

des interplanetarischen Staubes betragen in guter Übereinstimmung mit den obigen Werten.

Tab. 1. gibt als wahrscheinlichstes Bild des Aufbaues der Exosphäre die Bereiche, in denen die einzelnen

Komponenten überwiegen. Danach ändert sich die Zusammensetzung für eine bestimmte Höhe der terrestrischen Atmosphäre zeitlich erheblich, indem die Grenzen zwischen den einzelnen Bereichen stark variieren.

Elektronenleitung in geschmolzenem $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$

Von W. HERZOG und A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 523–524 [1961]; eingeg. am 20. Dezember 1960)

Die elektrische Leitfähigkeit der geschmolzenen Systeme (Pyrosale) $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}^1$, $\text{CdCl}_2 + \text{Cd}^2$ und $\text{BiCl}_3 + \text{Bi}^3$ sinkt mit wachsender Metallkonzentration; dagegen steigt sie in $\text{NaCl} + \text{Na}$, $\text{NaBr} + \text{Na}$, $\text{KCl} + \text{K}$ und $\text{KBr} + \text{K}^4$ sowie $\text{CeCl}_3 + \text{Ce}^5$ mit der Metallkonzentration an. Dies weist auf die Existenz freier Leitungselektronen in den letztgenannten Systemen hin^{4, 5}.

Bei dem System $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$ beträgt der Sättigungsmolenbruch des gelösten Bleis nur $2 \cdot 10^{-6}$ bei 550°C und 10^{-5} bei 670°C ⁶. Deshalb ist hier eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Metallkonzentration nicht festzustellen⁷. Auf Elektronenleitung in geschmolzenem $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$ glauben wir aber aus der Beobachtung schließen zu dürfen, daß sich die dunkel gefärbte Pb -Lösung, welche sich bei der Elektrolyse des hellgelben PbCl_2 an der Kathode bildet, während des Stromdurchganges zur Anode hin ausbreitet, und daß sie sich wieder zurückzieht, wenn man die Stromrichtung umkehrt. In dieser Hinsicht verhält sich das System $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$ gerade umgekehrt wie das System $\text{CdCl}_2 + \text{Cd}$ ⁸.

An die Beobachtung beim $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$ können sich folgende Überlegungen anschließen:

Auf Grund der chemischen Zusammensetzung besteht die Lösung $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$ aus den drei Komponenten Pb^{++} , Pb und Cl^- . Da die Grenze $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}/\text{PbCl}_2$ bei Stromdurchgang schneller zur Anode wandert als die Komponente Cl^- , muß die Lösung auch freie Elektronen enthalten, denn nur Elektronen können in der Lösung eine größere negative Beweglichkeit besitzen als Cl^- . Die Lösung ist also im einfachsten Bild als eine quarternäre Mischung der Komponenten

$$1 = \text{Pb}^{++}, \quad 2 = \text{Pb}^0, \quad 3 = \text{Cl}^- \quad \text{und} \quad 4 = e^-$$

aufzufassen.

Es ist nun zu untersuchen, wie die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit der Grenze $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}/\text{PbCl}_2$ mit den Beweglichkeiten dieser Komponenten zusammenhängt. Dazu führen wir folgende Bezeichnungen ein:

M = geschmolzenes Metall, L = Lösung, S = reines Salz, W = Wand, II = Grenze L/S, III = Grenze M/L, v_{ij} = Geschwindigkeit von i relativ zu j , b_{ij} = Beweglichkeit von i relativ zu j , c_i = Molkonzentration von i .

¹ D. D. CUBICCIOTTI, MDDC-1058 (1946–49).

² A. H. W. ATEN, Z. physik. Chem. 73, 578 [1910].

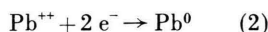
³ A. H. W. ATEN, Z. physik. Chem. 66, 641 [1909].

⁴ H. R. BRONSTEIN u. M. A. BREDIG, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2077 [1958].

Aus der Anordnung Abb. 1 ist ersichtlich, daß (unter der am Resultat der Rechnung nichts ändernden Voraussetzung konstanten Elektrolytquerschnittes) in der Lösung

$$v_3 \text{ III} = 0. \quad (1)$$

Da an der Grenze II die Reaktion



stattfindet, und da die Grenze II für Pb^0 und e^- undurchlässig ist, ist in der Lösung auch

$$2 c_2 v_2 \text{ II} + c_4 v_4 \text{ II} = 0. \quad (3)$$

Die Kombination der Gln. (1) und (3) liefert

$$2 c_2 (v_{23} - v_{\text{II III}}) + c_4 (v_{43} - v_{\text{II III}}) = 0, \quad (4)$$

und aus (4) folgt

$$v_{\text{II III}} = \frac{2 c_2 v_{23} + c_4 v_{43}}{2 c_2 + c_4}. \quad (5)$$

Die Geschwindigkeit $v_{\text{III W}}$ steht mit der Stromdichte i , der spez. Leitfähigkeit κ , der FARADAYschen Konstante F und der Feldstärke E in der Beziehung

$$i = \kappa E = -2 F c_M v_{\text{III W}}, \quad (6)$$

wobei hier der Unterschied zwischen Lösung und Reinsalz wegen seiner Geringfügigkeit vernachlässigt ist. Durch Beobachtung von $v_{\text{II W}}$ kann also nach (5) und (6) die kombinierte Beweglichkeit

$$B = \frac{2 c_2 b_{23} + c_4 b_{43}}{2 c_2 + c_4} = \kappa \left(\frac{v_{\text{II W}}}{i} + \frac{1}{2 F c_M} \right) \quad (7)$$

bestimmt werden. κ und i sind am Ort der Grenze II zu nehmen. B ist offenbar die mittlere Beweglichkeit der an Pb^{++} gebundenen und der freien Elektronen relativ zu Cl^- . Auf Grund des physikalischen Bildes ist b_{23} positiv und b_{43} negativ. B und $v_{\text{II W}}$ sind beobachtungsgemäß negativ.

Wegen des Massenwirkungsgesetzes, angewandt auf (2), ist $c_1 c_4^2/c_2$ konstant, und man kann, da c_1 praktisch konstant ist,

$$c_4^2/c_2 = K \quad (8)$$

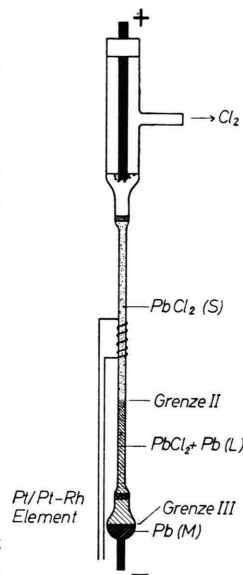


Abb. 1.
Versuchsanordnung.

⁵ G. W. MELLORS u. S. SENDEROFF, J. Phys. Chem. 64, 294 [1960].

⁶ R. LORENTZ, G. v. HEVESY u. E. WOLFF, Z. physik. Chem. 76, 732 [1911].

⁷ F. R. DUKE u. R. W. LAITY, J. Phys. Chem. 59, 549 [1955].

⁸ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. 15 a, 1100 [1960].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

setzen, wo K nicht von den Konzentrationen abhängt. (8) in (7) eingesetzt ergibt

$$B = \frac{2 c_4 b_{23} + K b_{43}}{2 c_4 + K} \quad (9)$$

Die Elektronenkonzentration c_4 steht mit der Konzentration des gelösten Bleis

$$c_{Pb} = c_2 + (1/2) c_4 \quad (10)$$

auf Grund von (8) in der Beziehung

$$c_4 = \frac{K}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{16 c_{Pb}}{K}} - 1 \right) \quad (11)$$

Für verschwindende Bleikonzentrationen c_{Pb} ist also nach (9) und (11) die Meßgröße B mit der Beweglichkeit b_{43} der Elektronen relativ zu den Chlorionen identisch. Durch Messung von zwei dem Betrag nach kleineren B -Werten bei zwei größeren Bleikonzentrationen sollte es im Prinzip möglich sein, auch b_{23} und K zu bestimmen.

Die Bleikonzentration c_{Pb} kann man durch die Bestimmung der zuzuführenden PbO_2 -Menge messen, die in einer bestimmten Menge Lösung den Farbumschlag von dunkelbraun nach hellgelb bewirkt, d. h. die alles gelöste Blei zu PbO oxydiert⁶. Für dieses Titrationsverfahren braucht man aber größere Substanzmengen als uns bei unseren Überführungsversuchen zur Verfügung standen. Wir mußten deshalb auf Konzentrationsmessungen verzichten und können nur die Resultate der Überführungsversuche mitteilen.

Die Elektrolysezelle ist in Abb. 1 abgebildet. Zur Heizung diente ein Ofen aus zwei konzentrischen Supremax-Rohren, zwischen denen die Heizwicklung verlief; er war mit einem Ni/Ni-Cr-Thermoelement zur Messung und Regelung der Ofentemperatur ausgerüstet. Zur Bestimmung der Versuchstemperatur wurde ein zweites Pt/Pt-Rh-Thermoelement direkt um das Diaphragmarohr gewickelt; aus der Temperatur der Rohrwand kann man auf Grund früherer Messungen⁹ die Temperatur im Innern des Rohres abschätzen. Das Diaphragmarohr war mit Al_2O_3 -Splintern (Korngröße 0,1 mm) gefüllt, die von zwei Fritten gehalten wurden; der freie Querschnitt beträgt dann 50% des geometrischen Querschnitts der Rohre⁸, der durch Kalibrieren mit Quecksilber bestimmt wurde. Die Stromzufuhr zum Kathodenraum erfolgte durch einen 2 mm dicken Kovar-Stift.

Zu Beginn des Versuchs wurde das Salz unter Vakuum eingeschmolzen und, nachdem es bis zur unteren Fritte vorgedrungen war, durch mehrmaliges Evakuieren und Belüften in den Kathodenraum hineingedrückt. Nach Einsetzen der Kohle-Anode und Einschalten des Elektrolysestroms bildete sich im Kathodenraum das Pyrosol aus, das bald nach dem Einsetzen der Metall-Abscheidung die Fritte durchdrang und ins Diaphragmarohr eintrat.

Über eine Strecke von etwa 30 cm Länge wurde dann die Wanderungsgeschwindigkeit v_{IIW} der Grenze mit

einem Kathetometer in Abhängigkeit von Stromdichte und der Temperatur bestimmt.

Es zeigte sich, daß v_{IIW} mit dem Fortschreiten der Grenze mehr oder weniger stark zunimmt, und daß sich zugleich das Pyrosol nahe der Grenze aufheilt. Beide Erscheinungen rühren von einer Abnahme der Bleikonzentration c_{Pb} an der Grenze während der Wanderung her. Aus den Gln. (7), (9) und (11) ist ersichtlich, daß v_{IIW} in der Tat um so größer werden muß, je kleiner c_{Pb} ist. Die Abnahme von c_{Pb} bei der Wanderung kann durch Oxydation oder Adsorption der geringen Mengen gelösten Bleis in dem oberflächenreichen Diaphragma hervorgerufen sein. Außerdem ist zu bedenken, daß es sich hier nicht um eine durch Leitfähigkeitsunterschiede stabilisierte Grenze handelt. Sie hat daher eine Tendenz unscharf zu werden.

Von Interesse sind hauptsächlich die geringsten und größten beobachteten v_{IIW} -Werte. Die ersteren nähern sich den Werten, die der gesättigten Lösung zukommen, die letzteren denjenigen der Leitungselektronen. In Tab. 1 sind die an 5 Überführungsapparaturen gewonnenen Ergebnisse zusammengefaßt. Demnach waren die kleinsten B -Werte bei 580 °C $-4,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sV}$ und bei 630 °C $-8,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sV}$, und die größten B -Werte bei 580 °C $-12,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sV}$ und bei 630 °C $-28,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sV}$.

Apparat Nr.	$-v_{IIW} \text{ (cm/h)}$ $-10^4 B \text{ (cm}^2/\text{sV)}$		
	3 A/cm ² ; 580 °C	3 A/cm ² ; 630 °C	4 A/cm ² ; 630 °C
1	5,7 7,8	11,4 20,5	—
2	4,6 — 8,4 5,9 — 12,3	10,8 18,4	15,7 20,2
3	3,6 4,2	6,6 — 10,8 10,4 — 18,4	—
4	—	9,6 — 16,2 16,1 — 28,6	—
5	—	5,7 — 7,6 8,7 — 12,3	9,9 — 13,4 12,0 — 16,9

Tab. 1. Wanderungsgeschwindigkeiten v_{IIW} der Grenze $PbCl_2 + Pb/PbCl_2$ und daraus nach Gl. (7) berechnete mittlere Beweglichkeiten B der an Pb^{++} gebundenen und freien Elektronen relativ zu Cl^- .

Die Beweglichkeit der Cl^- -Ionen relativ zu den Pb^{++} -Ionen beträgt bei 630 °C $-6,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sV}$. Nach unseren Messungen ist die Beweglichkeit der Elektronen relativ zu den Pb^{++} -Ionen bei 630 °C mindestens $-34,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sV}$. Sie ist also mindestens 5,6-mal größer als die der Chlorionen.

Herrn G. JOSTEN danken wir für seine Hilfe bei der Durchführung der Versuche. Die Arbeit wurde durch Mittel des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft gefördert.

⁹ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. 13 a, 7 [1958].