

## Beziehung zwischen Leitvermögen und Selbstdiffusion bei Bleihalogeniden.

Von

**W. Seith,**

Phys.-chem. Inst. der Univ. Freiburg i. Br.

Es wurde kürzlich <sup>1)</sup> gezeigt, daß sich die Leitfähigkeit des kristallinen Bleichlorids durch eine eingliedrige Gleichung von der Form

$$1) \quad \kappa_{\text{PbCl}_2} = A e^{-\frac{B}{T}}$$

darstellen läßt, während beim Bleijodid die Einführung noch eines zweiten Gliedes notwendig ist.

$$2) \quad \kappa_{\text{PbJ}_2} = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}}.$$

Die in der erwähnten Abhandlung gegebene Gleichung wurde so gedeutet, daß das erste Glied sich auf den Leitfähigkeitsanteil der Jodionen, das zweite sich auf den der Bleiionen bezieht, was mit den Überführungsmessungen von TUBANDT <sup>2)</sup> bei 290° und mit unseren Diffusionsmessungen in gutem Einklang steht.

Im folgenden sind die Überföhrungszahlen noch für einige andere Temperaturen berechnet.

Die Leitfähigkeit des  $\text{PbJ}_2$  läßt sich durch die Gleichung darstellen:

$$3) \quad \kappa = 9,78 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{4680}{T}} + 1,15 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{15000}{T}}$$

Die Selbstdiffusion <sup>3)</sup> der Bleiionen folgt der Formel

$$4) \quad D = 3,43 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{15000}{T}}$$

<sup>1)</sup> W. SEITH, Zeitschr. f. Phys. **56**, 802, 1929; **57**, 869, 1929.

<sup>2)</sup> C. TUBANDT, Landold-Börnstein I. Erg. Bd. 593.

<sup>3)</sup> G. v. HEVESY und W. SEITH, Zeitschr. f. Phys. **56**, 790, 1929.

Um uns der Beziehung anzupassen, daß  $D$  eine Funktion von  $T$  und der Ionenbeweglichkeit  $u$  ist, können wir schreiben

$$5) \quad \frac{D}{T} = 900 \cdot e^{-\frac{14930}{T}}$$

Wir sehen nun, daß  $\frac{D}{T}$  und das zweite Glied der Gleichung 3) dieselbe Temperaturabhängigkeit haben, was den Gedanken nahelegt, daß dieses Glied den Anteil der Bleiionen an der Leitfähigkeit darstellt. Das erste Glied wäre dann den Jodionen zuzuschreiben. Die Überföhrungszahl der Bleiionen läßt sich unter dieser Annahme berechnen, indem man den Wert des zweiten Gliedes durch die Summe beider Glieder dividiert. Werte, die so berechnet sind, stehen unter  $U_K$  in der Tabelle.

Tabelle.

t =	155	194	228	260	280	299	338	376	
$\lambda$ beob.	0,81	2,02	4,9	8,2	16	31	140	490	$\times 10^{-6}$
$u$	0,016	0,29	2,6	15,6	42	106	560	2300	$\times 10^{-6}$
$u'$	0,0034	0,062	0,55	3,3	9,0	22	120	490	$\times 10^{-6}$
$U_D$	0,004	0,03	0,11	0,40	0,56	0,74	0,85	1,00	
$U_K$	0,004	0,03	0,12	0,32	0,49	0,63	0,79	0,93	

Die Überföhrungszahl des Bleis läßt sich noch auf eine zweite Art ermitteln, indem wir die Beweglichkeit  $u$  aus den Diffusionswerten berechnen. Wie wir aus der Tabelle ersehen, fallen diese Werte  $u$  zum Teil größer aus als die direkt gemessenen Werte der Leitfähigkeiten. Es rührt daher, daß man beim Berechnen von Diffusionskonstanten aus den Ionenbeweglichkeiten nach der NERNST'schen oder EINSTEIN'schen Formel nicht Werte erhält, die den direkt gemessenen identisch sind. Sie unterscheiden sich durch einen empirischen, temperaturunabhängigen Faktor  $\alpha$ , wie dies C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST<sup>1)</sup> für das AgJ und CuJ gezeigt haben. Dieser muß in unserem Falle kleiner sein als 0,213, damit alle Werte der aus der Diffusion berechneten Beweglichkeiten kleiner als die dazugehörigen direkt gemessenen Leitfähigkeiten  $\lambda$  werden. Da es sich nur um eine Annäherung handelt, setzten wir  $u' = u \cdot 0,213$  und nun  $U_D = \frac{u'}{\lambda}$ .

<sup>1)</sup> C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Zeitschr. anorg. Chem. **177**, 253, 1928.

Die erhaltenen Werte von  $U_D$  sind etwas größer als die von  $U_\lambda$ , da nach Voraussetzung  $\alpha < 0,213$  ist. Die Überföhrungszahl des Bleis wurde bei  $290^\circ$  von C. TUBANDT experimentell zu 0,67 bestimmt, während hier 0,60 und 0,56 ermittelt wurde. Die Übereinstimmung liegt innerhalb der Fehlergrenzen, so daß wir annehmen dürfen, daß der eingesetzte Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  annähernd richtig ist.

Die unmittelbare Prüfung der obigen Folgerungen ließe sich nach der TUBANDT'schen Methode der Überföhrungsmessung ermöglichen.

Das Leitvermögen des  $PbCl_2$  wird durch die eingliedrige Gleichung  $\kappa = 6,55 \cdot e^{-\frac{5480}{T}}$  und die Selbstdiffusion des Bleis durch  $D = 6,76 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{17900}{T}}$  dargestellt. Föhrt man hier eine rohe Berechnung der Überföhrungszahl durch, so erhält man bei  $90^\circ$  C  $10^{-10}$ , bei  $273^\circ$   $10^{-5}$  und bei  $484^\circ$   $10^{-3}$ . Auch hier nimmt die Überföhrungszahl des Bleis mit der Temperatur stark zu, ohne jedoch meßbaren Einfluß auf die Leitfähigkeit zu bekommen und somit ein zweites Glied in der Gleichung zu bedingen.

Freiburg i. Br., eingegangen 22. Oktober 1929.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1930

Band/Volume: [30](#)

Autor(en)/Author(s): Seith Wolfgang

Artikel/Article: [Beziehung zwischen Leitvermögen und Selbstdiffusion bei Bleihalogeniden 353-355](#)