

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 12.

ÜBER DIE UNTERSCHIEDUNG ZWISCHEN
ELEKTROLYTISCHER
UND
METALLISCHER STROMLEITUNG
IN FESTEN UND GESCHMOLZENE
VERBINDUNGEN

VON

G. HEVESY



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

WÄHREND der Nachweis leicht erbracht werden kann, dass die Träger des elektrischen Stromes in den Metallen in überwältigender Masse die Elektronen, wogegen es in heteropolaren Verbindungen, vom Typus des Kochsalzes, die materiellen Träger sind, bietet die Entscheidung zuweilen Schwierigkeit, wenn nämlich Verbindungen von nicht ausgesprochen heteropolarem Charakter, wie z. B. Oxyde, Sulfide, Selenide u. s. w. betrachtet werden. Will man, wie das in einer folgenden Abhandlung versucht wird, aus Leitfähigkeitsdaten auf den Charakter des Gitteraufbaus schliessen, nämlich wie weit Ionen und wie weit Molekülgitter vorliegen, so muss vorher der Beweis des Vorliegens »rein« elektrolytischer Leitung eindeutig erbracht worden sein. Von J. KOENIGSBERGER¹, dem und seiner Mitarbeitern wird die Erforschung der Eigenschaften der variablen Leitern — worunter metallische Leiter bezeichnet werden, deren Widerstand und Temperaturkoeffizient mit der Temperatur stark variiert — hauptsächlich verdanken, sind verschiedene Eigenschaften der Leiter zur Entscheidung der Natur der Leitfähigkeit herangezogen worden, so das thermo- und magnetogalvanische Verhalten, die Temperaturkurve des Widerstandes und die Lichtemission. In dem Folgenden wird

¹ J. KOENIGSBERGER, Phys. Zeitschr. 14, 643, (1913); Jahrb. f. Rad. 11, 123, (1914), KOENIGSBERGER, O. REICHENHEIM, K. SCHILLING, Phys. Zeitschr. 12, 1139, (1911), u. s. w.

zeigt, dass sowohl die absolute Grösse des Widerstandes, wie insbesondere die Änderung des Widerstandes beim Schmelzpunkt, häufig einen eindeutigen Schluss auf die Natur der Leitfähigkeit zulässt, dass die Ermittlung welcher Teil des Stromes durch Ionen und welcher durch Elektronen befördert wird, quantitativ erfolgen kann, sobald es möglich ist Messungen über die Grösse der Selbstdiffusion in der betreffenden Verbindung anzustellen, was sowohl beim *PbS*, beim *PbO*, wie beim gleichfalls interessanten Fall des *ThO₂* mit der Hilfe radioaktiver Methoden möglich ist. Während bei der Behandlung der Elektrizitätsleitung in Metallen die Frage des Transportes der Materie beim Stromdurchgang als zumindest minimal in der Regel nicht in Betracht gezogen wird, fördert die Betonung, dass die Elektrizitätsleitung auch in Metallen von einem, allerdings sehr geringen, Materietransport begleitet wird (siehe S. 21) das Verständniss der gemischten Leitung und gestattet einen einheitlichen Überblick der Elektrizitätsleitung in festen und flüssigen Medien. In diesem Zusammenhang wird gezeigt, dass die älteren Versuche, die den Nachweis des Materietransportes bei der Leitung in Metallen nicht erbringen konnten, nicht geeignet waren die Frage zu entscheiden, und dass die neuesten an Amalgamen angestellten Versuche im Sinne des stattfindenden Materietransportes zu deuten sind.

Die obere Grenze der Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Substanzen.

a. Vorwiegend metallisch leitende Verbindungen.

Es lässt sich eine obere Grenze der möglichen elektrolytischen Leitfähigkeit angeben. Ist der Widerstand der Substanz geringer als der dieser Grenze entsprechende, so

lässt sich unmittelbar auf eine vorwiegend durch Elektronen bewirkte Leitung schliessen. Die obere Grenze der Leitfähigkeit wird im Falle eines vollständig dissociierten Salzes erreicht, deren Ionen eine möglichst hohe Wertigkeit haben und bei ihrer Bewegung auf einen möglichst geringen Reibungswiderstand treffen. Diesem Falle entsprechen am ehesten die geschmolzenen Chloride. Man findet hier spezifische Leitfähigkeiten die 3 Ohm^{-1} erreichen, im Falle des Silberchlorids sogar 5 Ohm^{-1} . Hier ist der dissocierte Anteil jedenfalls ein so grösser, dass er mit keiner Grössenordnung übertroffen werden kann, die Zähigkeit ist bereits kleiner als die des Wassers bei Zimmertemperatur und auch der andere den Reibungswiderstands des Ions bestimmende Faktor, die Ionengrösse, hat die unterste Grenze erreicht, denn wesentlich kleiner als die Alkaliionen ist nur das H^+ -Ion, und H^+ -Ionen sind in Kristallen oder in Schmelzen stets nur in minimalen Mengen vorhanden. Treffen wir geschmolzene Substanzen, deren Leitfähigkeit die der obenerwähnten Schmelzen übertrifft, so lässt sich ohne weiteres behaupten, dass in diesen der Strom im wesentlichen von Elektronen befördert wird, so z. B. im Falle des geschmolzenen Cu_2S das am Schmelzpunkte eine Leitfähigkeit von $1.3 \cdot 10^3 \text{ Ohm}^{-1}$ aufweist.¹

Wenn bereits der geringe Widerstand des flüssigen Cu_2S das Vorliegen eines vorherrschend elektrolytischen Leiters ausschliesst, kann das vorzüglich leitende feste Cu_2S um so weniger als ein vorwiegend elektrolytischer Leiter angesprochen werden. Die Beweglichkeit der Ionen wird beim Erstarren der Schmelze meistens um mehrere Zehnerpotenzen erniedrigt und auch in den Fällen, in denen der Widerstand beim Erstarren nur eine geringe Zunahme erfährt,

¹ BORNEMANN und v. RAUSCHENPLAT, Metall. 9, 515, (1912).

wie z. B. in dem der Silberhalogenide¹, oder des Kaliumbichromats ist etwa 400° unterhalb des Schmelzpunktes der Widerstand im festen Zustande zumindest 10⁴ mal grösser als im flüssigen. Würden im festen Cu_2S allein Ionen den Strom leiten, so müsste sein Widerstand bei Zimmertemperatur zumindest mit neun Zehnerpotenzen grösser sein als er in der Tat ist.

Aus dem Fehlen der Polarisations² bei der Kupfersulfür-Elektrolyse, aus dem positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes³ des festen Cu_2S , ferner aus den optischen Eigenschaften würde auf die ausschliesslich metallische Leitfähigkeit des Kupfersulfürs geschlossen. Andererseits haben andere Forscher deutliche Polarisations, sowie die kathodische Abscheidung minimaler Kupfermengen bei der Elektrolyse des Cu_2S festgestellt⁴. Da es für das Verständnis der Elektrolyse fester Verbindungen von Belang ist, seien die Ursachen dieser verschiedenen Befunde im Folgenden erörtert. Die Ursachen warum nicht einmal ein minimaler Materietransport bei dem Stromdurchgang durch

¹ Im Falle des *Ag* 1 sogar eine Abnahme.

² BRAUN, Ann. d. Phys. **1**, 95, (1877); Pogg. Ann. **153**, 556, 1874. F. STREINITZ, Ann. d. Phys. **3**, 1, (1900); **9**, 854, (1912); W. MÖNCH, N. J. f. Min. Bldb. **20**, 365, (1905); O. WEIGL, ebenda **21**, 325, (1908).

³ H. BUFF und TH. DU MONCEI, Lieb. Ann. **102**, 283, (1857); C. R. **81**, 514, (1857); J. GUINCHANT, C. R. 134, 1224, (1910).

⁴ HITTOFF, Pogg. Ann. **84**, 281, 1851; G. BODLÄNDER und K. S. IDAZEWSKI, Z. f. Elektrochem. II, 168, (1905). Die Deutung des Auftretens oder Ausbleibens geringe Polarisationsströme erheischt besondere Vorsicht, denn einerseits können geringe Polarisationsströme durch Thermostrome vorgetauscht werden (J. KOENIGSBERGER, loc. cit.), andererseits genügt häufig die Depolarisation um bedeutende Polarisations auf die minimalsten Werte zu reduzieren. Bei der Elektrolyse vom festen Silber-sulfat bei etwa- 70° wird eine Polarisations von 1.3 Volt gefunden. (HABER und ZAWADZKI (Z. phys. Chem. **78**, 223, 1912), bei Zimmertemperatur findet man dagegen 1 Min. nach Unterbrechung des, hier viel kräftigeren, Polarisationsstromes nur noch eine Polarisations von 50 Millivolt.

metallisch leitende Verbindungen — und auch durch Metalle (s. S. 21) — sich nachweisen lässt, ist neben der ausserordentlich geringen Beweglichkeit der Ionen im festen Zustand die, dass, sobald neben der elektrolytischen eine kräftige metallische Leitfähigkeit vorhanden ist, der prozentische Anteil der materiellen elektrolytischen Leitung am gesamten Stromtransport und so auch der absolute Wert des ersteren, ein minimaler wird. Würde man zwischen zwei einander gegenüber liegenden Flächen eines Cu_2S Würfels von 1 ccm Rauminhalt eine Potentialdifferenz von 1 Volt anlegen, so würden nicht weniger als 1000 Amp. durch den Cu_2S Würfel fließen. Es lassen sich demnach nur ganz geringe Potentialdifferenzen anlegen, die zum Nachweis eines Transportes von Materie bei der Leitung kaum genügen. HITTORF sowie BODLÄNDER haben nun ein schlechtleitendes Cu_2S hergestellt, das einen spezifischen Widerstand von 10^3 Ohm hatte. An dessen Einheitswürfel konnte 1 Volt angelegt werden ohne dadurch eine zu starke Belastung des Leiters zu bewirken. Hier lagen die Bedingungen für den Transport der Materie unvergleichlich, etwa 10^6 mal, günstiger als im ersteren Falle und so wird es verständlich, dass am schlechtleitenden Cu_2S eine Polarisation, wie auch eine, wenn auch nur minimale, Kupferabscheidung nachgewiesen werden konnte, während keiner dieser Erscheinungen im Falle des gutleitenden Cu_2S getroffen wurde. Auch bei dem namentlich bei Zimmertemperatur schlecht leitenden Ag_2S konnte eine schwache elektrolytische Leitung nachgewiesen werden¹.

Die vorwiegend metallische Elektrizitätsleitung in den Schwermetallsulfiden hängt wohl unzweideutig mit der geringen Elektronenaffinität des Schwefels zusammen, der

¹ K. BÄDEKER, Ann. d. Phys. 22, 758, (1907).

Stromtransport erfolgt hier unvergleichlich leichter durch die leicht abspaltbaren Elektronen als durch die materiellen Träger, es zeigt sich auch ein grober, doch deutlicher Parallelismus zwischen der Leitfähigkeit der Sulfide und der Stärke des photoelektrischen Stromes den sie bei Belichtung liefern. Eine genauer Parallelismus ist schon deshalb nicht zu erwarten, da die Intensität des Photostromes von der mechanischen Struktur der Verbindung abhängt. Versuche über die Anregungsgrenze des Photostromes, die einen Vergleich zwischen dieser und der Leitfähigkeit ermöglichen würden, liegen nicht vor.

Reihenfolge der abnehmenden Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur.	Reihenfolge der Intensität des Photostromes durch das Licht eines Zinkfunkenes erregt ¹ .
<i>Pb S</i>	<i>Pb S</i>
<i>Fe S₂</i>	<i>Cu₂ S</i>
<i>Cu S</i>	<i>Cu S</i>
<i>Cu₂ S</i>	<i>Ag₂ S</i>
<i>Ag₂ S</i>	<i>Fe S₂</i>
<i>Fe S</i>	<i>Fe S</i>
<i>Cd S</i>	<i>Cd S</i>
<i>Co S</i>	<i>Co S</i>

Die Erdalkalisulfide, die nur einen verschwindend kleinen Photostrom beim Belichten liefern², zeigen vermutlich auch nur eine minimale metallische Leitfähigkeit.

Die obengenannten Sulfide sind auch durch starke Absorption im sichtbaren Gebiet und durch geringe Bildungswärme ausgezeichnet. Während die Selenide und noch mehr die Telluride metallischere Eigenschaften aufweisen als die Sulfide, finden wir beim Übergang zu den Oxyden eine Reihe von Verbindungen, welche gleichfalls metallisch leiten, doch ist das Verhältnis der metallischen

¹ Siehe A. L. HUGHES, Photo-Electricity, Cambridge 1914, S. 110.

² G. C. SCHMIDT, Ann. d. Phys. 69, 708, (1898), vgl. auch R. GUDDEN und R. POHL, Z. f. Phys. 2, 191, 1920.

Leitfähigkeit zu der elektrolytischen hier häufig¹ eine viel kleineres als im Falle der Sulfide. Der Sauerstoff hat eine grössere Elektronenaffinität als der Schwefel, die Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen ist grösser als die der Sulfide, auch sind die optischen Eigenschaften der erst genannten weniger metallisch.

Im Falle des *CuO* lässt sich aus der Grösse des spezifischen Widerstandes noch auf eine vorwiegend metallische Leitfähigkeit schliessen. 10° unterhalb des Schmelzpunktes hat es einen spezifischen Widerstand von kaum $\frac{1}{10}$ Ohm², 300° unterhalb des Schmelzpunktes 4 Ohm, bei 500° etwa 100 Ohm. Ein so kleiner Widerstand schliesst das Vorliegen einer vorwiegend elektrolytischen Leitung aus. Die photoelektrische Anregbarkeit³ des *CuO* ist etwa die gleiche wie die des Kupfers.

Auch im Falle des *CdO* lässt sich die Entscheidung sofort zu Gunsten der metallischen Leitung fällen, da hier bereits bei Zimmertemperatur die Leitfähigkeit 800 Ohm⁻¹ erreicht; neben der grossen metallischen Leitfähigkeit verschwindet die elektrolytische.

Sobald wir jedoch zu den schlecht leitenden Oxyden übergehen, wird der Materietransport neben der Elektronenleitung immer leichter nachweisbar. *PbO* hat bei 100° unterhalb seines Schmelzpunktes, bei der höchsten untersuchten Temperatur nur eine Leitfähigkeit von $8 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ Ohm⁻¹, da das vorwiegend elektrolytisch leitende *NaCl*

¹ Eine Ausnahme macht das vorzüglich metallisch leitende *PbO₂*, doch zeigt diese Verbindung eine kräftige Absorption im sichtbaren Gebiet und wird photoelektrisch ebenso stark angeregt wie etwa *Al* (W. WILSON, Ann. d. Phys. 23, 107, (1907).

² F. HORTON, Phil. Mag. 11, 505, 1901.

³ HALLWACHS, C. R. Congrès Radiologie, S. 2, (1910); vergl. auch HUGHES, Phil. Mag. 24, 308, (1912).

100° unterhalb seines Schmelzpunktes eine Leitfähigkeit von $1.10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}$ aufweist, so kann im Falle des *Pb O* der elektrolytische Stromtransport womöglich schon überwiegend sein.¹ Hier wurde von HORTON schon eine geringe Polarisation beim Stromdurchgang festgestellt, während derselbe keine Spur einer Polarisation bei der *Cu O* Elektrolyse fand.

Beim Nernststift finden wir bereits 2000° unterhalb seines Schmelzpunktes nur noch einen spez. Widerstand von 46 Ohm, der eine vorwiegend elektrolytische Leitung ausschliesst². Die Gesamtleitfähigkeit des Nernststiftes nimmt mit zunehmender Temperatur verhältnismässig wenig zu, bei 2200° finden wir noch einen specif. Widerstand von 0,6 Ohm, da der Widerstand, auf welchen die Ionen bei ihrer Bewegung stossen, mit zunehmender Temperatur stark abnimmt, muss der elektrolytische Anteil der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur hier beträchtlich anwachsen. In der Tat wird beim Stromdurchgang durch einen weissglühenden Nernststift sowohl eine schwache Sauerstoffentwicklung wie Polarisation nachgewiesen.³

Dieselbe Überlegung gilt in noch stärkerem Masse für den Auerstift, wo wir bei 1170° noch einen Widerstand von 640 Ohm antreffen. Auch im Falle des *Th O₂* ist eine genaue quantitative Ermittlung des elektrolytischen Anteils der Stromleitung nach der auf Seite 13 besprochenen Methode möglich.

Besondere Erwähnung bedarf der Fall des mit Joddampf behandelten Kupferjodürs, dessen Leitfähigkeit nach den

¹ 200° unterhalb seines Schmelzpunktes beträgt die Leitfähigkeit des *Pb O* 10^{-4} Ohm^{-1} , das *Pb Cl₂* weist gleichfalls 200° unterhalb seines Schmelzpunktes eine Leitfähigkeit von $6.10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}$ auf.

² Vgl. dazu J. KOENIGSBERGER, Phys. Zeitschr. 14, 693, (1913); A. WEISSENBERGER, Ann. d. Phys. 49, 481, (1916).

³ E. BOSE, Ann. d. Phys. 9, 164, (1902); vgl. auch W. NERNST, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 41, (1899).

Beobachtungen BÄDEKERS¹ bei 18° den hohen Wert von 93 bei 70° den von 202 Ohm^{-1} erreicht. Auch hier lässt die Grösse des Widerstandes das Vorliegen einer ganz vorwiegend metallischen Leitung erkennen, das auch durch Heranziehen des Halleffektes erbracht werden konnte². Die elektrolytische Leitfähigkeit des *CuI* dürfte bei 18° 10^{-4} Ohm^{-1} nicht überschreiten, einen Wert wie er im Falle des *AgI* gleichfalls 500° unterhalb seines Schmelzpunktes gefunden wird.³

b. Vorwiegend elektrolytisch leitende Verbindungen.

Hier sollte das Faradaysche Gesetz weitgehend erfüllt sein, doch stösst man bei der Prüfung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes meistens auf sehr grosse Schwierigkeiten; die hängen zum Teil damit zusammen, dass man feste Elektrolyte von hohem Widerstand mit keiner grossen Stromdichte elektrolysieren kann. Wird nun mit kleiner Stromdichte elektrolysiert, so haben die Elektrodenprodukte reichlich Zeit um mit dem Salz in Wechselwirkung zu treten. Dieselbe Störung tritt auch bei der Elektrolyse geschmolzener Salze auf, nur kann sie dort durch Verwendung entsprechend hoher Stromdichten vermieden werden.

Eine andere, häufig unüberwindliche Schwierigkeit bereitet die kathodische Bildung von metallischen Dendriten die in kurzer Zeit anwachsen und sich im festen Salz verbreitend bald eine metallische Verbindung zwischen den

¹ K. BÄDEKER, Ann. d. Phys. (IV) 22, 756, (1907); 29, 566, (1909). Der von BÄDEKER fürs »reine« *CuI* gefundene Wert von 0,045 Ohm^{-1} dürfte jedenfalls schon zum Teil durch einen Elektronentransport hervorgerufen sein.

² N. STEINBERGER, Ann. d. Phys. (IV) 35, 1009, (1911).

³ C. TUBANDT, und E. LORENZ, Zeitsch. phys. Chem. 87, 522, (1914).

Elektroden erzeugen. Die Elektrolyse konnte immerhin in einigen Fällen mit quantitativer Stromausbeute durchgeführt werden, so im Falle des Bariumchlorids von HABER und TOLLOCZKO¹ in dem von Silberjodid von BRUNI und SCARPA². vom Silberchlorid, -bromid und -jodid von C. TUBANDT und E. LORENZ³. In ersterem Falle wurde die Menge Bariumchlorür ($BaCl$), das durch sekundäre Umsetzung des kathodisch gebildeten Bariums mit Bariumchlorid entsteht, bei den Silberhaloiden die Gewichts-differenz einer Silberanode vor und nach der Elektrolyse bestimmt. In neuester Zeit ist es C. TUBANDT und S. EGGERT⁴ gelungen festes Silbernitrat, wie auch festes Bleichlorid, -bromid und -jodid mit nahezu theoretischer Stromausbeute zu elektrolysieren; es gelang dies durch Heranziehen der bedeutungsvollen Wahrnehmung von C. TUBANDT und E. LORENZ, wonach bei der Elektrolyse von regulärem Jodsilber das Metall in verhältnissmässig kohärenter Form zur Abscheidung gelangt. Die erwähnten Elektrolyte kombinieren nun TUBANDT und EGGERT mit regulärem Jodsilber und schliessen damit jede kathodische Metallabscheidung in den betreffenden Elektrolyten selbst aus.

Ionen, welche in der festen Verbindung unter der Einwirkung elektrischer Kräfte verhältnissmässig leicht beweglich sind, lassen sich auch infolge der Molekularbewegung entsprechend leicht verschieben. Im letzteren Falle handelt es sich jedoch lediglich um einen Platzwechsel der Ionen im festen Salz, um eine »Selbstdiffusion«, zu einer störenden Dendritbildung wie bei der Elektrolyse kann es hier nicht

¹ Zeitschr. anorg. Chem. 41, 407, (1904).

² Rend. della R. Accad. dei Lincei, 22, 438, (1917).

³ Zeitschr. phys. Chem. 87, 572, (1914).

⁴ Zeitschr. anorg. Chem. 110, 196, (1920).

kommen. Solche Selbstdiffusionsgeschwindigkeiten lassen sich nun experimentell, sowohl im Falle des Bleis, Wismuths wie der Thoriumverbindungen bestimmen. Der bekannte Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit erlaubt die Berechnung der Beweglichkeit der betreffenden Ionen im festen Salz aus deren Diffusionskonstante und somit auch die Leitfähigkeit, die zu erwarten wäre falls der Strom ausschliesslich von diesen Ionen befördert würde. Der Verfasser hat die Diffusionsgeschwindigkeit eines radioaktiven Bleichlorids in inaktivem, gleichfalls festem, Bleichlorid gemessen und dieselbe mit der in Einklang gefunden die sich auf Grund der Leitfähigkeit des Chlorbleis unter der Voraussetzung erwarten lässt¹, dass sie eine elektrolytische ist. Dieselbe Methode kann auch zur Entscheidung herangezogen werden, wie weit die Leitfähigkeit des festen Bleioxyds eine elektrolytische ist. *Pb O* hat² bei 787°, also 100° unterhalb seines Schmelzpunktes eine Leitfähigkeit von $8 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}$, wäre sie eine überwiegend elektrolytische, dann sollte die Selbstdiffusionskonstante des *Pb*⁺⁺-Ions im *Pb O* bei dieser Temperatur rund $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Tag}$ betragen. Die Ausführung dieses Versuche erfordert eine sehr lange Zeit, desgleichen die Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des *Th* in festem *Th O*₂, die gleichfalls eine Entscheidung darüber zulässt, wie weit die Elektrizitätsleitung im *Th O*₂ eine elektrolytische ist. Keiner der beiden Versuche konnte bis jetzt zum Abschluss gebracht werden, dagegen ist sowohl im Falle des *Pb O* wie des *Pb S*, gleichfalls mit der Hilfe radioaktiver Methoden, gelungen das Vorhandensein von *Pb*⁺⁺ Ionen nachzuweisen.

¹ HEVESY, Zeitschr. f. Phys. 2, 148, (1920).

² HORTON, Phil. Mag. 11, 505, (1900).

**Der Austausch der Bleiatome zwischen geschmolzenem
Blei und Bleichlorid, Blei und Bleioxyd, ferner zwischen
Blei und Bleisulfid.**

Bei einer früheren Gelegenheit konnte gezeigt werden, dass wenn man äquimolekulare Mengen eines inaktiven und eines radioaktiven Bleisalzes, also z. B. gewöhnliches Bleinitrat und Radiobleichlorid in einem Lösungsmittel auflöst und dann die zwei Salze durch Krystallisation wiedertrennt die Hälfte der Radiobleiatome nunmehr als Nitrat, die Hälfte der Bleiatome als Chlorid vorliegt; es hat ein Austausch der Bleiatome zwischen den zwei Verbindungen stattgefunden. Hat jedoch nur eine der Verbindungen keinen Salzcharakter, ist etwa das Blei in einen der beiden an ein Kohlenstoffatom gekettet, so findet kein Austausch der Bleiatome zwischen den zwei Verbindungen statt. Die Bedingung eines stattfindenden Austausches ist die, dass beide Bestandteile Bleiionen abspalten, und so lässt sich umgekehrt aus dem stattgefundenen Austausch darauf schliessen, dass die betreffenden Verbindungen mindestens zum Teil dissociiert sind, ohne allerdings daraus quantitative Schlüsse ziehen zu können.

a) Der Austausch Blei	Bleichlorid
geschmolzen.	geschmolzen.

Dass zwischen festem Blei und den Bleiionen der umgebenden Lösungen ein Austausch der Atome stattfindet, wurde bereits früher nachgewiesen, nun ist eine feste Bleioberfläche mehr oder minder uneben und hat in verschiedenen Punkten womöglich ein anderes Potential, wodurch es zu Ausbildung von Localströmen kommt, deren Vorhandensein den Nachweis des stattgefundenen kinetischen

Austausches erschwert. Es war deshalb erwünscht den Austausch zwischen geschmolzenem Blei und geschmolzenem Bleichlorid zu untersuchen. Um bei niedrigerer Temperatur arbeiten zu können, ferner um die Wechselwirkung des Metalls mit der Schmelze (Metallnebelbildung) zurückzudrängen, wurde eine Schmelze von der Zusammensetzung $1 \text{ Mol } \text{PbCl}_2 + 2 \text{ Mol } \text{KCl}$ verwendet.

In einem Jenaglasrohr von 4 mm. lichte Weite wurde 2 g. mit *Th B* indiziertes metallisches Blei sowie die zweifach aequimolekulare Menge PbCl_2 und die vierfach aequimolekulare Menge KCl eingeschmolzen, das Röhrchen 10 Stunden hindurch bei 450° in einem elektrischen Widerstandsofen kräftig geschüttelt. Nach dem Erstarren wurde die Aktivität des dem Jenaglas entnommenen Bleis mit der des als Ausgangssubstanz dienenden indizierten Bleis verglichen, wobei folgende Zahlen erhalten worden sind:

Ursprüngliche Aktivität des <i>Pb</i> .	Aktivität des <i>Pb</i> nach dem Schütteln mit dem geschmolzenem Salz.
1	0,332
1	0,330
1	0,336
1	0,341
1	0,338

Im Falle eines vollständigen Austausch der Bleiatome zwischen den zwei Phasen hätte die Aktivität des mit der doppelt aequimolekularen Menge PbCl_2 behandelten Bleis 0,333 betragen sollen.

Bei der nächsten Versuchsreihe wurde vom aktivem Bleichlorid ausgegangen, und dieses, wie oben beschrieben, mit der zweifach aequimolekularen Menge von inaktivem Blei geschüttelt. Gemessen wurde die Aktivität des PbCl_2 , 2KCl Gemisches vor und nach dem Zusammenbringen mit

dem geschmolzenem Blei. Wir erhielten die folgenden Aktivitäten:

Ursprüngliche Aktivität des Salzes.	Aktivität des Salzes nach dem Schütteln mit dem geschmolzenen Metall.
1	0,330
1	0,337
1	0,328
1	0,330
1	0,336
1	0,339

b) der Austausch Blei Bleioxyd
geschmolzen. geschmolzen.

Die Ausführung dieser Versuche verursachte grosse Schwierigkeiten, das Bleioxyd griff nämlich sowohl Porzellan, Quarz wie Magnesiagefässe an. Dickwandige Quarzröhren zeigten sich noch am widerstandsfähigsten, aktives Bleioxyd und inaktives Blei oder inaktives Bleioxyd und aktives Blei wurden im Verhältnisse von 1 : 3 äquivalenten im einem Quarzrohr untergebracht und unter ständigem Schütteln zum Schmelzen gebracht. Das Gemenge konnte, da die Röhren der sehr stark korrodierenden Wirkung des geschmolzenen Bleioxyds nicht länger standhielten, höchstens 10 Minuten lang in geschmolzenem Zustande bei etwa 950° gehalten werden. Die nach dem Zusammenschmelzen erhaltenen Aktivitäten waren die folgenden:

Ursprüngliche Aktivität des Metalles.	Schüttelzeit	Aktivität des Metalles nach dem Schütteln.
1	2	0,41
1	4	0,37
1	6	0,33
1	8	0,30
1	10	0,29
1	∞	0,25 ¹

¹ Berechnet unter der Voraussetzung eines vollständigen Austausches.

Ursprüngliche Aktivität des Salzes.	Schüttelzeit.	Aktivität des Salzes nach dem Schütteln.
1	2	0,44
1	4	0,42
1	6	0,37
1	8	0,35
1	10	0,30
1	∞	0,25 ¹

¹ Berechnet unter der Voraussetzung eines vollständigen Austausches.

c) Der Austausch Blei Bleisulfid
geschmolzen. geschmolzen.

Während sowohl das Bleichlorid wie das Bleioxyd nicht oder nur minimal im geschmolzenen Blei löslich sind, so dass die Trennung von Metall und Salz nach dem Erstarren leicht erfolgen kann, ist das Bleisulfid in geschmolzenem Blei löslich. Um nun das Bleisulfid nach dem Versuch vom Blei trennen zu können wurde die Schmelze, nachdem sie $\frac{1}{2}$ Stunde lang dicht am Schmelzpunkt gehalten wurde, längere Zeit hindurch auf etwa 1200° erhitzt, wobei das *Pb S* verdampfte und, in den kälteren Teilen der Röhre kondensiert, leicht entfernt werden konnte. Die Versuchsdauer von $\frac{1}{2}$ Stunde genügte hier, wo der Austausch in homogener Phase erfolgt, reichlich um einen vollständigen Austausch zu bewirken.

Ursprüngliche Aktivität des <i>Pb</i> .	Aktivität des <i>Pb</i> nach den Schütteln mit dem geschmolzenen <i>Pb S</i> .
1	0,24
1	0,27
1	0,26
1	0,23

Ursprüngliche Aktivität des <i>Pb S</i> .	Aktivität des <i>Pb S</i> nach dem Schüt- teln mit geschmolzenem <i>Pb</i> .
1	0,26
1	0,26
1	0,28
1	0,24

Im Falle des vollständigen Austausches hätte die Aktivität nach dem Versuch, das 1 Aequivalent des aktiven und 3 Aequivalente des inaktiven zusammengebracht wurden, auf 0.25 der ursprünglichen gesunken worden sein. Wir sehen, dass in allen drei Fällen ein Austausch der Bleiatome stattfand, jedenfalls müssten demnach sowohl im geschmolzenem $Pb O$, wie $Pb S_2$ Bleiionen vorhanden gewesen sein.

Ermittlung der Natur der Leitfähigkeit aus der Widerstandsänderung beim Schmelzpunkt.

Die bis jetzt geschilderten Methoden zur Feststellung der vorwiegend elektrolytischen Natur der Leitfähigkeit haben nur eine beschränkte Anwendbarkeit; in den allermeisten Fällen führt dagegen der Vergleich des Widerstandes der festen, bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhitzten, und der geschmolzenen Verbindung zum Ziel.

Die Leitfähigkeit fester Salze hängt in ausserordentlich hohem Masse von der Starrheit des Kristallgefüges ab, die lässt zwar schon unterhalb des Schmelzpunktes allmählich nach, wenn wir die Temperatur steigern, erreicht jedoch beim Schmelzpunkt einen sprunghaften vollständigen Zusammenbruch. Diesem entspricht bei den allermeisten Salzen eine Abnahme des Widerstandes, auf den die sich bewegenden Ionen stossen, um mehrere Zehnerpotenzen. Da der andere für die Grösse der Leitfähigkeit massgebende Faktor, die Zahl der Ionen in der Volumeinheit, keine wesentliche und sicher keine mit der obigen vergleichbare Änderung erleidet, muss der geschilderte Vorgang eine Zunahme der Leitfähigkeit beim Schmelzpunkt um mehrere Zehnerpotenzen zur Folge haben. Diese Erscheinung bleibt

aus, sobald der Strom im Wesentlichen von Elektronen getragen wird, die Volumzunahme, welche den Schmelzvorgang begleitet, wird zwar womöglich die Lockerung der Elektronen der variablen Leiter begünstigen, und dadurch der Schmelzvorgang auch in diesem Falle von einer Leitfähigkeitszunahme begleitet werden, doch wird diese Zunahme nur ein ganz geringe sein, wie dass die Fälle des Kupfersulfürs und Eisensulfürs lehren, in welchen der Strom ganz vorwiegend von Elektronen getragen wird, und wo die Leitfähigkeit beim Schmelzen nur eine geringe Änderung erleidet.

Nimmt der Widerstand beim Schmelzen um eine Zehnerpotenz oder gar noch mehr ab, so können wir daraus mit Bestimmtheit auf die ganz vorwiegend elektrolytische Natur des Leitungsvorganges schliessen.

Dieser Satz ist nicht umkehrbar, denn sowohl, im Falle der Silber- wie der Bleihalogenide ist der Schmelzvorgang nur von einer geringer Leitfähigkeitszunahme, im Falle des Jodsilbers — wo die Abnahme der Zahl der Ionen die Zunahme der Reibungsverminderung anscheinend überkompensiert — sogar von einer Abnahme begleitet. Es ist jedoch nicht ohne Interesse zu bemerken, dass in diesen wenigen Fällen, in welchen die Leitfähigkeits-Temperaturkurve am Schmelzpunkt keinen sehr beträchtlichen Sprung aufweist, stets ein Umwandlungspunkt angetroffen wird, bei welchen der Widerstand eine ganz bedeutende Abnahme erfährt.

In der folgenden Tabelle ist das Leitfähigkeitsverhältniss flüssiger und fester Leiter beim Schmelzpunkt sowohl für Metalle, wie für vorwiegend metallisch und für vorwiegend elektrolytisch leitende Verbindungen zusammen-

gestellt, sowie das Verhältniss der Leitfähigkeiten oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes angeführt.

Verhältniss der Leitfähigkeit in flüssigem und festem Zustande.		Verhältnis der Leitfähigkeit in flüssigem und festem Zustande		Verhältnis der Leitfähigkeit oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes	
Metalle.	Variable Leiter.				
Quecksilber	0,21	Cu_2S	0,72	Elektrolytische Leiter.	
Zinn	0,46			Natriumnitrat	31700 —
Tellur	0,48			Kaliumnitrat	25300 —
Zink	0,50			Silbernitrat	22700 —
Kadmium	0,51			Kaliumchlorid	9130 —
Blei	0,52			Quecksilberjodid	5100 —
Cäsium	0,60			Natriumchlorid	2830 —
Rubidium	0,63			Quecksilberchlorid	1150 —
Kalium	0,69			Antimontrijodid	7300 —
Natrium	0,74			Antimontribromid	7200 —
Antimon	1,41			Thalliumchlorid	160 —
Gallium	2,13			Thalliumbromid	130 —
Wismuth	2,17			Thalliumjodid	95 —
				Silberchlorid	34 —
				Silberbromid	5 —
				Silberjodid	0,89 3850
				Kaliumbichromat	— 6

Bestimmung der Widerstandsänderung beim Schmelzvorgange dürfte wohl das Verfahren sein, welches die schnellste und bequemste Entscheidung über die Natur der Leitfähigkeit gestattet.

Über den Materietransport beim Elektrizitätsdurchgang durch Metalle.

Der Reibungswiderstand, auf welchen Atome und so auch materielle Elektrizitätsträger in festen Metallen stossen, ist ein ausserordentlich grosser. Aus Bestimmungen über die Geschwindigkeit des Platzwechsels in festem Blei¹ (Selbstdiffusion) lässt sich die untere Grenze des Reibungs-

¹ Vgl. die in den Ann. d. Phys. demnächst erscheinende Abh. von I. GROH und G. v. HEVESY.

widerstand schätzen auf welchen materielle Träger in festen Kupfer treffen, sie dürfte etwa 10^{20} mal grösser sein als die, welche wir in Flüssigkeiten antreffen. Wäre das Kupfer ein vollständig dissociertes festes Salz, so hätte es bei Zimmertemperatur einen spezifischen Widerstand von etwa 10^{20} Ohm, da nun der Widerstand des Kupfers 10^{-5} Ohm beträgt, kann höchstens ein 10^{25} stes Teil des hindurchgehenden Stromes durch Materietransport befördert werden. RIECKE¹ sandte 1000 Ampere-Stunden durch zwei zusammenhängende Zylinder, von denen der eine aus Kupfer, der andere aus Zink bestand, und konnte keine Verwischung der Grenzfläche Zink/Kupfer infolge des Stromdurchganges wahrnehmen. Nach dem gesagtem ist wohl klar, dass auch der Durchgang von 1000000 Ampere-Jahren nicht genügt hätte um eine wahrnehmbare Verwischung der Grenzfläche Kupfer-Zink hervorzurufen.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse für die Nachweisbarkeit des Materietransportes beim Elektrizitätsdurchgang durch flüssige Metalle. Unter der Voraussetzung, dass die Anzahl der in Bewegung gesetzten Ionen gleich der die Leitung besorgenden Elektronen ist und dass jedes einwertige Atom ein Elektron abspaltet, sollte etwa $1/10000$ des Stromes von materiellen Trägern getragen werden. Die Grenzfläche zweier flüssiger Metalle sollte sich, falls die obige Annahme richtig ist, beim Stromdurchgang schneller vermischen lassen als dies allein durch den Diffusionsvorgang erfolgt. Versuche in dieser Richtung sind noch ausständig, dagegen wurde versucht ein Konzentrationsänderung von Amalgamen infolge des Stromdurchganges festzustellen. J. KINSKY² verwendete ein Bariumamal-

¹ Phys. Zeitschr. 2, 639, (1901).

² Z. Elektrochem. 14, 406, (1908).

gam und konnte nach dem Durchgang von 2500 Amp.-Stunden keine $+ 2 \text{ ‰}$ übersteigende Konzentrationsverschiebung nachweisen. Neuerdings haben dann N. G. LEWIS, E. O. ADAMS und E. H. LANMAN¹, die Änderung der Konzentration beim Stromdurchgang sowohl in Natrium wie im Kaliumamalgam festgestellt, doch bewegte sich dabei das Alkalimetall in der Richtung des negativen Stromes. Dieses auf den ersten Blick überraschende Resultat lässt sich jedoch durchaus erwarten, sobald man einen Transport der Materie bei der Elektrizitätsleitung in Metallen annimmt, es wird dann sowohl das Quecksilber, wie das Alkalimetall in der Richtung des positiven Stromes bewegt, da jedoch das Alkaliion nur eine Ladung, das Quecksilberion dagegen vermutlich zwei Ladungen trägt², wird auf das erstere eine halb so grosse Kraft wie auf die letztere einwirken, wodurch eine scheinbar negative Wanderung des Alkaliions im Felde entsteht. Ferner wird der grössere Reibungswiderstand, auf welchen das Alkaliion stösst, gleichfalls einen solchen scheinbaren negativen Effekt hervorrufen. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Alkalimetalle in Quecksilber ist ja etwa dreimal so klein als die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des Quecksilbers, wenn man die letztere der des flüssigen Bleis, auf dieselbe Temperatur und Zähigkeit bezogen, gleich setzt, oder, was zum selben Ergebniss führt, aus der Diffusionsgeschwindigkeit des verwandten Bleis in Quecksilber auf die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des letzteren schliesst.

¹ I. Amer. Chem. Soc. **37**, 2656, (1915).

² Aus solchen Mitführungsversuchen lassen sich sonst schwer zugängliche Schlüsse über die Anzahl der an der metallischen Leitung teilnehmenden Elektronen ziehen.

Zusammenfassung.

Ausgehend von Betrachtungen über die Leitfähigkeit geschmolzener Salze wird gezeigt, dass häufig bereits die Grösse des spezifischen Widerstandes der festen oder schmelzflüssigen Substanz die Entscheidung darüber zulässt, ob der Stromtransport ein vorwiegend elektrolytischer oder metallischer ist. Eine besonders einfache Entscheidungsmöglichkeit bietet der Vergleich der Leitfähigkeit der geschmolzenen und festen Verbindung.

Das Verhältniss der elektrolytisch und metallisch übergeführten Elektrizitätsmengen in Sulfiden, Oxyden u. s. w. wird diskutiert und gefolgert, dass stets auch ein, wenn auch nur minimaler, Materietransport stattfindet. Die nach der Anode erfolgende Überführung der Alkalimetalle in Quecksilber, die von LEVIS, ADAMS und LANMAN festgestellt worden ist, wird gleichfalls im Sinne eines Materietransportes bei der Elektrizitätsleitung in Metallen gedeutet.

Die Untersuchung des Austausches der Bleiatome zwischen geschmolzenem Blei und Bleioxyd, bzw. Blei und Bleisulfid führt zum Schluss, dass sowohl das Bleioxyd, wie das Bleisulfid zumindest zum Teil dissociiert sind.

København, September 1920.