

Das in der Aluminiumchlorid-Schmelze entstehende 1.4-Dimethyl-2-keto-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin zeigt richtige Analysenwerte. Sdp.<sub>15</sub> 170°. Ausbeute 75%.

0.2288 g Sbst.: 0.6302 g CO<sub>2</sub>, 0.1519 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON (175.11). Ber. C 75.43, H 7.43. Gef. C 75.14, H 7.42.

Frankfurt a. M., Februar 1927.

### 153. J. N. Frers: Beiträge zur Konstitution der festen Elektrolyte: Untersuchungen am Kupfer(I)-chlorid (II. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß bei festen Elektrolyten die einseitige Wanderung der Ionen auf dem verschiedenen festen Einbau in das Krystallgitter beruht. In der vorliegenden Mitteilung wird der Beweis erbracht, daß bei gemischt leitenden festen Salzen die Differenzierung der beiden Ionen-Arten im Gitter noch bedeutend weiter geht.

Als Untersuchungsmaterial diente das Kupfer(I)-chlorid.

#### 1. Darstellung von Kupfer(I)-chlorid.

Um an dem Kupfer(I)-chlorid überhaupt subtile elektrische Messungen ausführen zu können, war zunächst einmal ein außerordentlich reines Ausgangsprodukt erforderlich. Die Darstellung wurde bei Dunkelkammerbeleuchtung folgendermaßen vorgenommen: Reinstes, im Handel bezogenes Kupfer(I)-chlorid wurde in konz. Salzsäure gelöst, die entstandene, tief dunkelgrüne Flüssigkeit filtriert und dann in ausgekochtes, frisch destilliertes Wasser gegossen. Das Kupfer(I)-chlorid fiel so rein weiß aus. Die überstehende Flüssigkeit wurde dekantiert und das Salz auf einem gehärteten Filter im Büchner-Trichter abfiltriert. Gewaschen wurde zunächst mit destilliertem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, dann mit absol. Alkohol und absol. Äther. Auch den letzten beiden Waschflüssigkeiten war etwas trockner Chlorwasserstoff zugesetzt. Der Salzkuchen wurde zunächst im ganzen über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum getrocknet. Nach einigen Tagen wurde die sich meistens an der Oberfläche des Kuchens bildende Oxyd-Haut entfernt. Dann wurde der Kuchen zerkleinert, wieder getrocknet usw. Das auf diese Art erhaltene Produkt erwies sich unter dem Mikroskop als außerordentlich rein, unter dem Polarisations-Mikroskop als völlig isotrop.

Bezüglich der Vorbereitung des Präparates zu den Versuchen ist Folgendes zu bemerken: Vor dem Pressen zu Zylindern wurde das Pulver entweder nochmals im elektrischen Ofen im Kohlensäure-Strom bei der jeweiligen Versuchs-Temperatur 2 Stdn. getrocknet, oder die Substanz wurde in Jenenser Reagenstrohren im scharf getrockneten und gereinigten Kohlensäure-Strom geschmolzen. Das Pressen geschah in einem Diamantmörser von 12 mm Bohrung. Die Länge der Zylinder schwankte von 0.5—1 cm Länge. Der beim Pressen angewandte Druck wurde so niedrig wie möglich gehalten, um eine etwaige Zersetzung durch hohen Druck auszuschalten. Die so vorbereiteten Zylinder wurden vor dem Gebrauch allseits poliert. Für den Versuch wurden sie mit einer

<sup>1)</sup> B. 57, 1693 [1924].

entsprechenden Anode und einem Kathodenblech aus Platin versehen. Das System erhielt Platin-Zuführungen und wurde, durch Glimmer- und Asbestplatten gut isoliert, in eine Handpresse gespannt und so in den elektrischen Ofen gebracht.

## 2. Untersuchungsmethode.

Die Untersuchungsmethode war dieselbe wie in der ersten Mitteilung. Das Verfahren ist im wesentlichen das von C. Tubandt (s. I. Mitteilung) für die Untersuchung fester Elektrolyte angegebene. Die speziellen Erweiterungen und Verbesserungen der Untersuchungsmethode sollen bei den einzelnen Versuchen besprochen werden. Die Erhitzung der Systeme geschah im elektrischen Heräus-Ofen. Die Temperatur wurde mit einem geprüften Thermometer gemessen. Während der Versuche wurde als indifferentes Gas reine, getrocknete Kohlensäure eingeleitet. In den Elektrolyse-Strom waren ein Silber- und ein Wasserstoff-Coulometer eingeschaltet. Letzteres zu dem Zweck, um sofort die ungefähr abgeschiedene Silbermenge schätzen zu können.

## 3. Untersuchung gepreßten Pulvers ohne Schutz elektrolyt.

Die Versuche wurden in folgender Weise vorgenommen: Eine Reihe von Zylindern wurde mit Kupferanode und Platinkathode bei 140° elektrolysiert. Die näheren Versuchsbedingungen sind aus Tabelle I zu ersehen. Es wurden meistens mehr als 3 Zylinder — als CuCl I, CuCl II usw. bezeichnet — verwandt, obgleich an sich 3 Zylinder genügt hätten. Der Grund ist einmal der, daß in diesem Falle mehrere Mittelzylinder zur Verfügung stehen, falls beim Auseinandernehmen des Systems einmal ein Zylinder beschädigt sein sollte; dann hat man außerdem den Vorteil, daß das System etwas länger ist, so daß eine metallische Kurzschluß-Bildung von der Kathode her besser verhindert werden kann.

Tabelle I, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Gepreßtes Pulver, 6 in A, 140°		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.1436	1.1369	—0.0067
CuCl I .....	2.0632	2.0662	+0.0030
CuCl II .....	1.9761	1.9780	+0.0019
CuCl III .....	2.5959	2.5972	+0.0013
CuCl IV .....	3.0100	3.0105	+0.0005
CuCl V .....	3.1947	3.1949	+0.0002
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2503	—0.0001

Ag im Coulometer .....

0.0429

Prozente elektrolytischer Leitung ... 26.5

Im einzelnen hatten diese Versuche folgendes Ergebnis: Nach der Elektrolyse sah man in den Systemen meistens ausgeschiedenes Kupfer. Diese Kupfer-Ausscheidung ist die Ursache der teilweise recht beträchtlichen Gewichtszunahme der einzelnen Zylinder. Das Wägen der Zylinder mußte übrigens sofort nach dem Versuch vorgenommen werden, da das ausgeschiedene Kupfer sich äußerst leicht oxydierte. Offenbar befördern Spuren von Feuchtigkeit, die trotz scharfen Trocknens nicht entfernt werden können,

diese Oxydation außerordentlich. Bei manchen dieser Versuche war es jedoch zweifelhaft, ob sich in den Zylindern Kupfer ausgeschieden hatte. Makroskopisch und mikroskopisch war jedenfalls kein Kupfer zu sehen, auch waren die Gewichtsänderungen geringfügig und von der Größenordnung (bis 0.5 mg), wie man sie auch an Zylindern beobachten konnte, die ohne Stromdurchgang längere Zeit auf 140° erhitzt worden waren. Der aus dem Anoden-Angriff ermittelte Prozentsatz der elektrolytischen Leitung war äußerst wechselnd. Es wurde z. B. gefunden: 17.8%, 26.5%, 39.6%, 64.7% elektrolytische Leitung. Als Ursache dieser wechselnden elektrolytischen Leitung war zunächst nur zu vermuten, daß Kurzschluß-Bildung von der Kathode zur Anode durch Metallfäden eingetreten war. Mit Sicherheit kann auf Grund dieser Versuche also nur behauptet werden, daß mindestens ein Teil des Stromes elektrolytisch geleitet wird. In den Fällen, wo keine elektrolytischen Effekte wahrgenommen wurden, mußte man zunächst annehmen, daß die Metallfaden-Bildung so fein war, daß sie qualitativ und quantitativ nicht wahrgenommen werden konnte. Die Schwierigkeiten, die bei diesen Versuchen auftraten, waren also zusammenfassend einmal die Inkonzanz der Zylinder, dann die Unmöglichkeit der Erkennung geringer Kupfermengen, die Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers und schließlich die Metallfaden-Bildung. Eine Entscheidung der Frage, ob wir es hier mit quantitativer elektrolytischer Leitung zu tun haben, schien zunächst nur möglich, wenn man die Hauptschwierigkeit, die Fadenbildung, und damit den metallischen Kurzschluß verhinderte.

#### 4. Schutzelektrolyt-Versuche.

Es wurde nun zunächst versucht, diese Kurzschluß-Bildung mittels der von C. Tubandt (l. c.) angegebenen Schutzelektrolyt-Methode zu verhindern. Wenn man kathodisch an das Kupfer(I)-chlorid solch einen Schutzelektrolyten, z. B. das von Tubandt verwandte Silberjodid, anlegen würde, so würden die Ionen, die das Kupfer(I)-chlorid kathodisch abgibt, vom Silberjodid aufgenommen werden, das nun seinerseits kathodisch Silber in kompakter Form abscheidet. Nun kann man aber das Silberjodid nicht direkt an das Kupfer(I)-chlorid anlegen, da dann an der Grenzfläche Kupfer(I)-jodid entstehen würde, das unter diesen Bedingungen wahrscheinlich metallisch leitet<sup>2)</sup>. So würde also die Schutzwirkung des Silberjodids durch die entstehende metallisch leitende Zwischenschicht wieder aufgehoben werden. Diese Schwierigkeit habe ich dadurch behoben, daß zwischen das Silberjodid und das Kupfer(I)-chlorid noch Silberchlorid geschaltet wurde, das ebenso wie Silberjodid quantitativ elektrolytisch leitet.

Aber auch so ist die Kombination noch nicht ganz brauchbar. Aus verschiedenen Gründen müssen Versuche dieser Art bei höherer Temperatur angestellt werden. Einmal bildet sich, wie später gezeigt wird, zwischen dem Silberchlorid und dem Kupfer(I)-chlorid infolge der Elektrolyse eine bei tieferer Temperatur stark isolierende Schicht von Kupfer(II)-chlorid, und dann wird vom Silberjodid eine Schutzwirkung auch nur in der  $\alpha$ -Form ausgeübt, wie Tubandt (l. c.) festgestellt hat. Die  $\alpha$ -Form ist aber nur oberhalb 144.6° beständig. Aus diesen Gründen wurden die Versuche bei 200° angestellt. Nun bilden aber Silberjodid und Silberchlorid ein schon bei 215° schmelzendes Eutektikum. Es war bei einer Versuchs-Temperatur von

<sup>2)</sup> C. Tubandt, Ztschr. anorgan. Chem. **110**, 234 [1920].

200° also schon Schmelzung zu befürchten. Daher wurde zwischen das Silberchlorid und das Silberjodid noch Silberbromid, ebenfalls ein quantitativ elektrolytischer Leiter, eingeschaltet. Das Eutektikum von Silberjodid und Silberbromid liegt erst bei 378°, das von Silberchlorid und Silberbromid erst bei 413°. Die nähere Anordnung dieser Versuche ist aus Tabelle II ersichtlich.

Tabelle II, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Gepreßtes Pulver, 1—6 m A, 200°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Cu-Anode .....	1.1882	1.1861	—0.0021
CuCl I .....	2.5969	2.5990	+0.0021
CuCl II .....	2.6353	2.6359	+0.0006
CuCl III .....	2.5378	5.3145	—0.0721
AgCl I .....	2.8488		
AgCl II .....	2.6103	4.6691	—0.0007
AgCl III .....	2.0786		
AgBr I .....	2.5933	14.2217	+0.0730
AgBr II .....	3.9889		
AgJ I .....	2.8559	3.9948	
AgJ II .....	3.0587		
AgJ III .....	3.9948		
Pt-Blech .....	0.2504		

Ag im Coulometer ..... 0.0750  
 Procente elektrolytischer Leitung ... 4.8.

Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Gepreßtes Pulver, 1—5 m A, 200°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Cu-Anode .....	1.2171	1.2155	—0.0016
CuCl I .....	2.5123	2.5133	+0.0010
CuCl II .....	2.4237	2.4240	+0.0003
CuCl III .....	2.8113	2.7275	—0.0022
AgCl I .....	2.5109		
AgBr I .....	2.7297	3.6093	—0.0009
AgBr II .....	3.6102		
AgBr III .....	2.6235	7.0474	+0.0741
AgJ I .....	4.0993		
Pt-Blech .....	0.2505		

Ag im Coulometer ..... 0.0744  
 Procente elektrolytischer Leitung ... 3.6

An die Kupferanode waren drei Kupfer(I)-chlorid-Zylinder gelegt, die ja zur Bestimmung der Überführungszahl genügen. Daran anschließend waren bei dem einen Versuch drei Silberchlorid-Zylinder gelegt, bei dem anderen Versuch nur ein Silberchlorid-Zylinder. An und für sich würde ein Silberchlorid-Zylinder genügen. Da aber

das Silberchlorid einerseits mit dem Kupfer(I)-chlorid, andererseits auch häufig mit dem Silberbromid verklebt, mußte man schon drei Silberchlorid-Zylinder verwenden, wenn man auf Grund eines nach dem Versuch unveränderten Silberchlorid-Zylinders einen einwandfreien Schnitt durch die Kombination der Silbersalze legen wollte. Notwendig war der Schnitt nicht unbedingt, da die Art der Elektrizitätsleitung der Silbersalze bekannt ist. In Versuch 1 war dieser fragliche unveränderte Zylinder  $\text{AgCl II}$ . Auch vom Silberbromid und vom Silberjodid würde natürlich je ein Zylinder genügen. Wenn trotzdem manchmal mehrere Zylinder desselben Salzes verwandt wurden, so geschah das lediglich zu dem Zwecke, nach dem Versuch mehrere einwandfreie Schnitte durch das System legen zu können.

Nimmt man ein so zusammengesetztes System aus dem elektrischen Ofen, so fällt einem sofort Folgendes auf: Zwischen den Zylindern  $\text{AgCl I}$  und  $\text{CuCl III}$  hat sich eine ziemlich dicke braune Schicht von Kupfer(II)-chlorid gebildet. Auch die Kupfer(I)-chlorid-Zylinder sind mit einer dünnen Schicht von Kupfer(II)-chlorid bedeckt und erscheinen gewissermaßen angehäuchert. Das braune Kupfer(II)-chlorid nimmt übrigens nach kurzer Zeit infolge Aufnahme von Wasser an der Luft eine schön hellgrüne Farbe an. An den Silberbromid- und Silberjodid-Zylindern beobachtet man eine merkwürdige Fleckenbildung, die davon herrührt, daß das in Freiheit gesetzte Chlor Brom und Jod aus den Zylindern freigemacht hat. Auch die Anode ist öfter mit einer hauchdünnen Schicht von Kupfer(I)-chlorid bedeckt. Alle diese Erscheinungen lassen sich nur so erklären, daß infolge mindestens teilweiser metallischer Leitung des Kupfer(I)-chlorids an der Kathodenseite von Zylinder  $\text{CuCl III}$  sich Chlor entwickelt hat, das größtenteils mit dem Kupfer(I)-chlorid zu Kupfer(II)-chlorid zusammengetreten, zum kleineren Teil aber frei geworden ist und die unliebsamen Störungen des Versuchs veranlaßt hat.

Um nun aus dem Anoden-Angriff den Prozentsatz der elektrolytischen Leitung berechnen zu können, wurde folgendermaßen verfahren: Einmal wurde die Anode im Wasserstoff-Strom reduziert und so das hinzutretene Halogen beseitigt, sodann wurde etwa noch am  $\text{CuCl I}$  hängender Anoden-Staub im Gewicht der Anode zugezählt. Auf diese Weise errechnete sich einmal ein Prozentsatz der elektrolytischen Leitung von 4,8, das andere Mal von 3,6. Diese Werte schwanken übrigens um mehrere Prozente, wie weitere Versuche ergaben. Die Kupfer(I)-chlorid-Zylinder haben durchweg infolge Chlor-Aufnahme zugenommen. Die Zylinder  $\text{CuCl III}$  und  $\text{AgCl I}$ , die stets verklebt waren, konnten direkt nicht gewogen werden, da die Kupfer(II)-chlorid-Schicht, die sich zwischen ihnen bildete, schon während der Trennung des Systems erhebliche Mengen Wasser anzog. Das Gewicht dieser Zylinder wurde daher durch Differenzbildung aus dem Gesamtgewicht des Systems ermittelt, oder es konnte, wie bei Versuch 2, gar nicht ermittelt werden, da Asbestfasern in der Kupfer(II)-chlorid-Schicht verklebt waren, worauf weiter unten noch zurückzukommen sein wird. Theoretisch hätten diese beiden Zylinder unter der Annahme einer quantitativen Bindung des Chlors durch das Kupfer(I)-chlorid um das im Coulometer abgeschiedene Silber, vermindert um das Gewicht des von der Anode abgelösten Kupfers, abnehmen müssen. Nun wurde aber das entladene Chlor einerseits nicht quantitativ aufgenommen, sondern teils freigemacht, andererseits wurde vom Kupfer(II)-chlorid wieder Wasser aufgenommen. Daher konnte etwas Quantitatives über die Art der Elektrizitätsleitung aus den Kathoden-Vorgängen nicht erschlossen werden. Für diesen Zweck kamen also lediglich die Anoden-Vorgänge

in Betracht. Infolge der Bildung der schlecht leitenden Kupfer(II)-chlorid-Schicht wurde der Widerstand des Systems während der Elektrolyse ständig größer; nach einiger Zeit trat regelmäßig vollständige Isolation ein. Um einen dauernden Stromdurchgang zu erzwingen, mußten infolgedessen Spannung und Stromstärke dauernd erhöht werden. Ein Konstanthalten der Stromstärke war also nicht möglich. Als Folge dieser Inkonstanz ergibt sich, daß die sehr schlecht leitende Kupfer(II)-chlorid-Schicht kontinuierlich auf höhere Temperatur erhitzt wurde, so daß an der Kathodenseite der Kupfer(I)-chlorid-Zylinder offenbar eine höhere Temperatur herrschen mußte als im übrigen System. Also konnte auch die Temperatur bei diesen Versuchen nicht als konstant angesehen werden. Bei Versuch 1 hätte der Zylinder  $\text{AgCl II}$  unverändert bleiben müssen. Die geringe Abnahme erklärt sich durch die äußerst starke Verklebung während des Versuches und die dadurch sehr erschwerte Trennung.  $\text{AgCl III}$  und  $\text{AgBr I}$ , die verklebt waren, haben etwas abgenommen, weil das Chlor aus dem Silberbromid Brom freigemacht hat. Die übrigen Kathoden-Zylinder konnten wegen Verklebung nicht getrennt werden. Ihre Zunahme zuzüglich der Zunahme des Platinbleches ist nicht ganz gleich dem im Coulometer abgeschiedenen Silber, weil durch das Chlor Brom und Jod freigemacht wurden. Mitunter war ihre Zunahme jedoch auch etwas größer als das im Coulometer abgeschiedene Silber. Das rührt daher, weil das freie Halogen sich wieder mit dem kathodisch ausgeschiedenen Silber in größerem Maße vereinigt hat.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß die Versuche nicht reproduzierbar waren, da folgende Schwierigkeiten auftraten: 1. rief die starke Chlor-Entwicklung Störungen hervor, 2. konnte die Stromstärke und 3. konnte die Temperatur nicht konstant gehalten werden. Aber trotzdem ließ sich mit Sicherheit aus den Versuchen schließen, daß das Kupfer(I)-chlorid imstande ist, einen außerordentlich hohen Prozentsatz des Stromes metallisch zu leiten.

Jene Schwierigkeiten, die sich einer befriedigenden Lösung des Problems entgegenstellten, waren also außerordentlich groß. Aber dennoch schien sich eine Bearbeitung zu lohnen, da wir es hier augenscheinlich mit der wichtigen Klasse der gemischten Leiter zu tun hatten, die imstande sind, sowohl Ionen, als auch Elektronen zu transportieren. Nur bei einem Vertreter dieser Körperklasse schien es möglich, Faktoren aufzufinden, die die Art des Stromtransportes beeinflussen konnten, woraus vielleicht weitgehende Rückschlüsse auf die Konstitution fester Elektrolyte überhaupt zu ziehen waren. Bei einem rein metallisch oder rein elektrolytisch leitenden Körper ist etwas derartiges ja unmöglich.

Zur Lösung obiger Schwierigkeiten wurde nun zunächst folgender Weg eingeschlagen: Es wurde versucht, die unliebsamen Nebenwirkungen des freigewordenen Chlors zu beseitigen. Zu dem Zwecke wurde das System während des Versuches mit einem Kupferdrahtnetz umgeben und lebhaft Kohlensäure eingeleitet, um das Chlor mit dem Kupfer in Reaktion zu bringen. Diese Anordnung erwies sich jedoch als zwecklos. Dann wurden die Anode und die Kupfer(I)-chlorid-Zylinder fest in sorgfältig gereinigten Asbest eingestampft. Das letztere Verfahren wurde ermöglicht durch Glaszylinder von 2.7 cm Durchmesser und entsprechender Länge, die über das System geschoben wurden. Auf diese Weise wurde häufig ein Angriff des Chlors gänzlich verhindert, jedoch keineswegs immer. Da Versuche in letzterer Anordnung jedoch äußerst zeitraubend sind, wurde versucht, auf andere Weise zum Ziel zu kommen, besonders auch wegen der sonstigen Mängel, die ja allen Schutz elektrolyt-Versuchen anhaften und die nicht zu beseitigen sind, wie oben dargelegt wurde.

## 5. Untersuchung geschmolzenen Materials.

Wenn man nämlich mit geschmolzener Substanz arbeitet, so zeigt sich im allgemeinen, daß die Fadenbildung von der Kathode her in weit geringerem Maße eintritt und das Metall sich bedeutend kompakter abscheidet. Diese Beobachtung kann man z. B. bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids machen. Es stand so zu erwarten, daß man ohne Schutzelektrolyten bei der Untersuchung des Kupfer(I)-chlorids auskommen würde. Diese Vermutung wurde durch Versuche, die in der Art des in Tabelle I aufgeführten Versuches unternommen wurden, bestätigt. Es zeigte sich, daß alle unangenehmen Störungen, die bei Verwendung gepreßter Pulver auftraten, ausblieben. Man hatte also einmal eine weit geringere Metallfaden-Bildung, dann eine absolute Konstanz der Zylinder, keine Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers, und schließlich waren die geringsten Mengen ausgeschiedenen Kupfers makroskopisch oder mikroskopisch festzustellen.

Die Ergebnisse dieser Versuche waren, was die elektrolytische Leitung anbetrifft, trotzdem genau so wechselnd wie die Ergebnisse der in Abschnitt 3 angegebenen Versuche, obwohl des öfteren mehrere der Anode anliegende Zylinder völlig kupfer-frei waren und ein Durchwachsen von Fäden nicht in Frage kam. Es war also klar, daß es noch Faktoren geben mußte, die das Versuchsergebnis wesentlich beeinflussten, die aber noch nicht erkannt waren.

In dieser Hinsicht wurde zunächst einmal an eine Inhomogenität der verwandten Substanz gedacht, obwohl das Präparat vollkommen homogen erschien. Das Kupfer(I)-chlorid konnte z. B. durch Lichtwirkung teilweise verändert worden sein, wodurch eine wechselnde Inhomogenität entstanden sein könnte. Von verschiedenen Autoren wird behauptet, daß das Kupfer(I)-chlorid licht-empfindlich sei. Die Versuche, die ich nun mit bei Tageslicht hergestelltem Kupfer(I)-chlorid unternahm, hatten jedoch genau dasselbe Ergebnis wie die vorhergehenden. Ein Licht-Einfluß kam also nicht in Frage.

Weiterhin konnte eine Inhomogenität ihre Ursache in dem Auftreten zweier Modifikationen haben, die etwa bei der Herstellung in wechselndem Mengenverhältnis auftreten konnten. K. Mönkemeyer<sup>3)</sup> gibt an, daß er das Kupfer(I)-chlorid in zwei Modifikationen, einer einfachbrechenden und einer doppeltbrechenden, erhalten habe. Durch die neueren Untersuchungen von O. Menge<sup>4)</sup> und E. Korreng<sup>5)</sup> ist jedoch nachgewiesen worden, daß das Kupfer(I)-chlorid nur in einer Modifikation auftritt, und daß Mönkemeyer es mit Zersetzungsprodukten des Kupfer(I)-chlorids zu tun gehabt hat. Eigene Untersuchungen ergaben, daß das unter den verschiedensten Bedingungen hergestellte und verwandte Kupfer(I)-chlorid sich unter dem Polarisationsmikroskop stets als optisch isotrop erwies.

Obwohl also sicher feststand, daß das Kupfer(I)-chlorid nur in einer Modifikation auftritt, wurden doch mangels jeglicher anderweitigen Vermutung einige Versuche nach dieser Richtung hin angestellt. Tabelle III führt zwei derartige Versuche an. Versuch 1 ist wie gewöhnlich ausgeführt, Versuch 2 dagegen bei der Versuchs-Temperatur sechs Stunden getempert,

<sup>3)</sup> Neu. Jahrbch. Mineral. **22**, Beil.-Bd. 42 [1906].

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **72**, 189 [1911].

<sup>5)</sup> Neu. Jahrbch. Mineral. **37**, Beil.-Bd. 51 [1914].

Tabelle III, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; 3 m A; 130°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Cu-Anode .....	1.2580	1.2549	—0.0031
CuCl I .....	2.5814	2.5814	± 0
CuCl II .....	2.8632	2.8632	± 0
CuCl III .....	3.0000	3.0000	± 0
CuCl IV .....	3.0851	3.0868	+0.0017
CuCl V .....	3.7116	3.7128	+0.0012
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2505	+0.0001

Ag im Coulometer ..... 0.0724

Prozente elektrolytischer Leitung ... 7.3.

## Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; 6 Stdn. bei 130° getempert; 3 m A; 130°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Cu-Anode .....	1.2087	1.2087	± 0
CuCl I .....	3.0399	3.0399	± 0
CuCl II .....	2.8539	2.8539	± 0
CuCl III .....	2.8706	2.8705	—0.0001
CuCl IV .....	2.9958	2.9958	± 0
CuCl V .....	3.5365	3.5365	± 0
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2504	± 0

Ag im Coulometer ..... 0.0228

Prozente elektrolytischer Leitung ... 0.

ehe mit der Elektrolyse begonnen wurde. Man durfte annehmen, daß vielleicht durch das 6-stdg. Tempern die etwa vorhandenen beiden Modifikationen in die bei 130° beständige Modifikation sich umwandeln würden. Das Resultat war überraschend. Versuch 1, der unter den gewöhnlichen Bedingungen ausgeführt wurde, ergab eine elektrolytische Leitung von 7.3%, ein durchaus normales Ergebnis. Die ersten drei Zylinder waren vollkommen unverändert; es war kein Kupfer in ihnen ausgeschieden. Daraus kann man den wichtigen Schluß ziehen, daß im Kupfer(I)-chlorid nur das Kupfer-Ion wandert. Würde auch das Chlor-Ion gewandert sein, so müßte CuCl I an Gewicht zugenommen haben und eine Neubildung von Kupfer(I)-chlorid an der Anoden-Seite erkennbar gewesen sein. Ferner muß das Kupfer quantitativ einwertig sich von der Anode losgelöst haben, was man daran erkennt, daß kein Kupfer(II)-chlorid an der Anoden-Seite von CuCl I festzustellen war, und daß CuCl I nicht leichter geworden, sondern unverändert geblieben war. Bei Versuch 2, dem im Unterschied zu Versuch 1 eine 6-stdg. Temperung vorausgegangen war, ließen sich Gewichtsänderungen nicht feststellen. Eine

elektrolytische Leitung war nur qualitativ durch den hauchdünnen Kupfer-Überzug auf der Kathode zu erkennen.

Es war hiermit also festgestellt, daß das Tempern eine wesentliche Versuchsbedingung vorstellt, die bis jetzt unbeachtet geblieben war und worauf die wechselnden Werte der elektrolytischen Leitung zurückgeführt werden konnten.

Welchen Einfluß hat nun das Tempern? Die Umwandlung des Kupfer(I)-chlorids in eine andere Modifikation kommt nicht in Frage, wie oben dargelegt wurde. Es bleibt die Annahme übrig, daß die Grenzflächen der einzelnen Zylinder verändert werden. Dieser Gedanke der Veränderung der Grenzflächen, also der „Grenzflächen-Wirkung“, hat sich in der Tat als richtig erwiesen. Bei den folgenden Versuchen wurde daher der größte Wert auf Beachtung der Faktoren gelegt, die die Grenzflächen-Ausbildung beeinflussen, nämlich die Dauer des Temperns des Systems vor dem Versuch und die Stärke des Anziehens der Presse, in die das System während des Versuchs gespannt war.

#### 6. Die Grenzflächen-Wirkung.

Unter genauer Beachtung obiger Versuchsbedingungen ausgeführte Versuche wurden zunächst bei 140° angestellt. Vier derartige Versuche sind in Tabelle IV angeführt. Versuch 1 unterscheidet sich von Versuch 2 nur dadurch, daß Versuch 1 während der Elektrolyse leicht eingespannt war, während Versuch 2 fest eingespannt war. Der Unterschied im Ergebnis ist jedoch geringfügig. Bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 140° gelingt es also noch nicht, allein durch Anwendung von Druck die Grenzflächen zu beseitigen. Wir werden sehen, daß das bei höherer Temperatur möglich ist, da die Substanz dann schon plastischer wird. Da in beiden Versuchen mindestens zwei der der Anode anliegenden Zylinder kupfer-frei waren, ist das wiederum ein Beweis, daß im Kupfer (I)-chlorid nur das Kupfer-Ion beweglich ist.

Bei Versuch 1 konnte eine Versuchsbedingung, die Stromstärke, nicht gleich konstant auf 6 mA gebracht werden. Das hat folgende Gründe: Wenn man ein System unter den Bedingungen von Versuch 1 untersucht,

Tabelle IV, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; leicht während des Versuches gepreßt; nicht getempert; 1—6 mA; 140°		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.1501	1.1456	— 0.0045
CuCl I .....	3.3477	3.3477	± 0
CuCl II .....	3.6000	3.6001	+ 0.0001
CuCl III .....	3.7253	3.7256	+ 0.0003
CuCl IV .....	3.7780	3.7811	+ 0.0031
CuCl V .....	4.0028	4.0035	+ 0.0007
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2504	± 0

Ag im Coulometer .....

Prozente elektrolytischer Leitung ... 14.3.

## Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; nicht getempert; 6 m A; 140°		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.1696	1.1655	-0.0041
CuCl I .....	2.7501	2.7502	+0.0001
CuCl II .....	2.7701	2.7701	± 0
CuCl III .....	2.8990	2.8991	+0.0001
CuCl IV .....	3.1580	3.1601	+0.0021
CuCl V .....	3.5264	3.5282	+0.0018
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2505	+0.0001

Ag im Coulometer ..... 0.0562

Prozente elektrolytischer Leitung ... 12.4.

## Versuch 3.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; 4 Stdn. getempert; 6 m A; 140°		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.1604	1.1604	± 0
CuCl I .....	3.0210	3.0210	± 0
CuCl II .....	3.0724	3.0723	-0.0001
CuCl III .....	3.3656	3.3656	± 0
CuCl IV .....	3.3130	3.3129	-0.0001
CuCl V .....	3.3805	3.3805	± 0
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2504	± 0

Ag im Coulometer ..... 0.0540

Prozente elektrolytischer Leitung ... 0.

## Versuch 4.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; 4 Stdn. getempert; 6 m A; 140°; zwischen CuCl III und IV eine Glimmerplatte		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.1541	1.1541	± 0
CuCl I .....	2.8239	2.8239	± 0
CuCl II .....	3.4289	3.4289	± 0
CuCl III .....	3.6460	3.6448	-0.0012
Glimmerplatte .....	Lochdurchmesser: 7 mm; Dicke: $8.4 \times 10^{-3}$ cm		
CuCl IV .....	3.7745	3.7748	+0.0003
CuCl V .....	3.7755	3.7761	+0.0006
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2505	+0.0001

Ag im Coulometer ..... 0.0560

Prozente elektrolytischer Leitung ... 0 u. 3.6.

so treten außerordentlich hohe Übergangs-Widerstände auf. Es war mitunter nicht möglich, mit der zur Verfügung stehenden Spannung von 220 Volt einen am Milli-ampere-meter ablesbaren Strom durch das System zu schicken. Damit im Zusammenhang kann man sich vielleicht die Wirkungsweise der Grenzflächen erklären. An den Grenzflächen treten außerordentlich hohe elektrische Feldstärken auf, die imstande sind, die an sich schwer beweglichen Kupfer-Ionen in größeren Mengen in Bewegung zu setzen. Das Verteilungsverhältnis von elektrolytischer zu metallischer Leitung wäre also abhängig von der Feldstärke. Damit hat man eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz. Es bleibt aber sehr schwer verständlich, wie es möglich ist, daß solch außerordentlich hohe Übergangs-Widerstände auftreten, obwohl die Zylinder doch durch einen, wenn auch leichten Druck aneinander gepreßt sind. Es wird auf dieses Phänomen im Zusammenhang mit der Deutung des Mechanismus der Elektronen-Leitung noch zurückzukommen sein. Jedenfalls sieht man, wie außerordentlich wichtig es ist, bei Widerstands-Messungen an metallisch leitenden Salzen auf evtl. vorhandene Risse und Sprünge in der Substanz zu achten. Ein eingehendes Tempern wird stets unerläßlich sein.

Noch ein Versuchsergebnis interessiert: Die Grenzflächen-Wirkung ist größer, wenn man gepreßtes Pulver untersucht, als wenn man mit fester, vorher geschmolzener Substanz arbeitet. Solch hohe Werte elektrolytischer Leitung, wie sie in Abschnitt 3 angegeben sind, wurden niemals erzielt, wenn man unter den Bedingungen von Tabelle IV, Versuch 1, arbeitete. Die Erklärung ist einfach. An sich leitet nämlich nach den Untersuchungen von v. Hevesy<sup>6)</sup> ein gepreßtes Pulver immer besser als eine vorher geschmolzene Substanz. Die Ionen im geschmolzenen und wiedererstarteten Kupfer(I)-chlorid sind also schwerer beweglich als die im gepreßten Pulver. Bei Einwirkung derselben an den Grenzflächen auftretenden Kraft muß die Wirkung beim gepreßten Pulver also größer sein, da hier ein Durchschub von Kupfer-Ionen eine geringere Arbeitsleistung erfordert. Bei Versuch 3 sind die Grenzflächen durch das Tempern beseitigt worden, daher haben wir auch keine elektrolytische Leitung.

Untersuchungen nach Art von Versuch 4 wurden aus folgenden Gesichtspunkten heraus angestellt: Sollte die Erhöhung der elektrolytischen Leitung tatsächlich auf eine Grenzflächen-Wirkung und nicht auf eine vorhandene allotrope Modifikation des Kupfer (I)-chlorids zurückzuführen sein, so müßte das besonders evident werden, wenn man durch Tempern des Systems die metallisch leitende Modifikation erzeugen, aber durch das Dazwischenlegen einer durchlöcherten Glimmerplatte eine Grenzfläche künstlich beibehalten würde. Bei Versuch 4 wurde eine Glimmerplatte mit einem Loch von 7 mm Durchmesser zwischen das System gelegt; die Dicke der Platte war  $8,4 \times 10^{-3}$  cm. Im übrigen wurde unter genau denselben Versuchsbedingungen gearbeitet wie bei Versuch 3. Das Ergebnis war folgendes: Im anodischen Teil des Systems war rein metallische Leitung vorhanden, die Anode war nicht angegriffen, genau wie bei Versuch 3. Die durch die isolierende Glimmerplatte zwischen CuCl III und IV erzeugte Grenzfläche war trotz 4-stdg. Temporns erhalten geblieben; denn nach Ablauf des Temporns war zunächst noch völlige Isolation vorhanden, erst nach einigen Minuten konnte man Strom-

<sup>6)</sup> Ztschr. Physik **10**, 80 [1922].

durchgang erzwingen. Es ist jedoch nicht gesagt, daß der Zwischenraum zwischen den Zylindern gerade  $8.4 \times 10^{-3}$  cm betrug. Infolge der Plastizität des Materials wurden die Zylinder naturgemäß schließlich zusammengedrückt und so die Grenzflächen beseitigt.

Die Wirkung der Grenzfläche war höchst eigenartig. Der Zylinder CuCl III wirkte direkt als Anode. Es wurden Kupfer-Ionen aus dem Zylinder losgelöst, die sich dann an der Kathode entluden und als metallisches Kupfer in CuCl IV und V zu sehen waren. Die in CuCl III zurückbleibenden Chlor-Ionen entluden sich dort und bildeten Kupfer(II)-chlorid, das an einem charakteristisch braunen und nachher hellgrünen Fleck an der Kathoden-Seite von CuCl III erkannt werden konnte. Die Zersetzungs-Arbeit von Kupfer(I)-chlorid ist offenbar geringer als die Durchschubs-Arbeit von Kupfer-Ionen von der Anode her<sup>7)</sup>. Die Menge des aus CuCl III herausgelösten Kupfers ist innerhalb der Versuchsfehler-Grenzen gleich dem Kupfer, das in CuCl IV und V und an der Kathode wiedererschienen ist. Die Grenzflächenwirkung ist damit absolut sichergestellt.

Das Gesamtergebnis meiner bisherigen Untersuchungen ist also, daß Kupfer(I)-chlorid ein wahrer gemischter Leiter ist, daß es bei Abwesenheit von Grenzflächen bei Temperaturen von 130° und 140° rein metallisch leitet, und daß es bei Anwesenheit von Grenzflächen bis zu einem ziemlich hohen Prozentsatz elektrolytisch leitet. Beweglich ist im Kupfer(I)-chlorid nur das Kupfer-Ion.

#### 7. Temperatur-Abhängigkeit der Elektrizitätsleitung.

In Verfolg der Temperatur-Abhängigkeit der Elektrizitätsleitung des Kupfer(I)-chlorids wurden zunächst Versuche bei 170° angestellt. Tabelle V gibt 5 derartige Versuche an.

Versuch 1 ist unter möglichster Erhaltung der Grenzfläche ausgeführt. Das System wurde leicht eingespannt und nicht getempert. Es wurde so eine elektrolytische Leitung von 7.2 % erzielt. Daß die elektrolytische Leitung hier geringer ist als bei den analogen,

Tabelle V, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; leicht während des Versuches gepreßt; nicht getempert; 6 m A; 170°		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.1250	1.1228	—0.0022
CuCl I .....	2.7925	2.7926	+0.0001
CuCl II .....	3.0798	3.0799	+0.0001
CuCl III .....	3.2458	3.2457	—0.0001
CuCl IV .....	3.3380	3.3386	+0.0006
CuCl V .....	3.5862	3.5874	+0.0012
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2504	±0

Ag im Coulometer .....

Prozente elektrolytischer Leitung ... 7.2.

<sup>7)</sup> Es wäre interessant, festzustellen, was eintreten würde, wenn man die Grenzflächen näher an die Anode heranlegen und so die Durchschubs-Arbeit verringern würde. Darauf sich beziehende Untersuchungen sind in Angriff genommen.

## Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; nicht getempert; 6 m A; 170°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Cu-Anode .....	1.1899	1.1898	—0.0001
CuCl I .....	2.6063	2.6064	+0.0001
CuCl II .....	2.8647	2.8647	± 0
CuCl III .....	3.2656	3.2656	± 0
CuCl IV .....	3.1900	3.1900	± 0
CuCl V .....	3.5977	3.5978	+0.0001
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2505	+0.0001
Ag im Coulometer .....		0.0565	
Prozente elektrolytischer Leitung ...		0.	

## Versuch 3.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; 2 Stdn. getempert; 6 m A; 170°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Cu-Anode .....	1.0780	1.0780	± 0
CuCl I .....	2.5207	2.5207	± 0
CuCl II .....	3.0292	3.0292	± 0
CuCl III .....	3.3506	3.3506	± 0
CuCl IV .....	3.7583	3.7583	± 0
CuCl V .....	4.1273	4.1273	± 0
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2504	± 0
Ag im Coulometer .....		0.0518	
Prozente elektrolytischer Leitung ...		0.	

bei 140° ausgeführten Versuchen, beruht darauf, daß infolge der größeren Plastizität der Substanz die Grenzflächen eher verkleben. Daher ist das Ergebnis von Versuch 2 auch durchaus verständlich. Infolge der größeren Plastizität der Substanz kann man die Grenzflächen schon allein durch Druck beseitigen und kommt so zu quantitativ metallischer Leitung. Bei Versuch 3 mußte auf jeden Fall jede Grenzflächen-Wirkung ausbleiben, was in quantitativ metallischer Leitung seinen Ausdruck findet. Versuch 4 wurde lediglich unternommen, um die Richtigkeit der obigen Ergebnisse mittels der Schutz elektrolyt-Methode nochmal nachzuprüfen. Das Ergebnis war eine geringe elektrolytische Leitung von 1.3 %. Bemerkenswert ist, daß die Asbest-Packung sehr gut funktionierte, was in dem Unverändertsein der drei ersten Zylinder seinen Ausdruck findet. Die verklebten Kathoden-Zylinder hätten um das von der Anode losgelöste Kupfer zunehmen müssen. Sie nahmen aber infolge des Entweichens von Chlor ab. Man sieht jedoch, daß das entwichene Chlor nur einen geringen Prozentsatz vom Chlor-Äquivalent des Gesamtstromes ausmacht. Die größere Chlormenge ist also infolge Kupfer(II)-chlorid-Bildung gebunden worden. Aus schon weiter oben ausgeführten Gründen ist es nicht möglich, die Versuchsbedingungen konstant zu halten. Daher rührt auch die geringe elektrolytische Leitung. Die Stromstärke mußte auf 18 m A gesteigert werden,

## Versuch 4.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; 2 Stdn. getempert; 6—18 m A; 170°; mit Schutzelektrolyt		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.1051	1.1047	—0.0004
CuCl I .....	2.8300	2.8300	± 0
CuCl II .....	3.2976	3.2977	+ 0.0001
CuCl III .....	3.3865	3.3865	± 0
CuCl IV .....	3.5243	10.2373	—0.0024
AgCl I .....	2.2611		
AgJ I .....	4.2015		
Pt-Kathode .....	0.2504		

Ag im Coulometer ..... 0.0543  
 Procente elektrolytischer Leitung ... 1.3  
 Chlor-Äquivalent des Gesamt-Stromes 0.0178.

## Versuch 5.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; 6 m A; 170°; Silber-Anode		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Ag-Anode .....	1.9566	1.9055	—0.0511
AgCl I .....	1.9052	4.6830	+ 0.0349
CuCl I .....	2.7429		
CuCl II .....	2.8960	2.8981	+ 0.0021
CuCl III .....	2.9141	2.9179	+ 0.0038
CuCl IV .....	3.5123	3.5213	+ 0.0090
CuCl V .....	3.5630	3.5645	+ 0.0015
Pt-Kathode .....	0.2503	0.2505	+ 0.0002

Ag im Coulometer ..... 0.0543  
 Procente elektrolytischer Leitung im Minimum 50.6.

so daß schon eine erhebliche Entwicklung von Joule-Wärme auftreten mußte. Und bei höherer Temperatur leitet das System an sich schon, wie weiter unten gezeigt werden wird, in geringem Grade elektrolytisch.

Das Ergebnis der Untersuchung bei 170° ist also, daß Kupfer(I)-chlorid an sich auch bei 170° rein metallisch leitet; bei Auftreten von Grenzflächen wird eine geringfügige elektrolytische Leitung hervorgerufen.

## 8. Verwendung von Kupfer(I)-chlorid als Kathode.

Bisher wurde das metallisch leitende Kupfer(I)-chlorid nur als Anode benutzt, z. B. im Versuch 4 Tabelle 5. Nun kann man den Beweis für metallische Leitung aber auch so führen, daß man Kupfer(I)-chlorid als Kathode

benutzt. Es wurde also versucht, Silber-Ionen des völlig elektrolytisch leitenden Silberchlorids am Kupfer(I)-chlorid als Kathode zu entladen. Versuch 5 ist ein derartiger Versuch. Hier trat nun ein sehr merkwürdiger Effekt auf: Große Kupfermengen fanden sich in den Zylindern ausgeschieden wie unter sonst keinen Bedingungen. Aus diesem großen Transport von Kupfer folgt eine hohe elektrolytische Leitung des Kupfer(I)-chlorids. Wenn man die elektrolytische Leitung aus der Kupfermenge berechnet, die aus  $\text{CuCl I}$  heraustransportiert wurde, so kommt man auf 50.6%. Es ist diese Berechnung zweckmäßiger, als etwa die elektrolytische Leitung aus der in den übrigen Kupfer(I)-chlorid-Zylindern ausgeschiedenen großen Kupfermenge zu berechnen, weil eine etwaige Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers einen Fehler in der Berechnung verursachen würde. Man kommt so zu einem Minimalwert der elektrolytischen Leitung. Einen Maximalwert würde man erhalten, wenn man die elektrolytische Leitung direkt aus dem Anoden-Angriff berechnen würde. Dieser Maximalwert würde nur dann die tatsächlichen Verhältnisse bei der Leitung des Kupfer(I)-chlorids wiedergeben, wenn die Kurzschluß-Bildung im  $\text{AgCl I}$  durch unwägbare Mengen Silber stattgehabt hätte. Infolge der Kurzschluß-Bildung im Kupfer(I)-chlorid gibt natürlich auch diese Berechnung noch ein zu niedriges Resultat, so daß die Qualität der Leitung nicht eindeutig hervortritt. Da nun sicherlich geringe Mengen Silber in  $\text{AgCl I}$  ausgeschieden sind, wurde für den Fall, daß zwischen der Anode und den Kupfer(I)-chlorid-Zylindern noch ein Silberchlorid-Zylinder zwischengeschaltet war, der Minimalwert der elektrolytischen Leitung berechnet, für den Fall aber, daß die Anode direkt an die Kupfer(I)-chlorid-Zylinder angelegt war, der Maximalwert, da man in diesem zweiten Falle mit Sicherheit annehmen konnte, daß sich nur außerordentlich geringe Mengen Silber in der dünnen neugebildeten Silberchlorid-Schicht ausgeschieden hatten.

Zur Erhärtung jenes Effektes führe ich noch die Ergebnisse einiger analoger Versuche an: Ein bei  $160^\circ$  mit gepreßtem Pulver ausgeführter Versuch ergab 87% elektrolytische Leitung, ein bei  $200^\circ$  ausgeführter Versuch 85%, ein zweiter bei  $200^\circ$  ausgeführter Versuch 86.2%. Das sich in fast allen Punkten völlig analog dem Kupfer(I)-chlorid verhaltende Kupfer(I)-bromid, das bei  $200^\circ$  noch quantitativ metallisch leitet, wovon in der nächsten Mitteilung die Rede sein wird, ergab in einem unter analogen Bedingungen wie Versuch 5, Tabelle V bei  $200^\circ$  ausgeführten Versuche 78.3% elektrolytische Leitung. Weitere, mit gepulvertem Kupfer(I)-bromid angestellte Versuche hatten folgendes Ergebnis: Ein bei  $200^\circ$  ausgeführter Versuch ergab 96.4%, ein weiterer 69.5%, ein weiterer 75.7%. Und zwar ist es in qualitativer Beziehung in jedem Falle einerlei, ob man die Silber-Anode direkt an das Kupfersalz anlegt, oder ob man noch einen Silberhalogenid-Zylinder zwischenschaltet. Infolge einer, wenn auch oft äußerst geringfügigen, elektrolytischen Leitung, entsteht das Silberhalogenid immer, wenigstens in Spuren, an der Anode während der Elektrolyse, und es bilden sich dann allmählich dieselben Verhältnisse heraus, wie wenn ein Silberhalogenid-Zylinder der Anode anliegt.

### 9. Deutung des Effektes.

Man muß aus allen diesen Versuchen schließen, daß eine Entladung von Silber-Ionen, wenn nicht gänzlich unmöglich, so doch außerordentlich erschwert ist, obwohl Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(I)-bromid in hohem Grade befähigt sind, metallisch zu leiten, d. h. Elektronen zu transportieren. Die Unmöglichkeit der Entladung von Ionen könnte man nur so beweisen, wenn man mittels eines Schutz elektrolyten die Fadenbildung unterbinden

und auf diese Weise quantitativ elektrolytische Leitung erzielen würde. Kombiniert man aber ein solches System mit einem Schutzelektrolyten, so ergibt sich, daß die Kupferfaden-Bildung dadurch keineswegs unterbunden wird, sondern daß trotz der Anwendung des Schutzelektrolyten doch große Mengen Kupfer ausgeschieden sind. Aus diesem Effekt muß man den Schluß ziehen, daß nicht alle infolge der Anwendung von Silbersalzen in Bewegung gesetzten Kupfer-Ionen vom Schutzelektrolyten aufgenommen wurden, sondern bedeutend weniger. Und zwar müssen sich diese Ionen, sobald ihre Bewegungs-Energie aufgebraucht war, durch innere Entladung im Kupfer(I)-chlorid entladen haben. Dieser Effekt wäre also wieder ein Beweis für die Fähigkeit des Kupfer(I)-chlorids, Elektronen zu transportieren.

Im ganzen steht der hier geschilderte Effekt im Widerspruch zu dem, was man zu erwarten hätte. Wenn man z. B. versuchte, bei 170° Silber-Ionen am Kupfer(I)-chlorid zu entladen, so müßten sich eigentlich infolge der quantitativ metallischen Leitung des Kupfer(I)-chlorids alle Silber-Ionen entladen, die gebildeten Silberfäden schnell zur Anode durchwachsen, metallischen Kurzschluß herbeiführen und so den Angriff der Anode auf ein Minimum reduzieren.

Wir wollen nun zunächst durch Vergleich feststellen, wodurch sich der Leitungsvorgang im Kupfer(I)-chlorid und an seinen Grenzflächen in der Kombination mit Silberchlorid unterscheidet von den Vorgängen in der Kombination ohne Silbersalze mit Kupfer-Anode. Man findet, daß der Unterschied darin besteht, daß im ersten Falle die Leitungs-Elektronen an die Silber-Ionen abgegeben werden müssen, während sie im zweiten Falle an die Kupfer-Anode abgegeben werden. Da nun eine Entladung von Silber-Ionen praktisch nicht eintritt, müssen wir schließen, daß die Entladung von Silber-Ionen mit einem größeren Arbeitsaufwand verbunden ist als die Abgabe von Elektronen an die Kupfer-Anode. Es läßt sich noch eine weitere Angabe über die relative Größe dieses Arbeitsaufwandes machen. Im System tritt völlig elektrolytische Leitung auf. Diese elektrolytische Leitung erfordert nun, wie wir aus den bei den Grenzflächen-Erscheinungen auftretenden hohen Feldstärken sahen, einen erheblichen Arbeitsaufwand. Die Entladung von Silber-Ionen, zuzüglich dem ganz geringfügigen Arbeitsaufwand für den Elektronen-Transport im Kupfer(I)-chlorid, muß also jedenfalls mit einem noch größeren Arbeitsaufwand verknüpft sein.

Diese Betrachtung ist jedoch erst dann völlig einwandfrei, wenn man etwa im System selbst auftretende elektromotorische Kräfte mit in Rücksicht zieht, da das betrachtete System naturgemäß als feste Kette wirken kann. Nach F. Haber<sup>8)</sup> läßt sich die freie Energie einer festen Kette nach der Thomsonschen Regel aus der Wärmetönung des chemischen Umsatzes berechnen. Demgemäß liefert die feste Kette  $\text{Cu}/\text{CuCl}/\text{AgCl}/\text{Ag}$  nach der thermochemischen Gleichung:  $\text{Cu} + \text{AgCl} = \text{CuCl} + \text{Ag} + 3500 \text{ cal}$  eine elektromotorische Kraft von 0.151 Volt. Das Kupfer ist also in dieser Kette Anode. Machen wir nun, wie in unserem Falle, das Silber zur Anode und das Kupfer zur Kathode, so müssen wir bei elektrolytischer Leitung zunächst die, wenn auch geringe Spannung von 0.151 Volt an das System anlegen, um überhaupt Stromdurchgang zu erzielen. Auch diese Arbeit ist also bei völlig elektrolytischer Leitung noch aufzuwenden. Im übrigen kann man

<sup>8)</sup> F. Haber und St. Tolloczko, Ztschr. anorgan. Chem. **41**, 407 [1904]; F. Haber, Ann. Phys. **26**, 927 [1908].

für die feste Kette Cu/CuBr/AgBr/Ag eine durchaus analoge Betrachtung anstellen, die qualitativ dasselbe Ergebnis hat. Das überaus Merkwürdige ist nun, daß trotzdem im System fast völlig elektrolytische Leitung auftritt.

Der Vorgang der Entladung von Silber-Ionen am Kupfer(I)-chlorid ist also sicher mit einem großen Arbeitsaufwand verbunden. Sollen die Leitungs-Elektronen aber frei sein und als Gasphase aufzufassen sein, wie es die klassische Elektronen-Theorie annimmt, so kann man sich unter keinen Umständen vorstellen, wie eine Entladung von Silber-Ionen an diesem Gase mit solch großem Arbeitsaufwand verbunden sein soll. Um diesen Arbeitsaufwand zu erklären, müssen wir annehmen, daß die Leitungs-Elektronen gebunden sind, und daß es Arbeit kostet, sie loszulösen. Woran sollen nun die Leitungs-Elektronen gebunden sein? Es gibt drei Möglichkeiten: 1. könnten sie an die Kupfer-Ionen gebunden sein, 2. an die Chlor-Ionen und 3. an alle beide Ionen-Arten. Wäre das negativ geladene Chlor-Ion befähigt, den Transport der Leitungs-Elektronen zu besorgen, so wäre nicht einzusehen, warum das positiv geladene Silber-Ion an einer Grenzfläche nicht derart in die Nähe des Chlor-Ions kommen könnte, daß eine Abgabe von Leitungs-Elektronen möglich wäre. Wir schließen also, daß allein die Kupfer-Ionen befähigt sind, Elektronen zu transportieren, und daß die Silber-Ionen deswegen nicht entladen werden, weil die positiv geladenen Kupfer-Ionen infolge ihrer leichten Beweglichkeit abgestoßen werden, ehe eine Entladung möglich ist.

Damit komme ich zu der Annahme einer funktionalen Differenzierung der einzelnen Ionen im Gitter. Die fest in das Gitter eingebauten Chlor-Ionen haben mit der Elektrizitätsleitung nichts zu tun. Die locker eingebauten Kupfer-Ionen besorgen sowohl den Ionen- wie den Elektronen-Transport. Den Elektronen-Transport hat man sich so zu denken, daß die auf einer äußeren Quantenbahn locker gebundenen Leitungs-Elektronen von Kupfer-Ion zu Kupfer-Ion weitergereicht werden, sobald infolge der Wärme-Schwingungen die Elektronen-Hüllen der Kupfer-Ionen in Berührung kommen. Damit nähert sich unsere Auffassung einer von Carl Benedicks<sup>9)</sup> aufgestellten Theorie der metallischen Leitung.

#### 10. Der Temperatur-Koeffizient der Leitfähigkeit.

Unter dem Beobachtungsmaterial, auf das sich Benedicks' Theorie stützt, befindet sich als ein Hauptpunkt der negative Temperatur-Koeffizient der Leitfähigkeit der Metalle. Benedicks hat aber nur die Elektrizitätsleitung der Metalle in den Kreis seiner Betrachtung gezogen. Hätte er sich mit der Elektrizitätsleitung der metallisch leitenden Verbindungen, den sog. Halbleitern, befaßt, so wäre seine Theorie in Schwierigkeiten geraten. Es ist nämlich sicher, daß die Elektrizitätsleitung einiger metallisch leitender Verbindungen, im Gegensatz zu der der Metalle, mit erhöhter Temperatur besser wird. Sehr sorgfältige Leitfähigkeitsmessungen am Kupfer(I)-chlorid haben vor kurzem Wilhelm Biltz und Wilhelm Klemm<sup>10)</sup> mitgeteilt. Danach steigt die Leitfähigkeit mit höherer Temperatur stark an<sup>11)</sup>.

<sup>9)</sup> Jahrbch. Radioakt. Elektron. **13**, 351 [1916].

<sup>10)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **110**, 318.

<sup>11)</sup> P. Fischer (Ztschr. Elektrochem. **32**, 136 [1926], **32**, 538 [1926]) gibt für Kupfer(I)-chlorid bei 145° die spezif. Leitfähigkeit zu  $K = 0.00039$  an, während Biltz bei 349°

Beim Studium der sehr umfangreichen älteren Literatur über die Leitfähigkeit der Halbleiter gewinnt man die Überzeugung, daß alle Messungen noch mit großer Unsicherheit behaftet sind. Die Messungen der einzelnen Autoren unterscheiden sich teilweise um eine Zehnerpotenz. Ich möchte mich jedoch der Ansicht von Königsberger und Wilhelm Biltz anschließen, daß für einige Halbleiter eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur erwiesen ist.

Woher rühren nun diese merkwürdigen Differenzen in den Messungsergebnissen? Es soll versucht werden, auf Grund der in vorliegender Arbeit gewonnenen Ergebnisse eine Antwort zu geben.

Unsere Versuche mit Silber-Anoden beweisen, daß die Wahl des Anodenmaterials von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Leitung und damit natürlich auch für den Widerstand des Systems sein kann. Man wird daher am zweckmäßigsten handeln, wenn man die Zuführungen aus demselben Metall wählt, dessen Salz untersucht werden soll, und zwar unter der Bedingung, daß die Zuleitung nicht schon rein chemisch mit dem zu untersuchenden Salz reagiert. Dieser wichtige Punkt ist fast niemals berücksichtigt worden. Ja sogar die Feststellung der Qualität der Elektrizitätsleitung läßt oft sehr zu wünschen übrig. Die bisher als für den Beweis metallischer Leitung als hinreichend erachteten Kriterien sind unzulänglich. Ein einwandfreier Beweis für metallische Leitung ist nur mittels der Tubandt'schen Schutz elektrolyt-Methode zu führen. So kommt es, daß z. B. das  $\alpha$ -Schwefelsilber, das rein elektrolytisch leitet<sup>12)</sup>, als metallischer Leiter angesehen werden konnte. Ferner sind die Messungen durchweg an natürlichen Mineralien vorgenommen. Wegen der in den Mineralien vorkommenden Verunreinigungen wird es in der Regel zweckmäßiger sein, die Salze künstlich herzustellen. Ob man pulverförmiges oder geschmolzenes Material untersucht, ist meiner Ansicht nach nicht von entscheidender Bedeutung. Man wird so lange bei höherer Temperatur tempern müssen, bis der Widerstand konstant geworden ist, da man nur auf diesem Wege eine reproduzierbare Substanzstruktur erhalten kann. Ein längeres Tempern wird auch unerlässlich sein, um alle Grenzflächen-Wirkungen auszuschalten, die den Widerstand des Systems entscheidend beeinflussen. Die Messung selbst ist mit Gleichstrom und nicht mit Wechselstrom auszuführen, da hochgespannter Wechselstrom unter Umständen Störungen hervorrufen könnte, auf die bei den Unipolaritäts-Erscheinungen weiter unten noch zurückzukommen sein wird. Würden Widerstands-Messungen unter Berücksichtigung sämtlicher, oben angegebener Bedingungen an Halbleitern wiederholt werden, so würden sie von großem Werte für die erörterten Probleme sein.

Die Theorie von Benedicks nimmt nun an, daß der Widerstand eines Metalls annähernd dem freien Raum zwischen den Atomen proportional ist.

$K = 0.017$  findet. Wir hätten also eine starke Zunahme der Leitfähigkeit zwischen 145° und 349°. — Man vergl. auch die Arbeit von Wilhelm Biltz: Notiz über den Temperatur-Koeffizienten des elektrischen Leitvermögens (Ztschr. anorgan. Chem. **133**, 306 [1924]). Bezüglich weiterer älterer Messungen und Literatur-Angaben auf diesem Gebiet vergl. man u. a. die zahlreichen Arbeiten J. Königsbergers (Jahrbch. Radioakt. Elektron. **4**, 158 [1907]; Physikal. Ztschr. **9**, 348 [1908]; Ztschr. Elektrochem. **15**, 97 [1909]; Ann. Phys. **32**, 179 [1910]; Jahrbch. Radioakt. Elektron. **11**, 84 [1914]) und auch die von F. Streintz (Jahrbch. Radioakt. Elektron. **10**, 221 [1913]; Ann. Phys. **3**, 1 [1900], **9**, 854 [1902]).

<sup>12)</sup> C. Tubandt, l. c.

Infolge der Ausdehnung bei steigender Temperatur muß dieser Raum größer werden und der Widerstand zunehmen, wie es ja bei den Metallen der Fall ist. Da für die Halbleiter dieselben Verhältnisse zutreffen, ist nicht einzusehen, weswegen bei einigen von ihnen der Widerstand kleiner wird. Die Idee der funktionalen Differenzierung der einzelnen Ionen im Gitter ermöglicht es nun, uns eine anschauliche Vorstellung zu entwickeln, aus welchem Grunde der Temperatur-Koeffizient der Halbleiter dem der Metalle entgegengesetzt sein kann. Erwärmt man eine Substanz, so treten hauptsächlich die beiden folgenden Vorgänge ein: Es dehnt sich das Gitter aus, und es vergrößert sich die Amplitude der Wärme-Schwingungen der das Gitter besetzenden Massenpunkte<sup>13)</sup>. Die Gitter-Ausdehnung müßte nun nach unserer Auffassung die metallische Leitfähigkeit herabsetzen, da sie die Zusammenstöße der Massenpunkte und damit die Möglichkeit der Übergabe von Elektronen herabsetzt. Die Amplituden-Vergrößerung aber müßte die Leitfähigkeit verbessern. Beim metallischen Kupfer sind nun die Kupferatome sehr fest in das Gitter eingebaut. Wir haben also das Recht anzunehmen, daß bei Erwärmung mit höherer Temperatur die Gitter-Ausdehnung die Amplituden-Vergrößerung überwiegt. Wir kommen so zu einer Verschlechterung der Leitung. Erwärmt man dagegen z. B. das Kupfer(I)-chlorid auf dieselbe Temperatur, so fügt man infolge des Gesetzes der konstanten Atomwärmen dem Kupfer-Ion im Kupfer(I)-chlorid annähernd dieselbe Energiemenge zu wie dem Kupferatom im metallischen Kupfer. Die Auswirkung dieser Energie-Zufuhr ist jedoch graduell außerordentlich verschieden, da das Kupfer-Ion, wie durch Experiment festgestellt wurde, nur sehr lose in das Gitter eingefügt ist. Es muß eine kräftige Amplituden-Vergrößerung und damit Leitungs-Verbesserung eintreten.

Es konnte sich hier nur um die Entwicklung einer qualitativen Vorstellung vom Mechanismus der metallischen Leitung handeln, nicht um eine quantitative Auswertung. Der entwickelte Mechanismus der metallischen Leitung und die Idee der funktionalen Differenzierung der Ionen im Gitter fordert also mit Notwendigkeit, daß es Halbleiter gibt, die einen positiven Temperatur-Koeffizienten besitzen. Andererseits wären auch Ausnahmen von dieser Regel durchaus verständlich. Man hätte nur anzunehmen, daß man es mit einem außerordentlich fest gefügten Gitter — ähnlich dem der Metalle — zu tun hat, in das beide Ionen-Arten annähernd gleich fest eingebaut sind, in dem mit anderen Worten eine funktionale Differenzierung der Ionen-Arten kaum mehr vorhanden ist, bzw. erst bei höherer Temperatur eintritt. Es sei schließlich nochmals darauf hingewiesen, wie wichtig Leitfähigkeits-Messungen an Halbleitern aus diesen Gründen unter Berücksichtigung sämtlicher, oben angegebener Kautelen für die hier entwickelten Anschauungen wären.

## II. Der Mechanismus der Krystall-Detektoren.

Die Idee der funktionalen Differenzierung der einzelnen Ionen im Gitter läßt sich mit großem Vorteil auf einen ganz andersartigen Erfahrungskomplex anwenden; sie gestattet es, uns ein anschauliches Bild zu machen vom Mechanismus der Gleichrichter-Wirkung der sog. Krystall-

<sup>13)</sup> In diesem Zusammenhange sei eine Arbeit von G. v. Hevesy erwähnt: „Über die Auflockerung von Krystallgittern“, *Ztschr. physikal. Chem.* **101**, 337 [1922].

Detektoren, wie sie z. B. im Rundfunk benutzt werden. Es gibt schon verschiedene Theorien der Detektoren. Die Tatsache, daß sich noch keine von diesen Theorien in der Physik hat durchsetzen können, sondern daß sie bisher noch ziemlich gleichberechtigt nebeneinander existieren, gab mir den Mut, die Dinge von dem hier entwickelten Ideenkreise aus zu betrachten. Nehmen wir an, auf einem Kupfer(I)-chlorid-Krystall liegt eine feine Metallspitze leicht auf. Wenn man nun durch dieses System hochgespannten Wechselstrom hindurchschickt, so muß Folgendes eintreten: Fließt der positive Strom von der Metallspitze zum Krystall, so werden infolge der auftretenden, außerordentlich großen Feldstärke die positiven Kupfer-Ionen, die, wie der Versuch lehrt, leicht beweglich sind, ein wenig in den Krystall hineingeschoben. Die Entfernung zwischen Metallspitze und Kupfer-Ion wird dadurch so groß, daß große Übergangs-Widerstände auftreten und Elektronen vom Ion an die Spitze nicht mehr abgegeben werden können. Weiter oben ist ja erwähnt worden, daß schon bei losem Aufeinanderlegen von Kupfer(I)-chlorid-Zylindern außerordentlich große Übergangs-Widerstände auftreten. Wäre nun das Kupfer(I)-chlorid ein rein metallischer Leiter wie die praktisch verwandten Detektoren und könnte nicht auch noch elektrolytisch leiten, so wäre jeder Durchgang des positiven Stromes von der Spitze auf den Krystall unterbunden bzw. erschwert. Fließt dagegen der positive Strom vom Krystall zur Spitze, so werden die Elektronen abgebenden Kupfer-Ionen an die Spitze herangeführt, und ein Stromdurchgang ist leicht möglich. Wir haben so eine Erklärung für die Gleichrichter-Wirkung. Ist ein Salz aber so konstituiert, daß die negativen Ionen die beweglicheren und Elektronen transportierenden Ionen sind, so findet eine Gleichrichtung natürlich im umgekehrten Sinne statt. Man würde also aus der Richtung des Stromes in einem Detektor wichtige Schlüsse auf dessen Konstitution ziehen können.

Die Untersuchungen meines Mitarbeiters, Hrn. Fritz Leopold, ergeben, daß z. B. Kupfer(I)-bromid bei 150° ein ausgezeichneter Gleichrichter ist, und zwar geht entsprechend der Theorie der positive gleichgerichtete Strom vom Krystall zur Spitze. Über die Versuche wird demnächst ausführlich berichtet werden.

Tabelle VI. Versuch I.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark während des Versuches gepreßt; 1 Stde. getempert; 60 mA; 200°		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.0337	1.0328	—0.0009
CuCl I .....	2.4828	2.4828	± 0
CuCl II .....	3.1549	3.1547	—0.0002
CuCl III .....	3.9636	3.9634	—0.0002
CuCl IV .....	4.4510	4.4516	+ 0.0006
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2505	+ 0.0001
Ag im Coulometer .....			0.0610
Prozente elektrolytischer Leitung ...			2.5
Dauer der Elektrolyse .....			20 Min.

## Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark während des Versuches gepreßt; 2 Stdn. getempert; 12 m A; 200 <sup>o</sup>		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.0703	1.0673	—0.0030
CuCl I .....	2.9730	2.9731	+0.0001
CuCl II .....	3.4574	3.4582	+0.0008
CuCl III .....	3.5547	3.5555	+0.0008
CuCl IV .....	4.9012	4.9019	+0.0007
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2510	+0.0006

Ag im Coulometer ..... 0.0931  
 Procente elektrolytischer Leitung ... 5.5  
 Dauer der Elektrolyse ..... 2 Stdn.

## Versuch 3.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark während des Versuches gepreßt; 1 Stde. getempert; 6 m A; 200 <sup>o</sup>		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.0464	1.0439	—0.0025
CuCl I .....	3.1169	3.1173	+0.0004
CuCl II .....	3.7378	3.7381	+0.0003
CuCl III .....	3.8118	3.8124	+0.0006
CuCl IV .....	4.2771	4.2777	+0.0006
Pt-Kathode .....	0.2503	0.2509	+0.0006

Ag im Coulometer ..... 0.574  
 Procente elektrolytischer Leitung ... 7.4  
 Dauer der Elektrolyse ..... 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stdn.

## Versuch 4.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark während des Versuches gepreßt; 1 Stde. getempert; 6 m A; 200 <sup>o</sup>		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode .....	1.0254	1.0220	—0.0034
CuCl I .....	2.7875	2.7875	± 0
CuCl II .....	3.0716	3.0721	+0.0005
CuCl III .....	3.7299	3.7308	+0.0009
CuCl IV .....	4.8655	4.8667	+0.0012
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2507	+0.0003

Ag im Coulometer ..... 0.0543  
 Procente elektrolytischer Leitung ... 10.6  
 Dauer der Elektrolyse ..... 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stde.

## 12. Der Temperatur-Einfluß bei 200°.

Um die Abhängigkeit der Elektrizitätsleitung von der Temperatur weiter zu verfolgen, habe ich Versuche am Kupfer(I)-chlorid bei 200° ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Zu den Versuchsbedingungen ist zu bemerken, daß ein 1-stdg. Tempern für hinreichend erachtet wurde, da bei 170° die Grenzflächen-Wirkungen schon durch bloße Anwendung von Druck ohne Tempern beseitigt werden konnten. Eine geringere Temperatur als 1 Stde. wurde jedoch nicht angewandt.

Das wichtige Gesamtergebnis dieser Versuche ist, daß das Kupfer(I)-chlorid bei 200° unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht mehr rein metallisch, sondern in merklichem Betrage auch elektrolytisch leitet. Eine Temperatur-Erhöhung wirkt also im Sinne einer Vermehrung des Prozentsatzes der elektrolytischen Leitung<sup>14)</sup>.

Nun schwankt allerdings der Prozentsatz der elektrolytischen Leitung, der bei den Versuchen bei 200° gefunden wurde, zwischen 2.5 und 10.6%. Dafür müssen die inkonstanten Versuchsbedingungen verantwortlich gemacht werden. In Frage kommen zwei variable Faktoren, die Stromstärke und die Elektrolysen-Dauer. Nach den voraufgegangenen Erörterungen hätte eine Erhöhung der Stromstärke auch den Prozentsatz elektrolytischer Leitung erhöhen sollen, da sie auch die Feldstärke erhöht. Es ist jedoch schon oben bemerkt, daß die Feldstärke erst dann merkliche Wirkungen auslöst, wenn sie ganz außerordentlich hohe Werte annimmt, wie sie an Grenzflächen auftreten. Demgemäß sieht man auch, daß die Stromstärke, die bei den Versuchen von 60 bis 6 mA verändert wurde, durchaus nicht konform geht mit der elektrolytischen Leitung. Verantwortlich zu machen ist die Versuchsdauer, d. h. die Zeit, während welcher Strom durch das System geschickt wird. Man kann sich vorstellen, daß der dauernde Platzwechsel der Ionen während der Elektrolyse eine Art Rekrystallisation hervorruft, und daß sich mit der Zeit ein System von Kanälen ausbildet, in denen die Ionen bedeutend leichter als im Anfang zu bewegen sind. Diese Vermutung soll durch weitere Versuche geprüft werden.

Für sie spricht übrigens noch das folgende Versuchsergebnis: Des öfteren wurde ein System nach einem Versuch unter absolut identischen Bedingungen nochmals elektrolysiert. Man bekommt dann stets einen höheren Prozentsatz der elektrolytischen Leitung. Bei einem in dieser Weise mit gepreßtem Pulver durchgeführten Versuch wurde zunächst 2.1 %, dann 6.9 % elektrolytische Leitung erhalten.

Zu Versuch 3 ist zu bemerken, daß Kurzschluß-Bildung eintrat, was man daraus ersieht, daß  $\text{CuCl I}$  etwas zugenommen hat. Daher wurde trotz identischer Versuchsbedingungen ein etwas niedrigerer Wert der elektrolytischen Leitung gefunden als bei Versuch 4.

<sup>14)</sup> Das Auftreten elektrolytischer Leitung ist so zu deuten, daß infolge Temperatur-Erhöhung die Gitter-Auflockerung so weit fortgeschritten ist, daß ein Transport von Kupfer-Ionen mit geringem Arbeitsaufwande zu bewerkstelligen ist. Der allmähliche kontinuierliche Übergang von rein metallischer zu rein elektrolytischer Leitung, wie ihn mein Mitarbeiter, Hr. Fritz Leopold, z. B. am Kupfer(I)-bromid auffand, ist so zu deuten, daß die Beweglichkeit der Kupfer-Ionen bei höherer Temperatur so groß wird, daß eine Übergabe von Leitungs-Elektronen infolge Ionen-Abstoßung auf Grund gleichnamiger Ladung nicht mehr möglich ist.

## 13. Das Verhalten von Blei-Ionen gegenüber Kupfer(I)-chlorid als Kathode.

Das Verhalten von Silber-Ionen gegenüber dem Kupfer(I)-chlorid bei 200° ist völlig analog mit ihrem Verhalten bei 170°. Um einen weiteren Einblick zu gewinnen, habe ich das Verhalten anderer Ionen bei der Entladung am metallisch leitenden Kupfer(I)-chlorid untersucht. Zunächst wurde Bleichlorid verwandt, da die Elektrizitätsleitung im Bleichlorid bekannt ist. Es ist nämlich ein rein elektrolytischer anionischer Leiter<sup>15)</sup>.

Tabelle VII, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark gepreßt; 1 Stde. getempert; 6 m A; 200°; Pb-Anode		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Pb-Anode .....	2.6211	2.6397	+ 0.0186
PbCl <sub>2</sub> I .....	5.9348	5.9344	- 0.0004
PbCl <sub>2</sub> II .....	5.9746	5.9567	- 0.0179
CuCl I .....	2.7243	2.7234	- 0.0009
CuCl II .....	3.3541	3.3540	- 0.0001
CuCl III .....	3.6147	3.6146	- 0.0001
CuCl IV .....	3.9371	3.9370	- 0.0001
CuCl V .....	4.0858	4.0857	- 0.0001
Pt-Kathode .....	0.2503	0.2509	+ 0.0006

Ag im Coulometer .....

Prozente elektrolytischer Leitung, berechnet aus

0.0006 g kathodisch abgeschiedenen Kupfers .. 1.8

Strom-Äquivalent des Chlors .....

Kupfer(I)-chlorid-Äquivalent von 0.0006 g Cu ... 0.0009

Dauer der Elektrolyse .....

## Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark gepreßt; 1 Stde. getempert; 6 m A; Pb-Anode		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Pb-Anode .....	2.0599	2.0601	+ 0.0002
CuCl I .....	2.8066	2.8062	- 0.0004
CuCl II .....	3.6395	3.6393	- 0.0002
CuCl III .....	3.8279	3.8276	- 0.0003
CuCl IV .....	4.0757	4.0755	- 0.0002
CuCl V .....	4.5218	4.5216	- 0.0002
Pt-Kathode .....	0.2504	0.2504	± 0

Ag im Coulometer .....

Elektrolytische Leitung .....

Dauer der Elektrolyse .....

<sup>15)</sup> Tubandt, l. c.

Das Ergebnis von Versuch 1 (Tabelle VII) ist folgendes. Die Blei-Anode hat genau um das Chlor-Äquivalent des Gesamtstromes zugenommen. Das gebildete Bleichlorid saß in der Anode.  $PbCl_2$  I ist innerhalb der Fehlergrenzen als unverändert zu betrachten.  $PbCl_2$  II hat um etwas weniger als das Chlor-Äquivalent abgenommen, da das abgeschiedene Blei pyrophorisch ist und sich daher leicht oxydiert<sup>16)</sup>.  $CuCl$  I hat um das Kupfer(I)-chlorid-Äquivalent des elektrolytisch geleiteten Stromes abgenommen, die Platin-Kathode um das Kupfer-Äquivalent des elektrolytisch geleiteten Stromanteiles zugenommen. Hieraus errechnet sich 1.8% elektrolytische Leitung. Man sieht also, daß die elektrolytische Leitung infolge der Kombination mit Bleichlorid stark herabgesetzt ist gegenüber den unter sonst gleichen Bedingungen angestellten Versuchen 3 und 4 der Tabelle VI.

Bei Versuch 2, wo die Blei-Anode ohne Zwischenschaltung direkt am Kupfer(I)-chlorid anlag, Bleichlorid also erst im Laufe der Elektrolyse entstehen konnte, war elektrolytische Leitung nur qualitativ feststellbar. Quantitativ war das Ergebnis nicht auszuwerten, da die Effekte im Verhältnis zur Fehlergrenze zu gering waren.

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß die Abgabe von Leitungs-Elektronen an Blei-Ionen noch bedeutend leichter erfolgt als die Abgabe von Leitungs-Elektronen an eine Kupfer-Anode. Zur Vervollständigung dieser Betrachtung muß man aber die Größe und Richtung der elektromotorischen Kraft der festen Kette  $Pb/PbCl_2/CuCl/Cu$  in Rechnung ziehen. Nach Haber (s. S. 879) läßt sich die freie Energie einer festen Kette gut nach der Thomsonschen Regel, also aus der Wärmetönung des chemischen Umsatzes, berechnen. Die Reaktion:  $Pb + 2 CuCl = PbCl_2 + 2 Cu + 19960 \text{ cal}$  ist, wie man sieht, energie-liefernd, und es errechnet sich eine elektromotorische Kraft von 0.433 Volt. Das Blei bildet also die Anode der Kette. Daher müßte die Kraft der festen Kette begünstigend auf die elektrolytische Leitung des Systems einwirken. Da trotzdem im System metallische Leitung auftritt, muß die Entladung von Blei-Ionen durch die Kupfer-Ionen, also sicher mit noch geringerem Arbeitsaufwand, vor sich gehen. Und zwar ist es für die Kupfer-Ionen offenbar mit einem geringeren Arbeitsaufwand verbunden, ihre Leitungs-Elektronen an Blei-Ionen als an eine Kupfer-Anode abzugeben, da die Versuche mit Blei-Anode einen viel geringeren Prozentsatz der elektrolytischen Leitung ergaben als die mit Kupfer-Anode.

Vergleichen wir nun zusammenfassend die Entladung von Blei- und Silber-Ionen am Kupfer(I)-chlorid als Kathode, so müssen wir schließen, daß dieser Vorgang in spezifischer Weise abhängt von der Art der Ionen, die entladen werden sollen.

Im weiteren Verfolg der oben entwickelten Anschauung vom Mechanismus der Elektronen-Leitung muß man annehmen, daß die bei der Entladung zu leistende oder zu gewinnende Arbeit nicht nur von der Qualität des Elektronen abgebenden und der des Elektronen aufnehmenden Ions abhängig ist, sondern auch von der Entfernung dieser beiden Ionen voneinander und damit von der Gitter-Konstitution des Bleisalzes und des Kupfersalzes. Versuch 1 zeigte uns, daß die Blei-Ionen ohne besondere Schwierigkeit Elektronen von den Kupfer-Ionen übernehmen. Machen wir nun aber einen analogen Versuch mit Bleibromid und Kupfer(I)-bromid, so zeigt sich überraschenderweise, daß jetzt die Blei-Ionen sich außerordentlich schwer an den Kupfer-Ionen entladen. Es tritt elektrolytische Leitung in dem sonst unter gleichen Bedingungen quantitativ metallisch leitenden Kupfer(I)-

<sup>16)</sup> Außerdem sind 0.003 g Chlor aus  $CuCl$  I von  $PbCl_2$  II aufgenommen worden.

bromid auf, obwohl es sich in allen übrigen Punkten völlig analog wie das Kupfer(I)-chlorid verhält. — Übrigens ist auch die Richtung der elektromotorischen Kraft in dieser Kette dieselbe wie bei der oben erwähnten, auch ihre absolute Höhe ist annähernd dieselbe. — Wir haben dieselben Verhältnisse wie bei der Entladung von Silber-Ionen. Offenbar sind Blei- und Kupfer-Ionen infolge des voluminöseren Anions hier etwas weiter von einander entfernt, so daß die Elektronen-Übergabe erschwert ist. Dieser merkwürdige Effekt wäre sonst gar nicht zu verstehen.

#### 14. Das Verhalten der übrigen Kupfer(I)-halogenide.

Zum Schluß soll noch kurz das Verhalten der übrigen Kupfer(I)-halogenide gestreift werden. Bezüglich des Kupfer(I)-bromids wurde im Vorausgegangen schon öfter bemerkt, daß es sich in fast allen Punkten analog dem Kupfer(I)-chlorid verhält. Ausführlich wird davon in der nächsten Mitteilung die Rede sein. Bezüglich des Kupfer(I)-jodids sollen aber einige interessante Versuche von K. Bädeker<sup>17)</sup> schon jetzt besprochen werden. Bädeker stellte sich dünne Schichten von festem Kupfer(I)-jodid her, indem er metallisches Kupfer auf Glimmerplatten zerstäubte und dieses dann nachträglich Joddämpfen aussetzte. Er stellte an dem so hergestellten Kupfer(I)-jodid einen großen Widerstand und elektrolytische Effekte fest. Behandelte er aber die Substanz mit einem geringen Überschuß von Jod, so fand er geringen Widerstand und metallische Leitung. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Phänomen hat Bädeker nicht gegeben. Auch Bernhard Gudden<sup>18)</sup> erwähnt „das Rätsel“ des Kupfer(I)-jodids. Auf Grund unserer oben entwickelten Anschauungen läßt sich jedoch dieses Phänomen sehr leicht durch die Annahme deuten, daß das Kupfer(I)-jodid sich analog den übrigen Kupfer(I)-halogeniden verhält. Bädekers Substanz bestand offensichtlich aus außerordentlich zahlreichen, locker miteinander verfilzten Krystalliten. Infolge des Auftretens der vielen Grenzflächen trat großer Widerstand und elektrolytische Leitung auf. Füllte er jedoch die Zwischenräume mit dem metallisch leitenden Jod aus, so verschwand die Grenzflächen-Wirkung, so daß geringer Widerstand und metallische Leitung auftrat.

#### Zusammenfassung.

Die in vorliegender Arbeit gewonnenen Ergebnisse lassen sich ganz kurz wie folgt zusammenfassen:

1. Kupfer(I)-chlorid ist ein wahrer gemischter Leiter.
2. Beweglich ist im Kupfer(I)-chlorid nur das Kupfer-Ion.
3. Bis 170° haben wir rein metallische Leitung; bei 200° haben wir zwischen 2% und 10% elektrolytische Leitung.
4. Eine Beeinflussung des Stromverteilungs-Verhältnisses ist möglich durch:
  - a) Grenzflächen-Wirkungen, b) Entladung von Silber-Ionen am Kupfer(I)-chlorid, c) Entladung von Blei-Ionen, d) die Temperatur, e) die Zeitdauer der Elektrolyse.
5. Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials wird eine anschauliche Vorstellung vom Mechanismus der metallischen Leitung entwickelt. Die Leitungselektronen sind gebunden, und zwar in den Metallen an die Metallatome, in den metallisch

<sup>17)</sup> Ann. Phys. **22**, 749 [1907], **29**, 566 [1909].

<sup>18)</sup> Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle in „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“, Bd. **3**, Berlin, Julius Springer.

leitenden Salzen aber nur an eine Ionenart, so daß eine funktionale Differenzierung der Ionen im Gitter eintritt. Die eine Ionenart hat mit der Elektrizitätsleitung nichts zu tun, die andere Ionenart besorgt dagegen sowohl den Elektronen- wie auch den Ionen-Transport. Die Ionenart, die mit der Elektrizitätsleitung nichts zu tun hat, ist fest in das Gitter eingebaut, die andere Ionenart dagegen locker.

6. Der verschiedene Temperatur-Koeffizient der Metalle und der metallisch leitenden Salze wird auf die funktionale Differenzierung der Ionen im Gitter zurückgeführt.

7. Es wurde eine Deutung der Gleichrichter-Wirkung der Krystall-Dektoren auf Grund derselben Differenzierung gegeben.

8. Einige wichtige Versuche K. Bädekers am Kupfer(I)-jodid wurden gedeutet.

### 154. J. Herzenberg und S. Ruhemann: Über die aromatischen und hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohlen-Teeres.

[Aus d. Institut d. Gesellschaft für Braunkohlen- u. Mineralöl-Forschung an d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 24. Februar 1927.)

#### I. Die hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe des Mittelöles.

(Bearbeitet von F. Wichterich<sup>1)</sup>).

Trotz der großen Bedeutung, welche den hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohlen-Teeröles, insbesondere den partiell hydrierten, sowohl hinsichtlich der technischen Verwendbarkeit der Teeröle, als auch ihres Verhaltens bei der Raffination, zukommt, war über ihre Konstitution, sowie über ihr chemisches Verhalten bisher nur wenig bekannt geworden. Die einzige ältere, systematische Untersuchung von Heusler<sup>2)</sup>, die an einem Schwelteer (Rolle-Ofen) vorgenommen wurde, ergab eine nur geringe Menge von „Naphthenen“, ohne daß es gelang, eines dieser Cycloparaffine zu isolieren oder näher zu charakterisieren, während die von ihm angewandten Methoden der Terpen-Chemie zum Nachweis von Terpenen oder ihnen nahe verwandten Verbindungen zu völlig negativen Ergebnissen führten.

In den letzten Jahren hatten Ruhemann und seine Mitarbeiter den Nachweis erbracht, daß, zumindest im Generator-Teer, die Menge der ungesättigten hydro-aromatischen Verbindungen keineswegs so gering sein konnte, wie man nach den älteren Untersuchungen annehmen mußte. Darauf wies nicht allein das Verhalten der Neutralöle gegenüber Mercuriacetat<sup>3)</sup> hin, sondern auch die an denselben beobachteten Autoxydations-Erscheinungen, welche analog den an einem terpen-reichen Kienöl<sup>4)</sup> eingehend studierten Erscheinungen verliefen. Die nach dem Ausschütteln der Neutralöle mit Ferrocyanwasserstoffsäure erhaltenen, farblosen Ferrocyanate ergaben ferner bei ihrer Zersetzung ein intensiv blau gefärbtes Öl, dessen färbendes Prinzip von Ruhemann und Herzenberg<sup>5)</sup> durch spektrophotometrische Untersuchungen als identisch erkannt wurde mit dem aus Gurjunen durch Dehydrierung erhaltenen Azulen. Weitere Untersuchungen

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dr.-Ing.-Dissertat. von F. Wichterich, vorgelegt der Techn. Hochschule Berlin am 23. Juni 1926.

<sup>2)</sup> B. **25**, 1675 [1892].

<sup>3)</sup> Ruhemann und Benthin, „Braunkohle“ **23**, 765 [1925].

<sup>4)</sup> Ruhemann und Epple, B. **59**, 294 [1926].    <sup>5)</sup> B. **58**, 2249 [1925].