

graue Flocken absetzen. Man verdünnt mit Wasser, filtriert und trocknet. Das so erhaltene Pulver extrahiert man mit Alkohol, die Hauptmenge bleibt ungelöst. Beim Erkalten der alkohol. Lösung erhält man gelbe Krystalle, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 260° unter Rotfärbung und Zersetzung schmelzen. Mit dem oben erhaltenen Bis-naphthochinonyl verändert sich der Schmelzpunkt nicht.

Oxydation von 4-Brom-1-naphthol.

1 g Brom-naphthol in 100 ccm Chloroform wird bei -20° mit 40 g Bleidioxyd versetzt. Man schüttelt $\frac{1}{2}$ Stde. gut durch und entfärbt durch eine ätherische Lösung von Hydrazobenzol. Nach Verdampfen des Chloroforms erhält man einen braunen, amorphen Rückstand, der nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

61. J. N. Frers: Beiträge zur Konstitution der festen Elektrolyte, III. Mitteilung: Untersuchungen am Kupfer(I)-bromid, nach Versuchen in Gemeinschaft mit Fritz Leopold.

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

(Eingegangen am 8. November 1927.)

In der zweiten Mitteilung¹⁾ wurde nachgewiesen, daß das feste Kupfer(I)-chlorid ein gemischter Leiter ist, und daß die Elektrizitätsleitung ausschließlich von den Kupfer-Ionen durch Wanderung der Ionen selbst und durch Weiterreichen der Leitungs-Elektronen von Ion zu Ion besorgt wird. Die feststehenden Chlor-Ionen dagegen haben mit der Elektrizitätsleitung nichts zu tun. In der vorliegenden Mitteilung wird an Hand des Kupfer(I)-bromids gezeigt, daß jene funktionale Differenzierung auch bei diesem Salz vorhanden ist, und daß weiter mit steigender Temperatur ein kontinuierlicher Übergang von der Funktion des Kupfer-Ions als rein elektronischer Leiter zu seiner Funktion als rein ionischer Leiter besteht.

Um die hierzu nötigen, hochempfindlichen Messungen ausführen zu können, bedurfte es wieder eines Präparates von außerordentlichem Reinheitsgrad, wie es trotz der gegenüber dem Kupfer(I)-chlorid bemerkenswerten größeren Beständigkeit des Bromids nur bei sorgfältigster Darstellung zu erhalten ist.

1. Darstellung des Kupfer(I)-bromids.

In eine durch gehärtetes Papier filtrierte Lösung der entsprechenden Mengen analysereinen Kupfersulfats und Kaliumbromids in ausgekochtem, destilliertem Wasser wurde unter mäßigem Erwärmen etwa 2 Stdn. und dann weiter bis zur völligen Erkaltung ein kräftiger Strom reinen Schwefeldioxyds unter Umrühren eingeleitet, wobei das Kupfer(I)-bromid in feinen, gelblich-weißen Krystallen ausfiel. Unter sorgfältiger Bewahrung vor direktem Licht wurde der Niederschlag filtriert, etwa 5—7-mal in ausgekochtem, destilliertem Wasser, in das etwas Schwefeldioxyd eingeleitet war, aufgeschlämmt und wieder filtriert. Schließlich wurde mit schwefeldioxyd-haltigem, absol. Alkohol und dann mit ebensolchem Äther gewaschen. Das Salz wurde über Schwefelsäure und Ätzkali 3—4 Tage in Wasserstoff-Atmosphäre und dann im Vakuum getrocknet.

¹⁾ J. N. Frers, B. 60, 864 [1927].

Das auf diese Weise dargestellte Präparat erwies sich makro- und mikroskopisch als außerordentlich rein und unter dem Polarisations-Mikroskop als durchaus isotrop. Im Exsiccator oder im gut geschlossenen Gefäß war es noch nach 10 Monaten von gleicher Farbe und völlig unverändert.

2. Untersuchungsmethode.

Die Vorbereitung des Präparates zu den Versuchen entspricht der für das Kupfer(I)-chlorid in der II. Mitteilung angegebenen, auch die Untersuchungsmethode paßt sich der früher mitgeteilten an. Grundsätzlich wurde bei dieser Arbeit die aus dem Schmelzfluß erstarrte, hell-graugrüne Substanz zur Herstellung der Zylinder verwandt. Lediglich zum Studium des „Grenzflächen-Effektes“ wurde noch eine Anzahl Versuche mit Zylindern ausgeführt, die entsprechend der früheren Vorschrift ohne vorheriges Schmelzen direkt aus dem Krystallpulver gepreßt waren. Wie schon bei der Untersuchung des Kupfer(I)-chlorids mitgeteilt wurde, macht diese Arbeitsweise die Tubandt'sche Methode der Schutz-Elektrolyte²⁾ mit den hier auftretenden, weiter unten noch zu beschreibenden Schwierigkeiten entbehrlich. Immerhin wurden einige wichtige Resultate durch Kontrollversuche mit Schutz-Elektrolyt nachgeprüft. Es ergab sich eine vorzügliche Übereinstimmung mit den schutz-elektrolyt-freien Versuchen, daher sind Einwände von diesem Gesichtspunkt aus auszuschließen.

Soweit es sich nicht wieder um die Untersuchung des schon erwähnten Grenzflächen-Effektes selbst handelte, wurden zu seiner Vermeidung die Systeme in die Handpresse fest eingespannt und je nach der Plastizität der Substanz bei der jeweiligen Versuchs-Temperatur — jedoch nicht unter 200° — verschieden lange getempert. Auch Stromstärke und Versuchsdauer wurden nach Möglichkeit bei allen Versuchen konstant gehalten oder doch nur soweit variiert, daß ihr Einfluß, wie später noch auszuführen ist, innerhalb der Versuchsfehler-Grenzen blieb.

3. Leitungs-Charakter des Kupfer(I)-bromids.

Als Grundlage unserer Untersuchungen mußte zunächst einmal der Leitungs-Charakter des Kupfer(I)-bromids experimentell festgestellt werden. Dabei ergab sich, daß dieses Salz in stande ist, Elektrizität gleichzeitig mit und ohne Materie-Transport zu leiten, mit anderen Worten: Das Kupfer(I)-bromid ist ein wahrer gemischter Leiter; die elektrolytische Leitung erfolgt dabei kationisch. Das bedeutet, daß lediglich das Kupfer-Ion zum Strom-Transport befähigt ist, aber nicht das Brom-Ion. Das Kupfer(I)-bromid verhält sich also seinem Leitungs-Charakter nach analog dem Chlorid, was von J. N. Frers auch schon in der II. Mitteilung³⁾ ausgesprochen wurde.

Wie diese Art der Leitung des elektrischen Stroms aus der Mehrzahl unserer Versuche zu folgern ist, soll an einem Beispiel (Tab. I, Vers. a) besprochen werden.

²⁾ C. Tubandt, Ztschr. anorgan. Chem. **110**, 196 [1920].

³⁾ II. Mitteilung, S. 878 und Fußnote zu S. 885.

Tabelle I.

a) Versuchs- Bedingungen:	Substanz erstarrt; Handpresse locker; keine Temperatur; Temp. 200°; Stromstärke 12 mA; Dauer $\frac{5}{4}$ Stdn.		
Gewicht:	vor dem Versuch	nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Cu-Anode	1.1790	1.1731	—0.0059
CuBr I	2.5624	2.5624	± 0.0000
CuBr II	3.1202	3.1201	—0.0001
CuBr III	3.5629	3.5630	+ 0.0001
CuBr IV	4.1976	4.2002	+ 0.0026
CuBr V	4.9613	4.9636	+ 0.0023
Pt-Kathode	0.2483	0.2486	+ 0.0003
Gesamtsystem:			—0.0007
Coulometer-Ag	0.0629	Elektrolytischer Leitungs-Anteil (aus dem Anoden-Angriff ber.)15.9 %	
Cu-Äquivalent	0.0371		
b) Unter analogen Bedingungen12.7 %	
c) „ „ „10.3 %	

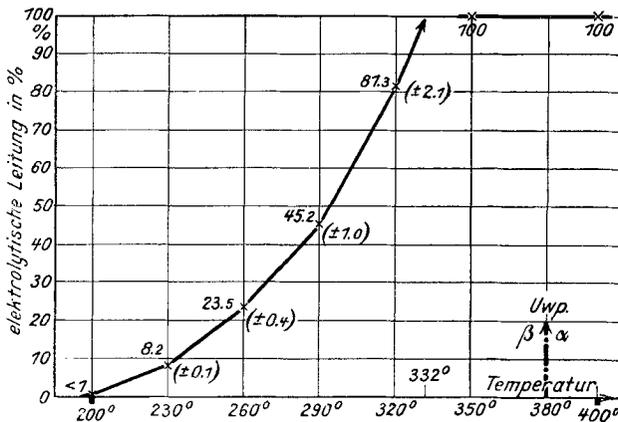
Das im Coulometer ausgeschiedene Strom-Äquivalent Silber beträgt 0.0629 g, dem 0.0371 g Kupfer entsprechen. Hiervon ist ein Betrag von 15,9% aus der Anode elektrolytisch losgelöst, zur Kathode transportiert und dort entladen worden, wo er sich als metallisches Kupfer am Platinblech und in den benachbarten Zylindern wiederfindet. Die übrigen Zylinder sind praktisch unverändert; sie enthalten also kein Kupfer, das durch Brückenbildung metallische Leitung vorgetäuscht haben könnte. Da die 5 Zylinder unter der Einwirkung der hohen Temperatur unabhängig vom Stromdurchgang insgesamt etwa 0,7 mg an Gewicht verloren haben, muß das Gewicht des ausgeschiedenen Kupfers zu gering ausfallen. Bisweilen, insbesondere bei Verwendung pulverförmiger Substanz, oxydierte sich das ausgeschiedene Kupfer leicht, was seine Ursache wohl in dem geringen Feuchtigkeits-Gehalt des gepreßten Pulvers hat. Aus diesen Gründen wurde durchweg die Leitungs-Verteilung aus dem Anoden-Angriff als dem zuverlässigeren Wert berechnet. Wäre auch das Brom-Ion durch Wanderung an der Elektrizitäts-Leitung beteiligt, so müßte der Zylinder CuBr I zugenommen haben und eine Neubildung von Kupfer(I)-bromid an der Anode erkennbar gewesen sein. Das der Anode entstammende Kupfer muß ferner quantitativ in Form des einfach-positiven Kupfer-Ions in den Zylinder gelangt sein, da etwa entstandenes Kupfer(II)-bromid weder mit dem Auge, noch durch Gewichtsverminderung des ersten Zylinders zu erkennen war.

4. Temperatur-Abhängigkeit der Leitungs-Verteilung.

Von erheblicher Bedeutung für die Aufklärung des Mechanismus der gemischten Leitung schien uns die bisher noch offen stehende Frage nach einem kontinuierlichen, in Abhängigkeit von der Temperatur verlaufenden Übergang zwischen Elektronen- und Ionen-Leitung zu sein. Am Kupfer(I)-chlorid war ja nur in einem beschränkten Temperatur-Intervall festgestellt worden, daß die Erhöhung der Temperatur eine Zunahme des elektrolytischen Leitungs-Anteils bedingt.

Wir nahmen unsere Untersuchungen systematisch in den als zweckmäßig erprobten Abständen von 30° in dem Temperatur-Bereich von 170—400° vor. Dabei wurden unsere Erwartungen bestätigt durch die Feststellung eines kontinuierlichen, von der Temperatur-Steigerung abhängigen Übergangs der

bei tiefer Temperatur vorhandenen, rein metallischen Leitung zu rein elektrolytischer Leitung. Der Verlauf dieses Übergangs ist aus der Abbildung 1 ersichtlich.



Figur 1.

Temperatur-Abhängigkeit der Leitungs-Verteilung im Kupfer(I)-bromid.

Wie die Werte für diese Kurve gewonnen wurden, ist im einzelnen in der Dissertation von Fritz Leopold (Hamburg 1927) beschrieben, in der auch die Einzelheiten der folgenden Abschnitte zu finden sind. Man sieht, daß bei 200° die Elektrizitäts-Leitung praktisch noch ganz von Elektronen besorgt wird. Um sicher zu sein, daß die metallische Leitung nicht etwa durch Kurzschluß vorgetäuscht wurde, nahmen wir bei verschiedenen Temperaturen Kontrollversuche mit erstarrten Bleihaloiden als Kathodenschutz vor, die die Ergebnisse innerhalb der Versuchsfehler-Grenze gut bestätigten. Bei 200° genügte bei festem Anziehen der Handpresse bereits eine 1-stdg. Temperzeit zur Beseitigung der Grenzflächen. Auch eine geringe Erhöhung der Stromstärke von 12 auf 24 mA. änderte das Versuchsergebnis nicht.

Zur Elimination der rein chemisch aus der Anode gelösten Kupfermenge, die mit steigender Temperatur einen immer größeren Fehler bei der Berechnung des elektrolytischen Anoden-Angriffs bedingen würde, wurden oberhalb 200° stets Anode und I. Zylinder gemeinsam in Rechnung gestellt. Weitere Versuchsfehler werden bei höherer Temperatur schon durch relativ geringe Temperatur-Schwankungen, wie sie gar nicht zu vermeiden sind, hervorgerufen, da die Kurve der Leitungs-Verteilung ziemlich steil verläuft. Eine Berechnung der Leitungs-Verteilung aus den Kathoden-Vorgängen wird in diesem Temperatur-Gebiet ziemlich fehlerhaft, einmal infolge Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers und dann besonders durch die zunehmenden Verluste des Gesamtsystems. Durch die notwendige Einbeziehung des ersten Zylinders in die Berechnung des Anoden-Vorgangs wirkt sich dieser Verlust in geringem Grade natürlich auch in unseren Werten aus, da sie durchweg aus dem Anoden-Vorgang gewonnen sind. Aus diesen Gründen werden die Versuchsfehler mit höherer Temperatur bedeutend größer. Auch Versuche mit Schutz-Elektrolyten ließen sich infolge eutektischer Schmelzungen nicht mehr vornehmen. Die Metall-Brückenbildung war jedoch auch gar nicht

mehr so sehr zu befürchten, da wir beobachteten, daß mit steigender Temperatur das Kupfer sich mehr und mehr in Form eines dichten Pulvers oder sehr feiner Kryställchen an den Außenflächen der letzten Zylinder oder am Platinblech ausschied. In diesem Verhalten dürfte eine Gesetzmäßigkeit liegen, wonach die Dendriten-Bildung in dem Maße abnimmt, wie die Leitfähigkeiten des Salzes und der Metallfäden einander sich nähern, da infolge der Leitfähigkeits-Steigerung des Salzes das Bestreben zur Ausbildung von Brücken geringeren Widerstandes herabgesetzt wird.

Eine besondere Bedeutung gewinnen die bei 350⁰ Untersuchungs-Temperatur gemessenen Werte dadurch, daß hier bereits die letzten Anteile elektrolytischer Leitung verschwunden sind, obschon sich die Substanz noch erheblich unterhalb des Umwandlungspunktes von etwa 380⁰⁴⁾ in die Hochtemperatur-Modifikation befindet. Damit ist für das β -Kupfer(I)-bromid die Möglichkeit der rein ionischen Leitung experimentell sichergestellt. Durch Extrapolation der Kurve auf Abb. 1 läßt sich für das völlige Verschwinden der metallischen Leitung die Temperatur 332⁰ ermitteln.

Versuche bei 400⁰ wurden angestellt zur Untersuchung der Hochtemperatur-Modifikation des α -Kupfer(I)-bromids. Eine Änderung in der Leitungsart war nicht zu erwarten, da die Hochtemperatur-Modifikationen der Halbleiter bisher ausschließlich als Ionen-Leiter bekannt sind. Die Überschreitung der Temperatur des Umwandlungspunktes gab sich jedoch deutlich in der Form des entladenen Kupfers zu erkennen, das sich hier kompakt zwischen Kathode und Kathoden-Zylinder vorfand. Irgendeine Dendriten-Bildung war nicht mehr zu beobachten, was den Erscheinungen entspricht, wie sie von C. Tubandt⁵⁾ für das α -Silberjodid angegeben sind, das deswegen in seiner β -Form als Schutz-Elektrolyt nicht mehr geeignet ist.

Die eben beschriebenen Untersuchungen beweisen den allmählichen, in Abhängigkeit von der Temperatur-Erhöhung sich vollziehenden Übergang der elektrischen Leitung von den Elektronen auf die Ionen. Dem Verständnis dieser Vorgänge dient sehr gut die Idee der funktionalen Differenzierung der Ionen, wie sie in der II. Mitteilung entwickelt ist. Ist der Platzwechsel der an sich leichter beweglichen Ionen-Art infolge der Stabilität des Gesamtgitters bei tiefer Temperatur noch gering, so werden diese Ionen im allgemeinen nur so weit schwingen, daß — unter dem Einfluß der anliegenden Spannung — das Leitungs-Elektron einer äußeren Quantenbahn einem benachbarten Ion „weitergereicht“ werden kann. Die zunehmende Auflockerung des Gitters durch Temperatur-Steigerung erhöht die Beweglichkeit der Ionen derart, daß sie jetzt bei Fortbewegung im Stromgefälle auf Grund der gleichnamigen Ladung abgestoßen werden, bevor eine Übergabe der Leitungs-Elektronen möglich ist. Diese Vorstellung erklärt zwanglos den Mechanismus der gemischten Leitung, sowie ihre Temperatur-Abhängigkeit. Das Auftreten von Elektronen-Leitung im Kupfer (I)-bromid bei tiefer Temperatur haben übrigens neuerdings auch Friederich und Meyer⁶⁾ auf anderem Wege beobachtet.

5. Der Grenzflächen-Effekt.

Bei dem Versuch, etwa vorhandene Inhomogenitäten in einem in die Handpresse eingespannten System durch vielstündiges Tempern zu beseitigen,

⁴⁾ W. Mönkemeyer, Neues Jahrb. Mineral., Beil., Bd. 22, 42 [1906].

⁵⁾ C. Tubandt und S. Eggert, Ztschr. anorgan. Chem. 110, 196 [1920].

⁶⁾ E. Friederich und W. Meyer, Ztschr. Elektrochem. 32, 572 [1926].

fand J. N. Frers⁷⁾ den Grenzflächen-Effekt auf. Darunter ist die Fähigkeit der Grenzflächen zu verstehen, Ionen in größerem Maße durchzulassen, als dies bei der jeweiligen Temperatur der gemischte Leiter an sich tut. Durch die künstliche Erhaltung einer Grenzfläche vermittels einer durchlöchernten Glimmerplatte über ein mehrstündiges Tempnern hinaus wurde dieser Effekt am Kupfer(I)-chlorid eindeutig bewiesen.

Die Deutung dieser merkwürdigen Grenzflächen-Wirkung dürfte darin zu suchen sein, daß an den Oberflächen von an der Grenzfläche liegenden Krystalliten die Platzwechsel-Geschwindigkeit der Ionen infolge Störung der Einheitlichkeit und Festigkeit des Gitters verhältnismäßig erhöht wird, während die Platzwechsel-Geschwindigkeit der Elektronen infolge des vergrößerten Abstandes der Kupfer-Ionen verhältnismäßig herabgesetzt ist. Die Gesamt-Platzwechsel-Geschwindigkeit ist natürlich infolge des geringen Zylinder-Abstandes herabgesetzt, so daß ein ziemlich hoher Widerstand an den Grenzflächen auftritt.

Tabelle II.

Vers.-Nr.	Sbst.	Versuchs-Bedingungen					Elektrolyt. Leitungsanteil (%)
		Handpresse	Temperatur Stdn.	Temp. (°)	Stromstärke mA	Vers.-Dauer Stdn.	
1	erstarrt	fest	3	200	12	$\frac{9}{4}$	0.8
2	„	„	—	200	12	$\frac{9}{4}$	2.0
3	„	locker	—	80	2—12	$\frac{39}{4}$	0.0
4	„	„	—	140	12	$\frac{5}{4}$	3.8
5	„	„	—	200	12	$\frac{5}{4}$	a) 15.9 b) 12.7 c) 10.3
6	pulverförmig	„	—	110	6	$\frac{9}{4}$	0.6
7	„	„	—	140	1—12	$\frac{9}{4}$	7.5
8	„	„	—	170	12	$\frac{5}{4}$	a) 12.9 b) 10.9
9	„	fest	2	170	12	$\frac{5}{4}$	0.3
10	„	locker	—	200	12	$\frac{2}{4}$	a) 30.7 b) 27.8

a) Versuche mit erstarrter Substanz: Eine Gegenüberstellung der Versuche 1 und 2, Tabelle II, ergibt augenscheinlich, daß das feste Anziehen der Handpresse während der Elektrolyse allein noch nicht genügt haben muß, um die vorhandenen Grenzflächen vollkommen zu beseitigen; ein mindestens 1-stdg. Tempnern ist bei der bei 200° noch nicht allzugroßen Plastizität des Kupfer(I)-bromids unerlässlich. So ist es zu erklären, daß Versuch 2, der unter sonst analogen Bedingungen wie Versuch 1 ausgeführt ist, eine deutlich vermehrte Ionen-Leitung von 2% zeigt.

Um nun für eine Reihe von Versuchen die Grenzflächen möglichst ausgebildet zu erhalten, wurden im Folgenden die Systeme nicht getempert und

7) J. N. Frers, II. Mitteilung, I. c.

in die Handpresse so locker wie möglich eingespannt. Solche Verhältnisse sind zwar nicht ganz quantitativ reproduzierbar, aber es läßt sich doch wenigstens qualitativ der Einfluß der Grenzflächen auf die Leitungs-Verteilung klarlegen.

Bei 80° ist, wie Versuch 3 zeigt, die Platzwechsel-Geschwindigkeit der Kupfer-Ionen noch so gering, daß selbst die Begünstigung des Platzwechsels durch die bei dieser Temperatur sicher gut erhaltenen Grenzflächen bei Stromdurchgang keine meßbare elektrolytische Leitung hervorzurufen vermochte. Auch eine Temperatur-Erhöhung auf 140° rief nur eine elektrolytische Leitung von 3,8% hervor, wie Versuch 4 zeigt. Immerhin ist das schon ein erheblicher Wirkungsgrad, wenn man sich vergegenwärtigt, daß grenzflächen-freie Systeme bei dieser Temperatur und auch noch bei 170° rein metallisch leiten (vergl. Versuch 9).

Eine ganz beträchtliche Erhöhung der Ionen-Leitung bis auf 15,9% zeitigten Versuche bei 200° Versuchs-Temperatur, wie die Versuche 5a, b und c dartun. Die Abweichungen der Resultate untereinander sind hierbei der Inkonstanz der Versuchs-Bedingungen zuzuschreiben.

b) Versuche mit pulverförmiger Substanz: Um die Wirkung der Grenzflächen noch evidenter zeigen zu können, führten wir eine Reihe von Versuchen an Systemen aus, deren Zylinder direkt aus der pulverförmigen Krystallmasse gepreßt waren. Da an Oberflächen von Krystalliten — typische Grenzflächen-Wirkung kommt hier infolge des zu geringen Abstandes der Krystallite im allgemeinen wohl nicht in Frage —, wie sie in gepreßten Pulvern in großem Umfange vorhanden sind, die Einheitlichkeit und Festigkeit des Gitters gestört ist, müssen die Ionen und Elektronen sich auf Grund der größeren Platzwechsel-Geschwindigkeit mit geringerem Widerstand bewegen lassen als in der aus dem Schmelzfluß erstarrten Substanz, die durch die Ausbildung größerer Krystallite den bedeutendsten Teil dieser inneren Oberflächen verliert. Daher ist auch die Leitfähigkeit eines gepreßten Pulvers, wie Untersuchungen von v. Hevesy⁸⁾ ergaben, bedeutend größer als die eines aus dem Schmelzfluß erstarrten Materials. Der Widerstand der Zylinder tritt also zurück gegenüber dem Widerstand der Grenzflächen, so daß die Grenzflächen-Wirkung mehr in Erscheinung treten kann.

Im Einklang damit stehen die Ergebnisse der folgenden Versuche. Bei der geringen Beweglichkeit der Kupfer-Ionen bei 110° rief allerdings auch im gepreßten Pulver die Grenzflächen-Wirkung nur einen eben qualitativ feststellbaren elektrolytischen Leitungs-Anteil von weniger als 1% hervor (Versuch 6). Versuch 7 zeigt aber, daß schon bei 140° dieser Grenzflächen-Effekt die elektrolytische Leitung mit 7,5% auf etwa das Doppelte der Ionen-Leitung in erstarrter Substanz unter sonst gleichen Bedingungen anwachsen ließ. In den Versuchen 8a und b bei der Versuchs-Temperatur 170° erhöhte sich dieser Betrag sogar auf maximal 12,9%, während bei Versuch 9 die Temperung des festgepreßten Systems seine Grenzflächen beseitigt und damit die elektrolytische Leitung fast zum Verschwinden gebracht hat. Bei Versuch 9 war auch die zur Erzielung derselben Stromstärke wie bei Versuch 8 an das System anzulegende Spannung auf weniger als ein Viertel gesunken.

Ganz außerordentlich trat der Grenzflächen-Effekt in Erscheinung, wenn man, wie in Versuch 10a und b, seinen Einfluß auf ein System untersuchte,

⁸⁾ G. v. Hevesy, Ztschr. Physik **10**, 80 [1922], **36**, 481 [1926].

dessen Temperatur den Kupfer-Ionen schon an sich ein nachweisbares Wanderungsvermögen gibt. Während ein getempertes System bei 200° noch eine metallische Leitung von mehr als 99% zeigte, übernahmen die Ionen hier im günstigsten erhaltenen Falle 30.7% des Strom-Transportes.

Der Grenzflächen-Effekt dürfte eine der Ursachen sein für eine ganze Reihe von Widersprüchen und Ungenauigkeiten in der Literatur der Leitfähigkeiten, sowie des Leitungs-Charakters fester Salze, worauf auch schon bei der Beschreibung des Grenzflächen-Effektes am Kupfer(I)-chlorid ausführlich hingewiesen wurde.

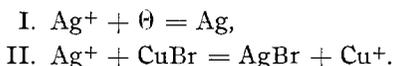
Es erhebt sich schließlich noch die Frage, ob nicht auch größere Feldstärken die Strom-Verteilung beeinflussen. Wir zeigten schon, daß geringe Änderungen der Stromstärke und damit der Feldstärke auf das Leitungsverhältnis nicht merklich einwirken. Daher führten wir bei 200° zwei Versuche mit 100 und 200 mA. Stromstärke aus, die im übrigen unter Bedingungen angestellt wurden, unter denen rein metallische Leitung zu erwarten war. Beide Versuche zeigten bereits eine geringe elektrolytische Leitung, einmal von 1.8 und einmal von 4.9%. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß diese geringe Wirkung lediglich unter dem Einfluß der durch die beträchtliche Joule-Wärme entstandenen Temperatur-Erhöhung in der Substanz zustande gekommen ist.

6. Die Entladung von Kationen am Kupfer(I)-bromid.

a) Silber-Ionen: Am Kupfer(I)-chlorid wurde der Nachweis seines Leitungs-Charakters u. a. auch dadurch zu führen versucht, daß es zur Kathode eines elektrolytisch leitenden Silber- oder Bleisalzes gemacht wurde. An dem Eintreten oder Ausbleiben der Entladung dieser Kationen am Kupfer(I)-haloid mußte man dann dessen metallische oder elektrolytische Leitung erkennen können. Dabei war der merkwürdige Effekt eingetreten, daß der elektrolytische Leitungsanteil im Kupfer(I)-chlorid infolge der versuchten Entladung von Silber-Ionen stark erhöht wurde. Wir fanden bei unseren Untersuchungen dieses Ergebnis auch für das Kupfer(I)-bromid bestätigt.

Eine systematische Versuchsreihe (Tab. III) in der Kombination Ag/AgBr/CuBr sollte zunächst den Einfluß der Entladung von aus dem elektrolytisch leitenden Silberbromid stammenden Silber-Ionen auf die Leitungsverteilung im Kupfer(I)-bromid klarstellen.

Für die Abweichung der Leitungsverteilung im Kupfer(I)-bromid von der seiner Temperatur entsprechenden Verteilung sind offenbar die Reaktionen verantwortlich, die sich beim Stromdurchgang an der Grenzfläche der beiden Phasen Silberbromid und Kupfer(I)-bromid abspielen, und die sich folgendermaßen formulieren lassen:



Warum wird nun die Reaktion I praktisch so außerordentlich benachteiligt? Man könnte zunächst daran denken, daß die verschiedene Geschwindigkeit der beiden Reaktionen eine ausschlaggebende Rolle spielt. Nach Nernst⁹⁾ verlaufen aber im allgemeinen Reaktionen an der Grenze zweier Phasen mit

⁹⁾ vergl. W. Nernst, Theoret. Chem., 7. Aufl., S. 610 und 797 [1913].

verhältnismäßig sehr großer Geschwindigkeit. Der Reaktions-Verlauf wird dann lediglich bedingt durch die Geschwindigkeit der Zufuhr der Reaktions-Teilnehmer bzw. des Wegführens der Reaktions-Produkte. In unserem Falle würde es sich also einerseits um die Zufuhr der Silber-Ionen, andererseits um das Wegführen der Kupfer-Ionen bzw. die Zufuhr der Elektronen an die Grenzfläche handeln. Das Stromverteilungs-Verhältnis im Kupfer (I)-bromid ist danach gegeben durch das Verhältnis der Geschwindigkeit der Wegfuhr von Kupfer-Ionen und der Zufuhr von Elektronen. Dies Geschwindigkeits-Verhältnis ist bestimmt durch den Widerstand des Kupfer (I)-bromids für elektrolytische und für metallische Leitung. Man hätte also eine Strom-Verteilung im umgekehrten Verhältnis der Widerstände zu erwarten, und das Kupfer (I)-bromid müßte die gleiche Leitungs-Verteilung zeigen wie bei der Untersuchung mit Kupfer-Anode⁹⁾ bei derselben Temperatur. Da nun aber das Kupfer (I)-bromid eine andere Leitungs-Verteilung zeigt als seiner Temperatur entspricht, und zwar eine starke Benachteiligung der metallischen Leitung, so muß man schließen, daß doch aus irgendeinem besonderen Grunde die Reaktion I nur sehr langsam verläuft. Der Entladung von Silber-Ionen wird also ein verhältnismäßig großer Widerstand entgegengesetzt.

Bei dieser Betrachtung ist allerdings die EMK der festen Kette Ag/AgBr/CuBr/Cu außer acht gelassen. Der Größe nach ist diese EMK aber zu vernachlässigen gegenüber den praktisch am Kupfer (I)-bromid anliegenden Spannungen, da ihre Berechnung nach Haber¹⁰⁾ die Größenordnung 0.1 V ergibt. Der Richtung nach müßte sie erhöhend auf den metallischen Leitungs-Anteil wirken, dessen außerordentliche Erniedrigung wir ja gerade deuten wollen.

Betrachtet man dem eben geschilderten Fall gegenüber das Kupfer (I)-bromid an der Anoden-Seite eines anderen Elektrolyten geschaltet, wie es z. B. bei der Kombination mit Silberbromid bei den Versuchen mit Schutz-Elektrolyten der Fall war, so sieht man, daß die Entladung der negativen Brom-Ionen am Kupfer (I)-bromid ohne Änderung des Leitungs-Verhältnisses vor sich geht, die Entladung negativer Ionen also keinen Widerstand verursacht. Die elektrolytische Leitung des Kupfer (I)-bromids kann demnach lediglich begünstigt werden, wenn sich an ihm positive Ionen entladen sollen.

Zwecks Deutung dieser eigenartigen Versuchs-Ergebnisse soll nun im Folgenden eine Arbeits-Hypothese entwickelt werden. Man könnte zunächst daran denken, daß eine etwa eingetretene geringe Mischkrystall-Bildung zwischen Silberbromid und Kupfer (I)-bromid die Entladung der Silber-Ionen verzögerte. Es wäre dann jedoch nicht einzusehen, warum die Brom-Ionen sich entladen. Eine Mischkrystall-Bildung könnte außerdem nichts anderes bewirken als eine geringe örtliche Verschiebung der Entladung der Silber-Ionen.

Die Tatsache, daß die kathodische Entladung eines Silber-Ions an dem metallisch leitenden Kupfer (I)-bromid mit solch geringer Geschwindigkeit verläuft, wo man doch einen sehr schnellen Verlauf erwarten sollte, würde verständlich bei Annahme gebundener Leitungs-Elektronen, da man

⁹⁾ An der Grenze Kupfer-Anode/Kupfer (I)-bromid tritt kein wesentlicher Übergangs-Widerstand auf, wie man leicht durch Einschalten einer zweiten Kupfer-Platte in ein System zeigen kann.

¹⁰⁾ F. Haber, Ann. Physik 26, 927 [1908].

sich den langsamen Verlauf dieser Reaktion bei der Auffassung der Leitungs-Elektronen als freie Gasphase nur sehr schwer vorstellen könnte. Da die Silber-Ionen sich aber an den entgegengesetzt geladenen, unbeweglichen Anionen sehr leicht entladen sollten, müssen die Leitungs-Elektronen an die gleichnamig geladenen, beweglichen Kupfer-Ionen gebunden sein. Den Mechanismus der Entladungs-Verzögerung hätte man sich dann so zu denken, daß die positiven Kupfer-Ionen sich in Bewegung setzen, bevor eine Entladung möglich ist. Auch die metallische Leitung wird also allein von den beweglichen Kationen, und zwar durch Weiterreichen von Leitungs-Elektronen, besorgt. Sehr gut paßt zu dieser Auffassung, daß die negativen Brom-Ionen sich an den entgegengesetzt geladenen Kupfer-Ionen offenbar sehr schnell entladen.

Tabelle III.

Versuch 1.

a) Versuchs-Bedingungen:	Substanz erstarrt; Handpresse fest; Temperatur 1 Stde.; Temp. 200°; Stromstärke 12 mA; Dauer 2/4 Stdn.		
Gewicht:	vor dem Versuch	nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Ag-Anode	1.3598	1.3404	-0.0194
AgBr I	3.0112	5.7507	+0.0082
CuBr I	2.7313		
CuBr II	2.7473	2.7473	±0.0000
CuBr III	3.1044	3.1049	+0.0005
CuBr IV	3.5039	3.5088	+0.0049
CuBr V	4.2691	4.2738	+0.0047
Pt-Kathode	0.2483	0.2484	+0.0001
Coulometer-Ag	0.0244	Elektrolytischer Leitungs-Anteil (aus d. Anoden-Angriff ber.) 79.5 % (aus d. Kupfer-Transport ber.) 77.8 %	
Cu-Äquivalent	0.0144		
b) Unter analogen Bedingungen	70.1 % (geringer Kurzschluß)		

Das erste Beispiel dieser Versuche ist bei 200° Versuchs-Temperatur ausgeführt (Vers. 1, Tab. III). Der elektrolytische Leitungs-Anteil, der in diesem Fall bei Verwendung einer Kupfer-Anode weniger als 1% betragen hätte, wuchs hierbei auf 77.8% an. Der unveränderte Mittelzylinder CuBr II beweist, daß das System kurzschluß-frei ist und tatsächlich zu 22.2% das Silber am CuBr I entladen wurde. Das metallische Silber war makroskopisch sichtbar, und sein Durchwachsen zur Anode hin hat deren Angriff auf 100% des Strom-Äquivalents verhindert.

Da die sich berührenden Silber- und Kupfersalz-Zylinder stets fest verklebt waren, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß in dem dem Zylinder CuBr I folgenden Zylinder stets die Abwesenheit von Silber analytisch festgestellt wurde, um den Verdacht auszuschließen, daß etwa elektrolytisch leitende Mischkristalle in das System hinein- oder gar zur Kathode hin durchgewachsen wären und so den elektrolytischen Effekt im Kupfer(I)-bromid vorgetauscht hätten.

Häufig waren Versuche dieser Art nicht kurzschluß-frei durchzuführen, selbst bei Verwendung sehr geringer Strommengen. Trotzdem gestatten sie

gewisse Rückschlüsse auf die Leitungs-Verteilung. Ein Minimalwert des elektrolytischen Leitungs-Anteils läßt sich im Falle eines metallischen Kurzschlusses doch immer noch aus der aus der Anoden-Kombination abtransportierten Kupfermenge berechnen. Der Angriff der Silber-Anode ergibt nur eine obere Grenze für die stattgehabte Ionen-Leitung im System. Unter diesen Gesichtspunkten sind die Ergebnisse der folgenden Versuche zu bewerten.

Versuch 2.

a) Versuchs- Bedingungen	Substanz erstarrt; Handpresse fest; Temperatur $\frac{3}{4}$ Stdn.; Temp. 230°; Stromstärke 12 mA; Dauer $\frac{2}{4}$ Stdn.		
Gewicht:	vor dem Versuch g	nach dem Versuch g	Differenz g
Ag-Anode	1.3839	1.3601	—0.0238
AgBr I	2.9315	5.5779	+0.0118
CuBr I	2.6346		
CuBr II	2.9163	2.9165	+0.0002
CuBr III	3.1080	3.1099	+0.0019
CuBr IV	3.9039	3.9061	+0.0022
CuBr V	5.1422	5.1484	+0.0062
Pt-Kathode	0.2483	0.2485	+0.0002
Coulometer-Ag	0.0243	Elektrolytischer Leitungs-Anteil (aus d. Anoden-Angriff ber.) 97.9 % (aus d. Kupfer-Transport ber.) 83.9 %	
Cu-Äquivalent	0.0143		

Versuch 3.

Versuchs- Bedingungen:	Substanz erstarrt; Handpresse fest; Temperatur $\frac{1}{2}$ Stde.; Temp. 260°; Stromstärke 12 mA; Dauer $\frac{2}{4}$ Stdn.		
Gewicht:	vor dem Versuch g	nach dem Versuch g	Differenz g
Ag-Anode	1.3757	6.4978*)	—0.0142
AgBr I	3.2714		
CuBr I	1.8649	4.9420	+0.0009
CuBr II	2.0110		
CuBr III	2.9301	3.2068	+0.0015
CuBr IV	3.2053		
CuBr V	3.3900	3.3964	+0.0064
CuBr VI	4.3616	4.3662	+0.0046
Pt-Kathode	0.2483	0.2486	+0.0003
Coulometer-Ag	0.0259	Elektrolytischer Leitungs-Anteil (aus d. Anoden-Angriff ber.) 100.8 % (aus d. Kupfer-Transport ber.) 92.8 %	
Cu-Äquivalent	0.0153		
*) Anode nach KCN-Behandlung 1.3496 g Differenz: —0.0261 g			

Das Bild einer außerordentlich bevorzugten Ionen-Leitung zeigen die Versuche bei 230° und 260° (Vers. 2 u. 3); jedoch gibt der in den Resultaten hervortretende Gang nicht genau den Einfluß der Temperatur-Erhöhung

wieder, da diese beiden Werte infolge des offenbaren Kurzschlusses nur die untere Grenze der elektrolytischen Leitung angeben. Wenn diese Werte aber mit 83,9% und 92,8% über dem kurzschluß-freien Wert 77,8% des Versuchs 1 bei 200° liegen, so beweist dies Ergebnis experimentell für die Entladung der Silber-Ionen am Kupfer(I)-bromid die Abhängigkeit von der temperatur-bedingten Beweglichkeit der Kupfer-Ionen. Nach unserer, oben entwickelten Arbeits-Hypothese wäre dies Versuchs-Ergebnis so zu deuten, daß, wenn z. B. bei tieferer Temperatur die Kupfer-Ionen fester sitzen, eine Entladung eher möglich ist, da die Kupfer-Ionen nicht so leicht einen Platzwechsel vornehmen können.

Da das Silberbromid bei Temperaturen unter 200° schlecht leitet, ersetzen wir bisweilen den Silbersalz-Zylinder allein durch die Silber-Anode. Die notwendige Schicht von Silbersalz wurde dann meist durch geringen elektrolytischen oder vielleicht auch chemischen Angriff gebildet. Jedoch hatten wir auch Fälle, in denen diese nachträgliche Salzbildung ausblieb; es wurden dann Elektronen ohne weiteres an die Silber-Anode abgegeben. Die unter normalen Bedingungen bei Verwendung einer Kupfer-Anode vorhandene reine Elektronen-Leitung des Systems blieb dann also erhalten.

Schließlich sei noch erwähnt, daß selbst bei Temperaturen unter 200° in der Kombination Ag/AgBr/CuBr ein hoher Prozentsatz elektrolytischer Leitung auftrat. So fanden wir z. B. bei 170° 38,6 und 36,3% elektrolytische Leitung, obwohl die Versuche nicht ganz kurzschluß-frei waren.

b) Blei-Ionen: Nicht wesentlich anders lagen die Verhältnisse bei Verwendung eines Bleisalzes als Elektrolyt, mit dem das Kupfer(I)-bromid an der Anoden-Seite kombiniert wurde. Die Schwierigkeiten, die sich der Gewinnung einwandfreier Resultate in den Weg stellten, waren kaum geringer als bei Verwendung der Silbersalze, und es gelang wieder nur sehr vereinzelt, zwei entsprechende Versuche bei verschiedener Temperatur kurzschluß-frei zu erhalten, um die Temperatur-Abhängigkeit dieser Vorgänge einwandfrei nachzuweisen (Tab. IV, Vers. 1 u. 2). Der rein elektrolytisch leitende Zylinder an der Anode bestand aus Bleibromid, dessen Brom-Ionen unter dem Einfluß der anliegenden Spannung nach der Anode hin wandern, da Bleibromid ein rein anionischer Leiter ist¹¹⁾. Die Blei-Ionen können dann entweder durch die Leitungs-Elektronen der Kupfer-Ionen entladen werden, oder es kann bei schwierigem Verlauf dieses Vorganges elektrolytische Leitung im Kupfer(I)-bromid auftreten. Bei analogem Verhalten wie die Kombination mit Silbersalzen müßte infolge des langsamen Verlaufs der Entladung der Kationen dieser Vorgang, wenn überhaupt, nur bei sehr erheblicher Festigkeit der an sich ja beweglichen Kupfer-Ionen eintreten und im übrigen der elektrolytische Effekt begünstigt sein.

Eine Betrachtung der beiden Versuche bei 140° und 200° bestätigt diese Erwägung. Das Anoden-Gewicht beider Systeme hat fast genau um das Brom-Äquivalent des Gesamtstroms zugenommen. Das am Kupfer(I)-bromid entladene Blei hat also, wie es für aus dem Schmelzfluß erstarrte Bleihaloide bekannt ist, keinerlei Dendriten zur Anode hin gebildet. In den verklebten Zylindern PbBr₂ I und CuBr I des Versuchs 1, wo 100—61,8 = 38,2% Blei-Ionen entladen wurden, war das kompakt abgeschiedene Metall makroskopisch deutlich zu erkennen. Die Kurzschluß-Freiheit des Kupfersalzes ist durch

¹¹⁾ C. Tubandt und S. Eggert, Ztschr. anorgan. Chem. **110**, 196 [1920].

Tabelle IV.

Versuch 1.

Versuchs- Bedingungen:	Substanz erstarrt; Handpresse fest; Temperatur 1 Stde. bei 200°; Temp. 140°; Stromstärke 2,5—12 mA; Dauer $\frac{1}{4}$ Stdn.		
Gewicht:	vor dem Versuch	nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Pb-Anode	2.0158	2.0355	+ 0.0197
PbBr ₂ I	2.1895	4.4212	— 0.0294
CuBr I	2.2611		
CuBr II	3.0182	3.0182	± 0.0000
CuBr III	3.2120	3.2128	+ 0.0008
CuBr IV	3.5750	3.5815	+ 0.0065
CuBr V	4.2606	4.2628	+ 0.0022
Pt-Kathode	0.2483	0.2484	+ 0.0001
Coulometer-Ag	0.0267	Elektrolytischer Leitungs-Anteil	
Cu-Äquivalent	0.0157	(aus der Anoden-Zunahme ber.) 99.5 %	
Br-Äquivalent	0.0198	(aus d. Kupfer-Transport ber.) 61.8 %	

Versuch 2.

Versuchs- Bedingungen:	Substanz erstarrt; Handpresse fest; Temperatur 200°; Temperatur 1 Stde.; Stromstärke 4—12 mA; Dauer $\frac{3}{4}$ Stdn.		
Gewicht:	vor dem Versuch	nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Pb-Anode	1.9677	1.9839	+ 0.0162
PbBr ₂ I	4.0169	6.5829	— 0.0295
CuBr I	2.5955		
CuBr II	2.6517	2.6517	± 0.0000
CuBr III	2.6666	2.6681	+ 0.0015
CuBr IV	3.6225	3.6246	+ 0.0021
CuBr V	3.6420	3.6482	+ 0.0062
CuBr VI	3.7195	3.7222	+ 0.0027
Pt-Kathode	0.2483	0.2486	+ 0.0003
Coulometer-Ag	0.0222	Elektrolytischer Leitungs-Anteil	
Cu-Äquivalent	0.0131	(aus der Anoden-Zunahme ber.) 98.8 %	
Br-Äquivalent	0.0164	(aus d. Kupfer-Transport ber.) 101.5 %	

den unveränderten Mittelzylinder CuBr II bewiesen. Da in dem System des Versuchs 2 bei der um 60° erhöhten Versuchs-Temperatur keine Elektronen mehr an das Bleisalz abgegeben wurden, ist damit auch für die Entladung von Blei-Ionen am Kupfer(I)-bromid die Erschwerung mit der infolge Temperatur-Steigerung vergrößerten Beweglichkeit der Kupfer-Ionen und damit die Analogie zu dem Verhalten der Silber-Ionen experimentell erwiesen.

7. Dauer der Elektrolyse.

Zu den Faktoren, die bestimmend auf das Verteilungs-Verhältnis der Elektrizitätsleitung in gemischten Leitern einwirken, kann, wie Beobachtungen am Kupfer (I)-chlorid bereits vermuten ließen, auch die Dauer der Elektro-

lyse, also die Zeit, während der durch ein System der Strom fließt, gehören. Wenn man nämlich ein gemischt leitendes System unter analogen Bedingungen ein zweites Mal elektrolysiert, ist unter Umständen ein höherer Prozentsatz ionischer Leitung festzustellen als bei der ersten Elektrolyse. Diese Beobachtung kann man folgendermaßen deuten: Elektrolysieren wir ein System, so wird der Strom auf Grund des Ionen-Platzwechsels mit der Zeit eine Rekrystallisation im Sinne einer Ausbildung größerer Krystallite verursachen. Infolgedessen werden größere Lücken zwischen den einzelnen Krystalliten entstehen, deren Grenzflächen-Wirkung den Anteil der Ionen an der Gesamtleitung erhöht. Eine ähnliche Lückenbildung findet übrigens auch bei der Rekrystallisation der reinen Metalle statt¹²⁾. Aus dieser Vorstellung folgt, daß der die Ionen-Leitung begünstigende Einfluß der Elektrolysen-Dauer nicht merklich in Erscheinung treten kann, wenn die Rekrystallisation sehr schnell oder sehr langsam eintritt infolge erhöhter oder sehr tiefer Temperatur.

Tabelle V.

Vers.- Nr.	Sbst.	Versuchs-Bedingungen					Elektrolyt. Leitungs- anteil (%)
		Hand- presse	Tempe- rung Std.n.	Temp. (^o)	Strom- stärke mA	Vers.- Dauer Std.n.	
1	erstarrt	fest	1	200	1.2	$\frac{9}{4}$	0.3
2	1	200	1.2	$\frac{17}{4}$	1.8
3	$\frac{3}{4}$	230	1.2	$\frac{2}{4}$	a) 4.8 b) 4.2
4	$\frac{3}{4}$	230	1.2	$\frac{5}{4}$	a) 8.2 b) 8.1
5	$\frac{3}{4}$	230	6	$\frac{5}{4}$	a) 7.8 b) 7.9

Eine Gegenüberstellung der Versuche 1 und 2, Tabelle V, zeigt diesen Einfluß der verlängerten Elektrolysen-Dauer, indem deren Erhöhung von $\frac{9}{4}$ auf $\frac{17}{4}$ Std.n. unter sonst gleichen Bedingungen die elektrolytische Leitung von einem nur qualitativ zu bestimmenden Anteil auf 1.8% bei 200^o anwachsen ließ. Eine wesentlich besser geeignete Versuchs-Temperatur ist 230^o, bei der unsere Systeme bei $\frac{2}{4}$ Std.n. Stromdurchgang, wie Versuch 3a und b zeigen, 4.8% bzw. 4.2% des Stroms elektrolytisch leiteten. Erhöhten wir lediglich die Dauer des Stromflusses von $\frac{2}{4}$ auf $\frac{5}{4}$ Std.n., so erhielten wir eine elektrolytische Leitung von 8.2% bzw. 8.1%, wie es aus Versuch 4a und b ersichtlich ist. Um aber Gewißheit zu haben, daß nicht etwa nur die mit der Elektrolysen-Dauer gewachsene Strommenge den Leitungs-Anteil der Ionen begünstigt habe, verminderten wir in einem Kontrollversuch — Vers. 5a und b — die Stromstärke, so daß wir, wie das Coulometer auswies, in der gleichen Zeit von $\frac{5}{4}$ Std.n. nur etwa die Hälfte Strom verbraucht hatten. Der elektrolytische Leitungs-Anteil wurde aber hierdurch nur unbedeutend herabgesetzt. Das Anwachsen der Ionen-Leitung auf rund den doppelten Betrag blieb also erhalten, und die Unabhängigkeit der Erhöhung von der Strommenge ist somit erwiesen.

¹²⁾ vergl. G. Tammann, Lehrb. d. Metallogr., 3. Aufl., S. 148 [1923].

Daß, wie schon erwähnt, diese Wirkung bei wesentlich höherer bzw. tieferer Temperatur nicht mehr in Erscheinung tritt, war häufig an unseren Versuchen zu konstatieren¹³⁾.

8. Schlußbetrachtung.

Vergleichen wir zum Schluß noch einmal das hier am Kupfer (I)-bromid festgestellte Verhalten mit dem, was vom Chlorid bekannt ist. Im Vergleich mit der II. Mitteilung, die fast ausschließlich der Untersuchung des Chlorids gewidmet war, ergibt sich eine fast vollkommene Analogie des Verhaltens von Kupfer (I)-chlorid und -bromid. Auch jenes ist ein echter gemischter, und zwar kationischer Leiter wie das Bromid. Zwar wurde ein kontinuierlicher Übergang der beiden Leitungs-Arten ineinander in Abhängigkeit von der Temperatur unter Berücksichtigung sämtlicher Kautelen erstmalig von uns allein am Kupfer (I)-bromid festgestellt, aber die am Chlorid beobachtete Wirkung der Temperatur-Steigerung auf das Stromverteilungs-Verhältnis läßt doch eine ähnliche Kurve wie die des Bromids erwarten.

Eine grundsätzliche Verschiedenheit, auf die beim Kupfer (I)-chlorid schon hingewiesen ist, besteht lediglich in der Wirkung, die die Entladung von Blei-Ionen hervorruft. Während das Bromid Blei-Ionen ebenso schwer wie Silber-Ionen entläßt, konnte am Kupfer (I)-chlorid beobachtet werden, daß die Elektronen-Abgabe an Blei-Ionen sehr leicht erfolgte. Man muß wohl annehmen, daß hierfür die verschiedene Gitter-Konstitution der Salze verantwortlich ist und durch das erheblich größere Volumen des Brom-Ions die Entfernung der elektronen-austauschenden Kationen vergrößert und eine Übergabe erschwert wird.

Es sei nochmals hervorgehoben, daß mittels der aufgefundenen Faktoren der Beeinflussung des Leitungs-Verhältnisses eine außerordentliche Steigerung der elektrolytischen Leitung möglich ist. Vielleicht weisen diese Faktoren den Weg, an bisher als Halbleiter angesprochenen Salzen gemischte Leitung zu entdecken, indem es gelingt, deren elektronen-beförderndes Ion zur Wanderung zu bringen. Dahingehende Untersuchungen sind bereits in Angriff genommen. Daß überhaupt auch bei den Halbleitern, also den rein metallisch leitenden Salzen der Elektronen-Transport wie bei den gemischten Leitern allein von der beweglicheren Ionen-Art besorgt wird, hat große Wahrscheinlichkeit für sich nach den Ergebnissen unserer in der II. Mitteilung schon angedeuteten Untersuchungen über die Krystall-Detektoren, die mit der Idee der funktionalen Differenzierung der Ionen im Gitter in vor-

¹³⁾ Nachdem an einer großen Anzahl von Versuchen alle Faktoren aufgezeigt sind, die eine Beeinflussung des Stromverteilungs-Verhältnisses gemischter Leiter bedingen, soll auf eine jüngst von C. Tubandt und H. Reinhold (Ztschr. anorgan. Chem. **160**, 222 [1927]) veröffentlichte Arbeit kurz hingewiesen werden. Nach ihr soll im β -Silber-sulfid der Anteil der Elektronen-Leitung am Gesamtstrom mit steigender Temperatur zunehmen. Ferner soll wachsende Stromstärke gleichfalls die Elektronen-Leitung begünstigen. Die Verhältnisse würden daher ganz anders liegen als bei dem hier von uns untersuchten Kupfer (I)-bromid und dem früher beschriebenen Kupfer (I)-chlorid. Da jedoch die Autoren nicht unter Berücksichtigung sämtlicher, oben angegebener Kautelen gearbeitet haben, erscheint es immerhin möglich, daß ihr Versuchs-Ergebnis dadurch beeinträchtigt wurde.

züglicher Übereinstimmung stehen und über die demnächst ausführlich berichtet werden wird¹⁴⁾.

Zusammenfassung.

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

1. Der Leitungs-Charakter des Kupfer(I)-bromids wurde bestimmt: a) Dies Salz ist ein echter gemischter Leiter; b) sowohl die ionische, wie auch die elektronische Leitung besorgt allein das Kupfer-Ion.
2. Ein vollständiger, kontinuierlicher Übergang von reiner Elektronen- zu reiner Ionen-Leitung in Abhängigkeit von der Temperatur-Steigerung findet statt zwischen etwa 200° und 330°.
3. Eine Erhöhung des elektrolytischen Leitungs-Anteils ist möglich: a) durch den Einfluß der Grenzflächen; b) durch Verlängerung der Elektrolysen-Dauer.
4. Weiter ist eine außergewöhnliche Erhöhung möglich durch die Entladung von Silber- und Blei-Ionen am Kupfer(I)-bromid.
5. Unsere Beobachtungen stehen sämtlich in guter Übereinstimmung mit der Hypothese der funktionalen Differenzierung der Ionen im Gitter.

62. Erich Rosenhauer und Hermann Unger: Über die Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. Januar 1928.)

Der Mechanismus der sog. Umlagerung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol, die sich bekanntlich besonders glatt beim gelinden Erwärmen von Diazoaminobenzol mit einer Lösung von wenig Anilin-Salz in Anilin vollzieht, ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt.

Kekulé²⁾ nahm an, daß das salzsaure Anilin unter Kern-Kondensation auf Diazoaminobenzol einwirkt, wobei sich wieder Anilin-Chlorhydrat اسپaltet und Amino-azobenzol entsteht. Demgegenüber erklärten Friswell und Green³⁾ den Vorgang als eine Spaltung des Diazoaminokörpers durch die Salzsäure des Anilin-Salzes in Diazoniumchlorid und Anilin mit darauffolgender Kern-Kupplung der beiden Spaltstücke zu Amino-azobenzol; sie konnten zeigen, daß die Umsetzung auch ohne Gegenwart von Anilin-Salzen bzw. Anilin möglich ist; die Einwirkung von verdünnter Salzsäure bzw. von Zinkchlorid oder Calciumchlorid in alkoholischer Lösung führt ebenso in befriedigender Ausbeute zum Amino-azobenzol. Andere⁴⁾ wieder betrachteten die Umwandlung als Spezialfall einer ganzen Reihe von intramolekularen Umlagerungen, bei denen Substituenten der Aminogruppe in die *p*- bzw. *o*-Stellung des Kerns wandern. Auch Heinrich Goldschmidt⁵⁾ hat in größeren Arbeiten die Reaktion als eine Art

¹⁴⁾ vergl. auch Fritz Leopold, Dissertat., Hamburg 1927.

¹⁾ vergl. Ztschr. angew. Chem. **20**, 575 [1927].

²⁾ Ztschr. Chem. **1866**, 689.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **57**, 917 [1885].

⁴⁾ vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chem., 2. Bd., I, 341.

⁵⁾ B. **25**, 1347 [1892].