

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 13.

ÜBER DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN
SIEDEPUNKT UND LEITFÄHIGKEIT
ELEKTROLYTISCH LEITENDER FLÜSSIGKEITEN

VON

G. HEVESY



KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

NIEDRIG siedende Flüssigkeiten sind stets schlechte elektrolytische Leiter. Der Zusammenhang zwischen zwei so verschiedenen Erscheinungen wie die des Siedens und die des elektrischen Materietransportes wird verständlich, sobald man sich vergegenwärtigt, dass:

a) Für die Grössenordnung der Leitfähigkeit einer Flüssigkeit (Schmelze) allein die Anzahl der vorhandenen Elektrizitätsträger (Dissociationsgrad) massgebend ist.

b) Beim Schmelzvorgang der Dissociationszustand des Krystalls keine wesentliche Änderung erleidet.

Es ist dann die schlechte Leitfähigkeit einer Schmelze gleichbedeutend mit dem Aufbau des entsprechenden Krystalls aus Molekülen, wogegen Krystalle, deren Schmelzen gute elektrolytische Leiter sind, vorwiegend aus Ionen aufgebaut sein werden. Zwischen der Natur des Gitteraufbaus (Molekül- oder Ionengitter) und der Sublimationswärme ist jedoch, wie es besonders aus den Arbeiten von A. REIS¹ und W. KOSSEL² hervorgeht, ein naher Zusammenhang vorhanden, der unter Hinzunahme der TROUTON'schen Regel auch auf die Siedepunkte ausgedehnt werden konnte. Ist der Krystall aus Atomionen aufgebaut, so muss eine verhältnissmässig grosse Arbeit aufgewendet werden, um die Verbindung in den Dampfzustand zu überführen, während diese Arbeit

¹ A. REIS, Zeitschr. für Physik, 1, 294, 1920.

² W. KOSSEL, ebenda 1, 395, 1920. Vgl. ferner M. BORN und E. BÖRMANN, ebenda 1, 250, 1920.

eine verhältnissmässig geringe ist, wenn es sich um Molekülgitter handelt. Eine einfache Überlegung über die potentielle Energie der Krystalle führt nämlich zu der Erwartung, dass die Energie, welche dem Krystall zugeführt werden muss um denselben in aus neutralen Molekülen bestehenden Dampf zu überführen im Falle von Ionengitter im Verhältniss zur Ionisierungsenergie einen viel grösseren Wert hat als im Falle von Molekülgittern. In Übereinstimmung hiermit liegt nach Überlegungen von REISS die Sublimationswärme von Stoffe, die Atomionengitter bilden, in den Grenzen von 10 bis 40 Prozent der Ionisierungsenergie der betreffenden Krystalle, während sie im Falle von Molekülgitter bildenden Substanzen eine viel geringere ist. So berechnet REISS für den Quotienten der Sublimationswärme und der Ionisierungsenergie der Halogenwasserstoffe zwischen 0,01 und 0,02 liegende Werte.

Sehr ähnliche Überlegungen stellt KOSSEL an; er sieht den Grund für den plötzlichen Übergang von Schwer- zu Leichtflüchtigkeit beim Übergang von heteropolaren Verbindungen zu homopolaren¹ darin, dass an Stelle rein heteropolarer Gitter aus räumlichen Rücksichten ein Aggregat von Molekülen tritt, die ihren Zusammenhalt untereinander nicht mehr der elektrostatischen Anziehung von Ionenladungen verdanken. Der Unterschied zwischen Ionen- und Molekülgitter lässt sich auch so deuten, dass im ersten Falle die das Gitter aufbauenden Atome, z. B. im Falle des Kochsalzkrystalls das Na⁺- und Cl⁻-Ion kein gemeinsames Elektron besitzen, — das Chloratom entnimmt dem Natriumatom ein Elektron und behält es so lange, bis der Ionzustand nicht aufgehoben wird — wogegen im letzteren Falle z. B. in dem der Halo-

¹ Doch können nach KOSSEL auch heteropolare Verbindungen Molekülgitter geben.

genwasserstoffe, das H- und das Halogenatom gemeinsame Elektronen aufweisen. Ähnlich besitzen im Natriumnitratkrystall das Natrium- und das Nitration kein gemeinsames Elektron, wogegen innerhalb des Nitratradikals das Stickstoff- und das Sauerstoffatom Elektronen teilen, dem entsprechend ist die gegenseitige Entfernung zwischen dem Natrium- und dem Nitration viel grösser als die zwischen den Sauerstoff- und Stickstoffatomen, welche W. L. BRAGG¹ zu 1,30 Å berechnet, während er für den Wert der zuerst erwähnten Entfernung 2,39 Å findet.

Auch aus der Beziehung zwischen Ionisierungsenergie und Molekularvolumen lassen sich Schlüsse über das Vorliegen von Ionen- oder Molekulgitter ziehen², so lässt sich die Zunahme der Molekularvolumina beim Übergang von den Lithiumhalogeniden zu den Wasserstoffhalogeniden nur so deuten, dass im Falle der letzteren Molekulgitter vorliegen. Eine nicht minder einfache Entscheidung gestattet die Ermittlung der Leitfähigkeit der betreffenden Verbindung wohl nicht im festem, jedoch in geschmolzenem Zustande. Denn in festem Zustand ist für die Grössenordnung der Leitfähigkeit der Bewegungswiderstand massgebend auf den die Ionen stossen, der mit der Temperatur eine ausserordentlich starke Abnahme erleidet, und dessen Grösse jenach der Substanz eine ausserordentlich verschiedene sein kann. Demgegenüber bewegt sich der Reibungswiderstand auf den Ionen in flüssigen Medien stossen innerhalb recht beschränkten Grenzen, auch ermöglicht hier die Messung der Zähigkeit der Schmelze, die leicht ausgeführt werden kann, die Leitfähigkeit diverser Schmelzen auf dieselbe Zähigkeit des Mediums zu reduzieren. Weitere Faktoren welche die Leitfähigkeit einer Schmelze

¹ W. L. BRAGG, Phil. Mag. **40**, 184, 1920; vgl. auch A. REIS, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 416, 1920.

² A. REIS, 1. c.

bestimmen sind Grösse, Ladung und Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Elektrizitätsträger, von denen die zwei ersteren nur innerhalb engen Grenzen schwanken können, wogegen die Anzahl der Träger innerhalb ausserordentlich weiten Grenzen variieren kann und so allein die Grössenordnung der Leitfähigkeit bestimmt.

Es ist wohl klar, dass ein reiner Ionengitter und ein reiner Molekulgitter nur Grenzfälle darstellen, und dass in der Tat sowohl im Kochsalz stets einzelne Gitterpunkte von undissociirten Gebilden besetzt werden, wie im Salzsäuregitter einzelne Gitterpunkte vorübergehend von Ionen in Anspruch genommen werden. Denn die flüssige Salzsäure ist, wenn auch ein sehr schlechter Leiter, kein vollständiger Isolator, und dasselbe dürfte von der festen Salzsäure gelten. Dass auch in festem Kochsalz einzelne Moleküle vorhanden sind, folgt ausser aus Analogiegründen auch aus der Tatsache des endlichen Dampfdruckes des festen Kochsalzes und dass wohl Kochsalzmoleküle und nicht deren Ionen in Dampfraum übertreten dürften.

Die Betrachtung der Leitfähigkeit von Salzschnmelzen lässt in der Tat eine grosse Zahl der verschiedensten Übergänge zwischen Molekül- und Ionengitter erkennen, welche aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich sind:

Gitteraufbau.	Typischer Vertreter.	Seidepunkt.
»Reiner« Molekulgitter	<i>HCl</i>	—83°
Zu 10^{-6} tel Teil aus Ionen bestehend.	<i>AsCl₃</i>	129°
» 10^{-5} » » » » »	—	—
» 10^{-4} » » » » »	<i>SbCl₃</i>	222°
» 10^{-3} » » » » »	<i>HgCl₂</i>	301°
» 10^{-2} » » » » »	<i>ZnCl₂</i>	730°
» 10^{-1} » » » » »	<i>CdCl₂</i>	861—954°
»Reiner« Ionengitter	<i>NaCl</i>	> 1000°

Es sind in dieser Zusammenstellung die Alkalihalogenide als die typischen Vertreter der aus Ionengittern aufgebauten

Krystalle, die Halogenwasserstoffe als die aus Molekülgitter aufgebauten angenommen. Die ersteren weisen im Schmelzfluss einen spezifischen Widerstand von der Grössenordnung von 1 Ohm auf, die letzteren von 10^7 Ohm. Diesem Unterschied von sieben Zehnerpotenzen entsprechend lassen sich sieben Stufen im Gitteraufbau unterscheiden, die erste Stufe enthält praktisch nur Moleküle, die letzte praktisch nur Ionen. Parallel mit dem Übergang von reinem Molekülgitter bis zum reinem Ionengitter steigt der Siedepunkt von -83° bis einem oberhalb 1000° liegenden Werte an.

Der Parallelismus zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit.

Um den Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und Siedepunkt zu prüfen hat der Verfasser die Leitfähigkeit der Quecksilber — sowie der Antimonhalogenide festgestellt, hier wie auch in anderen ähnlichen Fällen sollte stets innerhalb der homologen Gruppen ein Parallelismus zwischen den zwei erwähnten Grössen vorhanden sein, während sich dieser beim Vergleich der Glieder verschiedener Gruppen nicht erwarten lässt. Wie aus den weiter unten Mitgeteilten hervorgeht steigt die Leitfähigkeit der Schmelzen in der Reihenfolge $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 bzw. $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbI_3 an, in welcher auch die Siedepunkte anwachsen.

Es liegen ferner Angaben über die Leitfähigkeit von geschmolzenem Stanno¹ — sowie von Stannichlorid² vor, im ersteren Falle liegt eine in nicht unbeträchtlichen Maasse dissociirte und entsprechend recht gut leitende Verbindung vor, die bei 603° siedet, im letzteren Falle eine Schmelze, deren Leitfähigkeit eine ausserordentlich geringe, etwa der des Benzols gleich ist, und deren Siedepunkt dem entsprech-

¹ P. WALDEN, Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 220, 1900.

² ABBEGG's Handbuch, Bd. III. **2**, 5, 582.

end bereits bei 114° liegt. Während also ind er Stannoverbindung viele Zinn- und Chlor-Atome (Ionen) allein dem betreffenden Atom zugehörige Elektronen aufweisen, teilen in den Stanniverbindungen praktisch die Zinnatome Elektronen mit den entsprechenden Chlorionen.

In allen Fällen, in denen der Übergang von einer Wertigkeitsstufe in die andere von einer starken Siedepunkt-
abnahme begleitet ist, lässt sich auch eine starke Abnahme der Leitfähigkeit voraussagen, und dasselbe gilt von einzelnen Gliedern einer homologen Gruppe; so lässt sich für das sehr niedrig, bei rund 200° , siedende Siliciumfluorid ein noch schlechteres Leitungsvermögen erwarten als für das mit mehr als 100° höher siedende Chlorid, für das nur bei 705° siedende $SnFl_2$ eine bessere als für das mässig gut leitende und bei 603° siedende $SnCl_2$, u. s. w.

Alle die bis jetzt betrachteten Schmelzen sind mässig gute oder gar schlechte Elektrizitätsträger, gehen wir zu der Gruppe der Verbindungen über die wir als die typischen Vertreter der aus Ionengittern aufgebauten betrachten, so ist hier nicht mehr praktisch allein die Zahl der Elektrizitätsträger für die Grösse der Leitfähigkeit massgebend, sondern auch deren Beweglichkeit, so dass sich hier kein unbedingter Parallelismus zwischen der Leitfähigkeit und dem Siedepunkt erwarten lässt. Dieser ist in der Tat nur vorhanden, wenn die Reihenfolge der zunehmender Siedepunkte mit der der abnehmenden Ionenbeweglichkeiten zusammenfällt, so beim Vergleich der korrespondierenden-Natrium und Kaliumhalogenide, bei dem der Chloride bzw. Bromide der verschiedenen Alkalimetalle u. s. w., versagt jedoch beim Vergleich der Leitfähigkeit der Alkalinitrate, wo die Siedepunkte¹

¹ Die Siedepunkte der Alkalinitrate sind nicht bekannt, sie dürfen jedoch vermutlich den Schmelzpunkten parallel laufend angenommen werden.

in der Reihenfolge $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 zunehmen, während die Leitfähigkeit in derselben Reihenfolge abnimmt, entsprechend der Zunahme der Ionengrösse beim Übergang vom kleinen Lithium- zum grossen Kaliumion (Atom).

Es sei an dieser Stelle auf den Unterschied der Ionenbeweglichkeiten in der Schmelze und in wässriger Lösung hingewiesen, der mit dem weitgehenden Ausbleiben eines, der Hydratation in wässriger Lösung analogen, Vorganges in gut leitenden Schmelzen im engsten Zusammenhange steht. Während dort die Anlagerung von Wasser an das Ion die Unterschiede der Grösse der Atome (Moleküle) kompensiert, ja unter Umständen überkompensiert, fällt hier die Reihenfolge abnehmender Ionengrösse mit der zunehmender Ionenbeweglichkeit zusammen. Folgende relative Zahlen illustrieren die Abnahme der Leitfähigkeit beim Übergang von den Natriumsalzen zu den Kaliumsalzen, vom Alkalichlorid zum Alkalibromid u. s. w. die sich auf dieselbe Zähigkeit der Schmelze beziehen.

$Na\ Cl\ 1.00$	$Na\ Br\ 0.37$	$Pb\ Cl_2\ 0.74$	$Li\ NO_3\ 0.45$
$K\ Cl\ 0.44$	$K\ Br\ 0.20$	$Pb\ Br_2\ 0.51$	$Na\ NO_3\ 0.27$
↓	↓	↓	↑
			$KNO_3\ 0.25$

Die Richtung der Pfeile gibt die der abnehmenden Siedepunkte an.

Wesentlich kleinere Dimensionen als die bis jetzt besprochenen Ionen hat bekanntlich das positive Wasserstoffion, doch wird dieses sowohl im Krystall wie in der Schmelze nur in minimalsten Mengen angetroffen. Negative Wasserstoffionen kommen in festen und geschmolzenen Hydriden vor¹, doch sind deren Dimensionen von denen etwa eines Lithiumions nicht wesentlich verschieden.

¹ W. NERNST, Zeitschr. für Elektrochemie. 26, 323, 1920.

Erklärt man das Zusammenhalten der Krystallgitter im Sinne von BORN als dadurch bewirkt, dass die Coulombschen Anziehungskräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen durch Abstossungskräfte kompensiert werden, die zwischen den Elektronenringen benachbarter Ionen bestehen, so folgt unmittelbar, dass es keine selbständigen H^+ -Ionen im Krystallverband geben kann¹, vielmehr wird das H^+ -Ion in die Sphaere des Anions hineingezogen; in den Gitterpunkten sitzen nicht abwechselnd Wasserstoff- und Chlorionen, sondern HCl Moleküle. Die feste und ebenso die geschmolzenen Halogenwasserstoffe sind nahezu Isolatoren, von ihrer minimalen Leitfähigkeit von etwa 10^{-7} Ohm.⁻¹ lässt sich schwer feststellen, wie weit sie von Gasarten Gebilden herrührt, wie sie von JAFFÉ² in verschiedenen organischen Flüssigkeiten nachgewiesen worden sind, und wie weit sie auf einen etwaigen Dissociationszustand des HCl Moleküls hinweist.

Die Betrachtungsweise, die wir verfolgt haben, stützt durchwegs unsere Annahme, dass die im Krystallverband einen selbständigen Platz beanspruchenden Ionen es auch im geschmolzenen Zustande tun, dass der Schmelzvorgang keine, oder zumindest keine ausschlaggebende Änderung der Dissociationsverhältnisse hervorruft, wogegen die bekanntlich beim Verdampfungsvorgang in hohem Masse eintritt.

Ähnliche Überlegungen wie für salzartige Verbindungen gelten auch für Metalle, auch hier erleidet die Leitfähigkeit beim Schmelzvorgang eine verhältnissmässig geringe Änderung, wogegen der Verdampfungsvorgang die Überführung der Metallatome von einem leitenden in einem unleitenden

¹ A. REISS, l. c. vgl. auch K. FAJANS, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **21**, 714, 1919 und insbesondere F. HABER, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **21**, 750, 1919.

² G. JAFFÉ, Ann. d. Phys. **25**, 257, 1908; **28**, 326, 1909.

Zustand bedeutet. Dieses Verhalten ist durchaus im Einklang damit, was wir auf Grund der insbesondere von F. HABER¹ vertretenen Auffassung zu erwarten haben, wonach die Metalle als heteropolare Verbindungen zwischen positiven Ionen und Elektronen aufzufassen sind.²

Die Messung der Leitfähigkeit der Quecksilberhalogenide.

Die Leitfähigkeit des HgI_2 .

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze erfolgte nach der Kohlrauschen Methode, die der festen Verbindungen, die stets eine sehr geringe war, nach dem Substitutionsverfahren, unter Anwendung von Gleichstrom und eines sich schnell einstellendes Galvanometers als Nullinstrument.³ Die zu messende Substanz wurde in dem einen Schenkel eines Y-förmigen Rohres untergebracht und im Vakuum in den anderen Schenkel hinüberdestilliert, welcher dann gleichfalls im Vakuum zugeschmolzen wurde. In dieser Röhre von etwa 0,6 cm. lichten Weite waren zwei Platindrähte in der Entfernung von 1 bis 2 cm eingeschmolzen; ihre Widerstandskapazität wurde mit der Hilfe einer Lösung bekannter Leitfähigkeit bestimmt.

Für den spezifischen Widerstand des Quecksilberjodids wurden die folgenden Werte erhalten:

¹ F. HABER, Berl. Akad. Ber. 28, 314, 1920. Vgl. auch W. KOSSEL, Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 314, 1920.

² Ähnlich wie bei den weitgehend dissociirten Elektrolyten die Leitfähigkeit nicht mehr vorwiegend von der Anzahl der Elektrizitätsträger bestimmt wird, wogegen das in allen anderen Fällen zutrifft, ist bei den bestleitenden Elektronenleitern (Metallen) nicht die Zahl der freien Elektronen für die Grösse der Leitfähigkeit allein massgebend, anders bei den sog. variablen Leitern, wo der Widerstand im Wesentlichen von der Zahl der »freien« Elektronen bestimmt wird.

³ Für die gütige Überlassung der erforderlichen Messinstrumente bin ich Herrn Doz. Dr. JUL. HARTMANN zu grossem Danke verpflichtet.

Spez. Widerstand des HgI_2 .

Temperatur.	Ohm.	Temperatur.	Ohm.
320°	151	182°	$4,9 \cdot 10^6$
298°	144	167°	$9,9 \cdot 10^6$
288°	140	162°	$1,5 \cdot 10^7$
263°	126	142°	$2,5 \cdot 10^7$
260°	118	131°	$3,2 \cdot 10^7$
253°	85	117°	$3,3 \cdot 10^7$
251°	$42,5 \cdot 10^4$	110°	$6,2 \cdot 10^7$
220°	$1,2 \cdot 10^6$	95°	$8,2 \cdot 10^7$
196°	$3,2 \cdot 10^6$	92°	$9,9 \cdot 10^7$

Im geschmolzenem Zustande hat demnach das Merkurijodid einen spezifischen Widerstand von 100 bis 200 Ohm, somit ist die Anzahl der Elektrizitätsträger in der Volumeneinheit des Merkurijodids etwa 100 mal kleiner als in der der Kochsalzschmelze. Ist das geschmolzene Kochsalz praktisch vollständig dissociiert, so ist das geschmolzene Merkurijodid zu etwa 1% gespalten; bekanntlich ist das Merkurijodid auch in wässriger Lösung nur in sehr geringem Masse in Ionen zerfallen¹.

Wie die obigen Zahlen lehren, nimmt die Leitfähigkeit des geschmolzenen Merkurijodids mit zunehmender Temperatur ab und weicht somit in seinem Verhalten völlig von dem der übrigen elektrolytischen Leiter ab, die bekanntlich stets eine Abnahme der Zähigkeit mit der Temperatur zeigen, die eine entsprechenden Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur bedingt.

Würde sich die Zahl und die Grösse der Ionen mit der Temperatur nicht ändern, so sollte das Produkt der Zähigkeit in die Leitfähigkeit derselben Schmelze bei jeder Temperatur denselben Wert liefern. Diese Forderung finden wir im Falle weitgehend dissociierter Schmelzen binärer Ver-

¹ G. BODLÄNDER, Z. phys. Chem. 27, 55, 1898.

bindungen in der Tat weitgehend erfüllt¹, wogegen im Falle mehrwertiger Verbindungen wie in dem der Halogenide des Bleis² des Bismuths³, des Kaliumbichromats⁴ u. s. w. eine ganz beträchtliche Abnahme des Produktes der Leitfähigkeit in die Zähigkeit mit zunehmender Temperatur angetroffen wird. Man sieht hier deutlich, dass die günstige Wirkung der Zähigkeitsabnahme auf die Leitfähigkeit bei steigender Temperatur durch einen Rückgang der Dissociation zum Teil kompensiert wird. Im Falle des Merkurijodids vermag die Zähigkeitsabnahme den Dissociationsrückgang mit steigender Temperatur nicht zu überkompensieren, daher entsteht die anomale Widerstandvermehrung mit zunehmender Temperatur. Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Zähigkeit würde einen Schluss zulassen, ob der anomale Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des HgI_2 durch einen besonders starken Rückgang der Dissociation, oder einer besonders geringen Abnahme der Zähigkeit mit der Temperatur bewirkt wird. Dass der beobachtete negative Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit nicht etwa einer metallischen Leitung zuzuschreiben ist, geht eindeutig aus der 5000fachen Änderung des Widerstandes des HgI_2 bei dem etwa bei 252° liegenden Schmelzpunkt hervor. Eine so bedeutende Leitfähigkeitszunahme beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand ist ein eindeutiger Beweis des Vorliegens einer ganz vorwiegend elektrolytischen Leitfähigkeit.⁵

¹ R. LORENZ und T. KALMUS, Z. phys. Chem. **59**, 244, 1907. H. M. GOODWIN und H. T. KALMUS, Phys. Rev. **27**, 332, 1908.

² R. LORENZ und T. KALMUS l. c.

³ A. H. W. ATEN, Z. phys. Chem. **66**, 641, 1909.

⁴ R. LORENZ und T. KALMUS l. c.

⁵ Vgl. dazu die Ausführungen der vorangehenden Abhandlung. — Für den Schmelzpunkt des HgI_2 fanden verschiedene Beobachter zwischen 250° — 254° liegende Werte (Landolt-Börnstein-Meyerhofferschen Tabellen).

a) $HgI_2 + 10\%$ Jod.	
Temperatur.	Ohm:
260°—238°	263
233°	275
226°	850
208°	7200
110°	21500
b) $HgI_2 + 100\%$ Jod.	
266°—228°	772
227°	953
206°	1550
165°	7000

Nach der Analogie des mit Jod versetzten Kupferjodürs, das eine nicht unbeträchtliche metallische Leitfähigkeit aufweist¹, lag jedoch die Möglichkeit vor, dass der Zusatz von Jod zum Jodquecksilber dem letzteren gleichfalls eine metallische Leitfähigkeit verleiht, es wurden deshalb dem HgI_2 einmal 10, dann 100 Gewichtsprozent Jod zugesetzt. Die erhaltenen spez. Widerstände sind unter a) und b) angeführt. Wie ersichtlich ist der spez. Widerstand des jodhaltigen Quecksilberjodids mit mehreren Zehnerpotenzen grösser als der des jodhaltigen Kupferjodürs, der bei Zimmertemperatur zu 0.045 Ohm. gefunden worden ist.

Der Vergleich der obigen Zahlen mit denen fürs jodfreie HgI_2 gefundenen spricht auch im ersteren Falle für das Vorliegen einer elektrolytischen Leitfähigkeit. Im festen Zustand leitet bei derselben Temperatur das jodhaltige Salz wesentlich besser, in geschmolzenem Zustande ist die jodfreie Verbindung ein etwas besserer Leiter. Das Jod bildet vermutlich Additionsverbindungen mit dem geschmolzenen HgI_2 , die im letzteren löslich sind. Es ist nun leicht verständlich, dass falls dieses Additionsprodukt wenig dissociiert ist, oder sich seine Ionen langsamer als die des HgI_2 bewegen, die

¹ K. BÄDECKER, Ann. d. Phys. **22**, 756, 1907; **29**, 566, 1909.

jodhaltige Schmelze schlechter leitet als die jodfreie. Anders in festem Zustande; hier wirken die den Schmelzpunkt erniedrigenden Zusätze, die mit dem anderen Bestandteil Mischkrystalle bilden, lockernd auf das Krystallgefüge ein, wobei der Reibungswiderstand, auf welchen die Ionen bei Ihrer Fortbewegung stossen, ganz wesentlich vermindert wird; die Ionen bewegen sich dadurch im festen System HgI_2 - I bei derselben Temperatur eben viel leichter als im reinen HgI_2 . Auch in festem System KCl - $NaCl$ finden wir z. B. bei 640° eine 11-mal so grosse Leitfähigkeit als die sich unter der Voraussetzung der Additivität der Leitfähigkeiten erwarten lässt, bei 670° eine 357-mal so grosse u. s. w.¹ Im letzteren Falle leitet das Mischkrystall 1340-mal besser als das reine KCl bei derselben Temperatur. Ähnlich leitet das stark jodhaltige HgI_2 bei 165° 1400-mal besser als das reine Quecksilberjodid.

Die Leitfähigkeit des $HgCl_2$ und $HgBr_2$.

Der grosse Dampfdruck dieser Schmelzen — der Siedepunkt des Quecksilberchlorids liegt nur 26° höher als sein Schmelzpunkt — erschwert die Leitfähigkeitsmessungen, beim längeren Erhitzen nahm ferner die Leitfähigkeit etwas zu, deshalb konnte der spez. Widerstand lediglich am Schmelzpunkt und dann im festen Zustand genau bestimmt werden, wobei die folgenden Werte gefunden worden sind:

¹ Nach den Messungen von BENRATH und WAINOFF, Z. phys. Chem. 77, 262, 1911. Die Leitfähigkeit der KCl - $NaCl$ Mischkrystalle lässt sich auf Grund der Additivität der Leitfähigkeit ihrer Bestandteile mit guter Annäherung berechnen, wenn man nur die bei der korrespondierenden Temperatur gefundenen Leitfähigkeit in die Additionsformel einsetzt. Um z. B. die Leitfähigkeit eines äquivalenten Gemisches zu berechnen addiert man nicht die bei 600° festgestellten Leitfähigkeiten der reinen Salze, sondern berücksichtigt die gegenseitige Schmelzpunktserniedrigung der zwei Komponenten, und wenn die z. B. 100° beträgt so setzt man die bei $600^\circ + 100^\circ$ gefundenen Leitfähigkeiten in die Additionsformel ein.

<i>Hg Cl₂</i>	
Temperatur.	Ohm.
276°	1295
275°	1610.10 ³
240°	2810.10 ⁴

Wie ersichtlich erfolgt beim Erstarren eine 1250-fache Vergrößerung der spezifischen Widerstand. Der Schmelzpunkt des Quecksilberchlorids liegt bei 277°.¹

<i>Hg Br₂</i>	
Temperatur.	Ohm.
132°	685
128°	1320.10 ³

Der Widerstand steigt hier beim Erstarren auf das 1930-fache an, wobei diese wie auch die obige Zahl nur als eine untere Grenze zu betrachten ist, der Wert der gesamten Widerstandszunahme wäre nur bei einem unendlich langsamen Abkühlen der Schmelze festzustellen.

Folgende Zusammenstellung zeigt den Parallelismus zwischen den Siedepunkten und die spezifischen Widerstände der geschmolzenen Quecksilberhalogenide am Schmelzpunkte:

Spez. Widerstand.	Siedepunkt.	
<i>Hg Cl₂</i>	1295	303°
<i>Hg Br₂</i>	685	319°
<i>Hg I₂</i>	85	349°

Wie ersichtlich nimmt die Leitfähigkeit mit steigendem Siedepunkte zu. Die Leitfähigkeit und somit die Dissociation des *Hg I₂* übersteigt die des *Hg Cl₂* mit einer Grössenordnung, bleibt jedoch noch um zwei Zehnerpotenzen hinter der des geschmolzenen Kochsalzes zurück.

Die Leitfähigkeit der Antimonhalogenide.

Nach derselben Methode wie die der Merkurihalogenide wurde auch der spezifischen Widerstand des Antimonbromids

¹ Landolt - Börnstein - Meyerhoffersche Tabellen.

und Antimonjodids gemessen, über den des Antimonchlorids liegen Angaben von WALDEN¹ vor

Der spec. Widerstand des $SbBr_3$.

Temperatur.	Ohm.	Temperatur.	Ohm.
197	2240	109	3830
178	2470	99	4100
158	2750	95	8240.10 ³
127	3150	90	1150.10 ³

Der Schmelzpunkt des $SbBr_3$ liegt bei 942°, wir finden zwischen 99° und 95° eine sprunghafte Widerstandszunahme im Verhältniss von 200 zu 1.

Die Leitfähigkeit des SbI_3 .

Temperatur.	Ohm.	Temperatur.	Ohm.
378	1465	190	2690
307	1706	184	2780
266	2040	180	2880
254	2080	172	2990
239	2170	169	3270
230	2260	168	1180.10 ³
225	2270	165	5890.10 ³
218	2320	157	2060.10 ⁴
194	2620		

Beim Schmelzpunkt, der von verschiedenen Beobachtern zwischen 164 und 167 liegend festgestellt worden ist, tritt eine Widerstandsänderung im Verhältniss von 300: 1 ein. Im folgenden finden sich spec. Widerstand und Siedepunkt der Antimonhalogenide zusammengestellt. Da für den spec. Widerstand des $SbCl_3$ nur eine Angabe vorliegt, und die sich auf 7° oberhalb des Schmelzpunktes bezieht, wurden für die zwei anderen Verbindungen gleichfalls die 7° oberhalb des Schmelzpunktes gefundene Werte eingesetzt.

Spez. Widerstand.	Siedepunkt.
$SbCl_3$ 10900	223°
$SbBr_3$ 4050	275°
SbI_3 2960	401°

¹ P. WALDEN, Z. f. anorg. Chem. 25, 220, 1900.

Zusammenfassung.

Aus der Leitfähigkeit einer elektrolytisch leitenden reinen Flüssigkeit lässt sich auf die Natur des Krystallaufbaus des entsprechenden festen Körpers schliessen, und entscheiden wie weit Molekül- und wie weit Ionengitter vorliegt.

Dieselbe Überlegung gestattet eine einfache Erklärung der Wahrnehmung, dass niedrig siedende Flüssigkeiten (Schmelzen) stets schlechte elektrolytische Leiter sind.

Die Leitfähigkeit der Quecksilber- und der Antimonhalogenide wurde bestimmt und innerhalb der homologen Gruppe mit dem Siedepunkt anwachsend gefunden.

København, September 1920.