Versuchen wurde kein Strom durch die Zelle geschickt, um die Gewichtsabnahme des eingeschmolzenen Metalls bei stromloser Zelle festzustellen. Die Versuche zeigen, daß man die eingewogene Metall-Menge mit einem Fehler von etwa 1% am Versuchsende zurückgewinnen kann.

Bei den Versuchen 3 – 5 kommt die Differenz zwischen Einwaage und Auswaage durch Metall-Verlust in beiden Rohren zustande; da dabei die Berührungsfläche zwischen Metall und Mischung doppelt so groß wie bei den Versuchen 1 – 2 war, liegt der bei Versuch 3 gemessene Wert von 1,8% durchaus innerhalb der Fehlergrenzen. Bei Versuch 5 blieb vermutlich bei der Zerlegung des Kathodenschenkels etwas Metall an dem für die chemische Analyse bestimmten Stück haften; dadurch ergab sich ein viel zu hoher Wert für die Cd-Konzentration und dementsprechend ein zu geringer Wert für die Stromausbeute.

Unter Anwendung von Gl. (3) errechnet sich aus den Versuchen 3 und 4 im Mittel

$$v_{23}/v_{13} = 0,9 \pm 0,1. \quad (6)$$

Diskussion

Aus den Gln. (4), (5) und (6) geht hervor, daß die Ergebnisse der 3 Überführungsexperimente miteinander übereinstimmen. Damit ist erwiesen, daß die Relativbeweglichkeiten b_{13} und b_{23} der im Pyro-

Nr.	Transportierte Ladung As	Einwaage g Cd	Auswaage		Einwaage - Auswaage %	Stromausbeuten		Cd-Konzentration in Mol-%		
			Kathode g Cd	Anode g Cd		Kathode %	Anode %	Kathodenschinkel	Verbindungsstück	Anodenschinkel
1	0	9,686	0	9,628	-0,6	—	—	11,65 ± 0,45	10,80 ± 0,40	11,65 ± 0,35
2	0	9,903	0	9,790	-1,1	—	—	13,00 ± 0,20	12,52 ± 0,15	13,66 ± 0,15
3	10 800	11,755	6,990	4,556	-1,8	111,1 ± 2,2	114,4 ± 2,3	12,20 ± 0,15	12,07 ± 0,15	12,05 ± 0,15
4	10 800	11,035	7,030	4,015	+0,1	111,7 ± 2,2	111,6 ± 2,2	13,50 ± 0,35	12,35 ± 0,20	10,55 ± 0,30
5	10 800	13,183	6,972	6,148	-0,5	110,8 ± 2,2	111,8 ± 2,2	16,00 ± 0,25	13,55 ± 0,45	14,25 ± 0,15

Tab. 1. Analysenergebnisse von der Kette Cd-Anode/CdCl₂ + Cd gesättigt/Cd-Kathode.

sol CdCl₂ + Cd vorhandenen Komponenten 1 = Cd⁺⁺, 2 = Cd gelöst und 3 = Cl⁻ im Verhältnis

$$b_{13}/b_{23} = 1,082 = 0,004 \quad (7)$$

zueinander stehen. Eine Abhängigkeit des Beweglichkeitsverhältnisses von der Konzentration (8,7 bis 17 Mol-% Cd) und der Temperatur (655 bis 675 °C) war im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht feststellbar.

Aus dem geringen Unterschied der Beweglichkeiten von Cd⁺⁺ und Cd⁰ ist zu schließen, daß bei der Überführung eine Kopplung zwischen den Bewegungen von Cd⁺⁺ und Cd⁰ besteht, denn die Ladungen und Radien (Cd⁺⁺: z = 2, r = 0,97 Å; Cd⁰: z = 0, r = 1,52 Å; Cl⁻: z = -1, r = 1,81 Å) von Cd⁺⁺ und Cd⁰ sind zu verschieden, als daß ohne Kopplung ein so geringer Beweglichkeitsunterschied resultieren könnte.

Solche gekoppelten Bewegungen können dadurch zustande kommen, daß sich Cd⁰ mit Cd⁺⁺ und Cl⁻ zu Komplexen wie Cd₂⁺⁺, Cd₂Cl⁺ oder größeren Komplexen bis zu quasikristallinen Gitterbereichen zusammenlagert. Aber auch dann, wenn Cd⁰ unbunden bleibt, sind gekoppelte Bewegungen möglich. Wenn z. B. das Salz in CdCl⁺ und Cl⁻ dissoziert ist, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß Cd⁰ der Bewegung eines benachbarten CdCl⁺-Ions folgt, größer sein als die Wahrscheinlichkeit, daß es einem benachbarten Cl⁻-Ion folgt, weil CdCl⁺ größer ist als Cl⁻.

Man wird sich nun fragen, welche von den ange deuteten und anderen Möglichkeiten verwirklicht ist. Wir wollen deshalb einige Modelle etwas näher betrachten und an folgenden empirischen Daten prüfen: Bei einem CdCl₂ + Cd-Pyrosol bei 600 °C mit dem Konzentrationsverhältnis

$$\gamma = c_2/c_1 = 0,111$$

ist das Beweglichkeitsverhältnis

$$\beta = b_{13}/b_{23} = 1,082,$$

die Konzentration c_{10} des reinen CdCl₂ steht zur Konzentration c_1 im Verhältnis⁵

$$c_{10}/c_1 = 1,042$$

und die Leitfähigkeit \varkappa_0 des reinen CdCl₂ steht zur Leitfähigkeit \varkappa im Verhältnis⁵

$$\varkappa_0/\varkappa = 1,033.$$

Für die Betrachtung wählen wir 4 Modelle, bei denen das Pyrosol jedesmal aus 3 Teilchensorten a,

b und c zusammengesetzt ist, deren Relativbeweglichkeiten b_{ac} und b_{bc} konzentrationsunabhängig an genommen werden.

Modell 1:

$$a = Cd^{++}, \quad b = Cd, \quad c = Cl^-.$$

Dann ist $b_{ac}/b_{bc} = \beta = 1,082$

und $\varkappa_0/\varkappa = c_{10}/c_1 = 1,042$.

Modell 2:

$$a = Cd^{++}, \quad b = Cd_2^{++}, \quad c = Cl^-.$$

Dann ist $c_a = c_1 - c_2, \quad c_b = c_2, \quad c_c = c_3$

und $b_{13} = \frac{c_a b_{ac} + c_b b_{bc}}{c_a + c_b}, \quad b_{23} = b_{bc}.$

Es folgt $\frac{b_{ac}}{b_{bc}} = \frac{\beta - \gamma}{1 - \gamma} = 1,092.$

und $\frac{\varkappa_0}{\varkappa} = \frac{c_{10}}{c_1} / \left[1 + \gamma \left(\frac{b_{bc}}{b_{ac}} - 1 \right) \right] = 1,051.$

Modell 3:

$$a = CdCl^+, \quad b = Cd, \quad c = Cl^-.$$

Dann ist $c_a = c_1, \quad c_b = c_2, \quad c_c = c_1$

und $b_{13} = b_{ac} - \frac{c_a b_{ac}}{c_a + c_c},$

$b_{23} = b_{bc} - \frac{c_a b_{ac}}{c_a + c_c}.$

Es folgt $\frac{b_{ac}}{b_{bc}} = \frac{2\beta}{1+\beta} = 1,039$

und $\varkappa_0/\varkappa = c_{10}/c_1 = 1,042.$

Modell 4:

$$a = CdCl^+, \quad b = Cd_2Cl^+, \quad c = Cl^-.$$

Dann ist $c_a = c_1 - c_2, \quad c_b = c_2, \quad c_c = c_1$

und $b_{13} = \frac{c_a b_{ac} + c_b b_{bc}}{c_a + c_b} - \frac{c_a b_{ac} + c_b b_{bc}}{c_a + c_b + c_c},$

$b_{23} = b_{bc} - \frac{c_a b_{ac} + c_b b_{bc}}{c_a + c_b + c_c}.$

Es folgt $\frac{b_{ac}}{b_{bc}} = \frac{(2-\gamma)\beta - \gamma}{(1-\gamma)(1+\beta)} = 1,044$

und $\frac{\varkappa_0}{\varkappa} = \frac{c_1}{c_{10}} / \left[1 + \gamma \left(\frac{b_{bc}}{b_{ac}} - 1 \right) \right] = 1,047.$

Da die theoretischen Leitfähigkeitsverhältnisse \varkappa_0/\varkappa nach den 4 Modellen wenig verschieden sind und von dem empirischen Leitfähigkeitsverhältnis 1,033 fast gleich viel abweichen, sagt die empirische Leitfähigkeit nichts über die Güte der Modelle aus.

Auch bei der Interpretation der Isotopie-Effekte der Ionenwanderung in geschmolzenen Salzen¹³ (Reines CdCl₂: $\mu_+ = -0,067$ ¹⁴, Pyrosol CdCl₂ + Cd: $\mu_- = -0,034$ ¹²) war erkannt worden, daß beim Stromdurchgang gekoppelte Überführungen der elementaren Komponenten stattfinden, ohne daß die Art der Kopplung wirklich aufgeklärt werden konnte.

¹⁴ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. W. SEELMANN-EGGEBERT, Z. Naturforschg. **3a**, 172 [1948].

Es dürfte erhebliche Schwierigkeiten machen, hier zu präzisieren Vorstellungen zu gelangen. Neue Informationen könnten sich aus Diffusions-Messungen und Messungen der äußeren Überführung an CdCl₂ und CdCl₂ + Cd-Pyrosol ergeben.

Herrn G. JOSTEN danken wir für seine gewissenhafte Mitarbeit bei den Versuchen. Die Arbeit wurde durch Mittel des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft gefördert.

NOTIZEN

Zum Cut-Off-Parameter der Impulsstreuoeffizienten von Systemen langreichweiter Wechselwirkung

Von G. ECKER und D. VOSLAMBER

Institut für theoretische Physik der Universität Bonn
(Z. Naturforschg. **15a**, 1107—1108 [1960]; eingeg. am 11. Oktober 1960)

Das dynamische Verhalten von Systemen mit langreichweiter Wechselwirkung läßt sich an Hand der verallgemeinerten FOKKER-PLANK-Gleichung beschreiben. Diese Gleichung erfordert die Kenntnis der gemischten Impulsstreuomomente

$$\langle (\Delta p_1)^{\nu} \cdot (\Delta p_2)^{\mu} \cdot (\Delta p_3)^{\lambda} \rangle_{n=1, 2, \dots}^{\nu+\mu+\lambda=n}, \quad (1)$$

insbesondere der Momente erster und zweiter Ordnung. (Δp_1 , Δp_2 , Δp_3) bedeutet die Impulsänderung des Testteilchens während eines geeignet gewählten Zeitintervalls Δt .

Die Impulsstreuomomente sind bisher aus der Theorie des Mikrofeldes^{1, 2} bzw. aus der stochastischen Überlagerung der Streubeiträge der einzelnen Feldteilchen unter der Voraussetzung vollständiger Passagen^{3–6} berechnet worden.

Während die Ergebnisse der ersten Methode von einer nur unscharf zu definierenden mittleren Lebensdauer des Mikrofeldes abhängen, treten bei der zweiten Methode logarithmisch divergierende Zahlwerte auf, die durch einen geeigneten Cut-Off-Parameter beschränkt werden müssen.

Das Auftreten der Divergenzen wird durch die beiden folgenden Näherungen verursacht:

1. Die Vernachlässigung der Korrelation der Feldteilchen untereinander. Diesem Effekt läßt sich in erster Näherung durch Berücksichtigung der DEBYESchen Abschirmung in der Wahl des Cut-Off-Parameters³ bzw. in der Theorie des Mikrofeldes⁷ Rechnung tragen. Für ein Zweikomponentenensemble resultiert hieraus bereits die Beseitigung der Divergenzschwierigkeiten. Jedoch gilt das gleiche nicht für ein Einkomponentenensemble.

2. Die Voraussetzung vollständiger Teilchenpassagen ist eine Näherung, die insbesondere für entferntere Feldteilchen nicht gerechtfertigt ist. Die Berücksichtigung dieser Tatsache bringt die Divergenzschwierigkeiten auch für den Fall des Einteilchenensembles ohne Abschirmung zum Verschwinden.

Um dies zu erkennen, ist es notwendig, die einzelnen Streuanteile der Feldteilchen während eines Zeitintervalls Δt mit Hilfe der bekannten, stochastischen Methoden zu überlagern⁸. Die Rechnung wird allerdings durch die endliche Länge der Bahnen der Feldteilchen erheblich kompliziert^{9, 10}. Sie wirkt sich nur auf das auch in den Cut-Off-Theorien auftretende Logarithmusglied aus, welches wir hier mit L bezeichnen wollen. Dieses ist, wenn der DEBYE-Radius als begrenzender Parameter benutzt wird,

$$L_h = \log \left[\frac{(k T)^{3/2} M}{(z \pi)^{1/2} \gamma e^3 m n^{1/2}} \right]. \quad (2)$$

Unsere Berücksichtigung der Endlichkeit der Flugbahnen⁹ liefert für ein Einkomponentenensemble von Teilchen der Ladung e

$$L_I = \log \left[\frac{2 \Delta t M}{e^3 \gamma^{3/2}} \left(\frac{2 k T}{m} \right)^{3/2} \right], \quad (3)$$

⁷ G. ECKER u. K. G. MÜLLER, Z. Phys. **148**, 593 [1957].

⁸ S. CHANDRASEKHAR, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 [1943].

⁹ G. ECKER u. D. VOSLAMBER, Forschungsbericht d. L. Nrdh. Westf. Nr. 832 (1959); ähnliche Ergebnisse wurden auch von M. HENON¹⁰ erzielt, jedoch mit astro-physikalischer Blickrichtung. Diese Arbeit ist uns erst nach Abschluß unserer Untersuchungen bekannt geworden (Phys. Abstr. Mai 1960).

¹⁰ M. HENON, Ann. d'Astrophysique **21**, 186 [1958].

¹ S. CHANDRASEKHAR, Astrophys. J. **94**, 511 [1941].

² S. CHANDRASEKHAR, Astrophys. J. **97**, 255, 263 [1943].

³ R. S. COHEN, L. SPITZER u. P. McROUTLY, Phys. Rev. **80**, 230 [1950].

⁴ S. CHANDRASEKHAR, Principles of Stellar Dynamics, Univ. Chicago Press 1942.

⁵ D. BOHM u. L. H. ALLER, Astrophys. J. **105**, 131 [1947].

⁶ L. SPITZER, Physics of Fully Ionized Gases, Intersc. Tracts on Physics and Astronomy, New York 1956.