

Über das Wesen metallischer und elektrolytischer Leitung

von

Dr. Rudolf v. Hasslinger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

Bis vor kurzer Zeit war man bestrebt, eine strenge Klassifikation in Metalle und Nichtmetalle durchzuführen. Bei dieser Klassifikation handelt es sich zunächst nur um Elemente, jedoch kann man mit einer gewissen Berechtigung auch von Verbindungen mit metallischen und nichtmetallischen Eigenschaften reden. Denn wenn auch den meisten Verbindungen nichtmetallische Eigenschaften zukommen, so gibt es doch auch zahlreiche mit ausgesprochen metallischen Eigenschaften; so sei hier nur an Silbersulfid, Eisenoxyduloxyd etc. erinnert. Freilich sind die metallischen Eigenschaften, die man an Verbindungen konstatieren kann, mehr physikalischer Natur. So ist es insbesondere das Aussehen, also eine optische Eigenschaft, welche in vielen Fällen bereits eine Unterscheidung zwischen Metallen und Nichtmetallen ermöglicht. Weiter bildet das Verhalten der Körper dem elektrischen Strome gegenüber ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal dieser beiden Körperklassen. Speziell diese beiden Kriterien sind es, die nicht nur auf Elemente Anwendung finden können, sondern die auch eine Unterscheidung von Verbindungen in solche mit mehr metallischen und in solche mit mehr nichtmetallischen Eigenschaften ermöglichen.

Bekanntlich unterscheidet man zwischen metallischen oder Leitern erster Klasse und elektrolytischen oder Leitern zweiter Klasse. Als wichtigster Unterschied zwischen diesen beiden Arten der Elektrizitätsleitung gilt, daß in den Leitern erster

Klasse bei Stromdurchgang kein nachweisbarer Transport von Materie stattfindet, hingegen in Leitern zweiter Klasse ein Transport von Elektrizität immer auch mit einem Transporte von Masse verbunden sein muß. Dieser Transport von Materie findet in der Weise statt, daß an jeder Elektrode ein anderer Körper ausgeschieden wird. Die Mengen der an den Elektroden ausgeschiedenen Körper hängen bekanntlich in allen bisher beobachteten Fällen nur von zwei Konstanten ab, nämlich von der Elektrizitätsmenge und von dem elektrochemischen Äquivalente des betreffenden Körpers. Eine Ausnahme dieses Gesetzes wurde bisher experimentell noch nicht sichergestellt, obwohl nach einer solchen schon vielfach gesucht worden ist. Alle scheinbaren Abweichungen ließen sich auf andere Ursachen zurückführen. Auf diese sowie auf einige andere damit im unmittelbaren Zusammenhange stehende Eigentümlichkeiten der elektrolytischen Leitung haben wir später noch zurückzukommen.

Versucht man aber auf Grund der bekannten Unterscheidungsmerkmale eine strenge Einteilung der Stoffe in Metalle und Nichtmetalle zu treffen, so wird man bald auf Schwierigkeiten stoßen, indem die Eigenschaften einiger Körper deren Einreihung als Metall, beziehungsweise Nichtmetall zweifelhaft erscheinen lassen. Es sei in dieser Richtung, um ein Beispiel zu geben, nur an Antimon, Arsen und Tellur erinnert. Die genannten Elemente geben flüchtige Wasserstoffverbindungen, trotzdem sie, wenigstens in einer Modifikation, zweifellos metallisches Aussehen besitzen und verhältnismäßig gute Leiter erster Klasse des elektrischen Stromes sind. Andererseits ist doch das Natrium, ein Element, dessen metallische Natur zweifellos feststeht, in flüssigem Ammoniak löslich, ohne dabei eine Veränderung zu erfahren.¹

Während weiters bei allen Metallen die Leitfähigkeit mit der Temperatur abnimmt, zeigen die Nichtmetalle, sofern dieselben überhaupt leiten, in denselben Temperaturintervallen im allgemeinen eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur. Aber auch hier wäre eine besonders auffallende Ausnahme,

¹ Ruff und Geisel, Berl. Ber., 39, 821 (1906).

nämlich die Kohle, zu erwähnen. Während bei derselben alle Anzeichen eine zweifellos metallische Leitung ergeben, ist der Temperaturkoeffizient der Kohle ein negativer. Bei dieser Unsicherheit, zu welcher Klasse einzelne Körper zu zählen sind, liegt die Frage nahe, ob denn der metallische Zustand etwas den Körpern, welche ihn besitzen, Inhärentes, etwas Unabänderliches sei oder ob Fälle bekannt sind, daß ein Nichtmetall in ein Metall übergeht oder umgekehrt. Besonders interessante Betrachtungen in dieser Richtung wurden von Martin¹ veröffentlicht. Folgt man diesen und erwägt man die Frage von einem allgemeinen Standpunkte aus, so kann man zunächst an dem periodischen System der Elemente bemerken, daß in den einzelnen Gruppen zweifellos mit dem Wachstum des Atomgewichtes auch ein Zuwachs der metallischen Eigenschaften der Elemente verbunden erscheint. Es erweckt dies geradezu den Anschein, als ob es sich um einen mit dem Anwachsen des Atomgewichtes erfolgenden stufenweisen Übergang von Nichtmetallen zu Metallen handeln würde. Diese Beziehungen erscheinen besonders ausgeprägt in den Gruppen: C, Si, Ge, Sn, Pb, dann N, P, As, Sb, dann O, S, Se, Te; aber auch in den übrigen Gruppen gilt dasselbe.

Nun ist es aber eine bekannte Tatsache, daß in ähnlicher Weise, wie sich die Eigenschaften von im periodischen System benachbarten Elementen mit steigendem Atomgewicht ändern, auch die Eigenschaften bei ein und demselben Element durch Temperaturerhöhung beeinflußt werden. So wird beispielsweise die Farbe der Elemente O, S, Se, Te mit steigendem Atomgewicht dunkler und nähern sich die beiden letzteren wenigstens unter gewissen Umständen bereits sehr den Metallen. Greift man eines dieser Elemente heraus, z. B. den Schwefel, und untersucht sein Verhalten bei Temperaturerhöhung, so findet man, daß, während der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur hellgelb ist, beim Erhitzen seine Farbe immer dunkler wird, um beim Siedepunkt bereits nahezu schwarz zu erscheinen. Ähnliche Beispiele ließen sich noch mehrere anführen; so etwa noch das Verhalten des Kohlenstoffes. Diejenige Modifikation

¹ Chem. News, 86, 295 (1902); 87, 162 (1903).

des Kohlenstoffes, welche zweifellos die meisten metallischen Eigenschaften aufweist, nämlich der Graphit, bildet sich aus den anderen Modifikationen durch genügend hohes Erhitzen; ein Verfahren, welches ja auch technische Anwendung gefunden hat (Achesongraphit). In gleicher Weise wie diese Eigenschaften ändert sich auch die Wertigkeit der einzelnen Elemente sowohl im periodischen System mit steigendem Atomgewicht wie bei den einzelnen Elementen mit steigender Temperatur. Um aus den vielen Beispielen, die sich für dieses Verhalten geben ließen, nur eines herauszugreifen, sei an das Eisen erinnert. Während bei gewöhnlicher Temperatur Eisen in seiner dreiwertigen Form die beständigsten Verbindungen bildet und aus der zweiwertigen Form leicht in die dreiwertige übergeht, z. B. Oxydulverbindungen in Oxydverbindungen, so geht umgekehrt bei hohen Temperaturen z. B. das Oxyd des dreiwertigen Eisens leicht in das Oxydul über. Übrigens bedarf es für dieses Verhalten gar nicht erst der Anführung von Beispielen, da ja die Beständigkeit einer Verbindung, beziehungsweise die Möglichkeit zu deren Entstehung für bestimmte Temperaturen sich aus der für die meisten Fälle bekannten Bildungswärme der betreffenden Verbindungen ergibt.

Ist es aber einerseits richtig, daß ein Zuwachs des Atomgewichtes in einer Reihe des periodischen Systems einen Zuwachs der metallischen Eigenschaften der betreffenden, in dieser Reihe aufeinanderfolgenden Elemente bedingt und daß andernteils bei demselben Element die metallischen Eigenschaften mit der Temperatur zunehmen, so ist es, wie schon von Martin ausgesprochen wurde, möglich anzunehmen, daß alle Elemente einer Reihe des periodischen Systems dadurch auf einen gleichen Grad metallischer Eigenschaften gebracht werden können, daß man ihre Temperaturen entsprechend verschieden wählt. Natürlich ist dabei keine Rücksicht darauf genommen, ob diese Elemente unter den gegebenen äußeren Verhältnissen überhaupt noch als feste Körper existieren können. Ist es aber zutreffend, daß man die metallischen Eigenschaften eines Elementes durch Temperatursteigerung in der angegebenen Weise erhöhen kann, dann ist ein Metall nichts anderes als ein Element, dessen Temperatur zu hoch ist, um

die Eigenschaften eines Nichtmetalles zu besitzen, und umgekehrt ein Nichtmetall eine Substanz, deren Temperatur zu niedrig ist, um metallische Eigenschaften zu haben. Nach dieser Auffassung, welche, wie erwähnt, bereits von Martin ausgesprochen wurde, wären also der metallische und der nichtmetallische Zustand nichts weiter als Zustandsänderungen, die die Elemente durchlaufen, wenn die Temperatur vom absoluten Nullpunkt an steigt. Für die Richtigkeit dieser Vermutung spricht besonders die vorhin erwähnte Beständigkeit der metallischen Modifikation bei hohen Temperaturen derjenigen Elemente, bei welchen solche Modifikationen überhaupt vorkommen. Natürlich kann die eben ausgesprochene Ansicht nichts anderes als eine bloße Hypothese sein.

Nichtsdestoweniger glaube ich behaupten zu können, daß dieselbe mit keiner bekannten Tatsache in Widerspruch steht. Einige der Folgerungen, welche sich aus dieser Hypothese ergeben, mögen hier noch kurz Erwähnung finden. So müßten z. B. alle Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur Metalle sind, in der Nähe des absoluten Nullpunktes oder bei demselben zu Nichtmetallen und damit wahrscheinlich zu Nichtleitern des elektrischen Stromes werden. Bei Erwärmung vom absoluten Nullpunkt aus müßten dann ihre metallischen Eigenschaften und damit wohl auch ihre Leitfähigkeit zunehmen. Über das weitere Verhalten der Leitfähigkeit gibt diese Hypothese noch keinen Aufschluß. Später soll aber versucht werden, für die bei weiterer Temperaturzunahme bei den Metallen bekanntlich tatsächlich erfolgende Abnahme der Leitfähigkeit eine Erklärung zu geben. Was aber über das Verhalten der Metalle bei tiefen Temperaturen experimentell festgestellt ist, entspricht der vorher erwähnten Hypothese. So haben Callendar und Dewar,¹ ferner Lord Kelvin² gezeigt, daß die anfangs durch Temperaturerniedrigung zunehmende Leitfähigkeit der Metalle ein Maximum erreiche, von wo aus dieselbe bei weiterer Temperaturabnahme vermindert wird. Beim absoluten Nullpunkt wird die Leitfähigkeit somit wahrscheinlich den Wert Null annehmen.

¹ Philos. Mag., 1899, 217.

² Philos. Mag., 1902, Nach.

Ein besonders interessantes Beispiel für die Existenz eines solchen Maximums der Leitfähigkeit bietet der Kohlenstoff. Wie erwähnt, nimmt die Leitfähigkeit der Kohle, obzwar ihrer Art nach zweifellos metallisch, mit steigender Temperatur zu und bildet so eine Ausnahme gegenüber den Metallen. Dieses Verhalten wurde aber bisher nur innerhalb verhältnismäßig enger Temperaturgrenzen untersucht. Nach der vorhin erwähnten Hypothese wäre jedoch anzunehmen, daß die Kohle ein Körper ist, welcher zwar metallische Leitfähigkeit besitzt, bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht wie die anderen Metalle das Leitfähigkeitsmaximum bereits überschritten hat, sondern daß das Leitfähigkeitsmaximum dieses Körpers sich bei einer Temperatur befindet, welche über den Temperaturen, bei denen bisher das Verhalten der Leitfähigkeit der Kohle geprüft wurde, liegt.

Dies ist um so eher wahrscheinlich, als ja die Kohle das erste Glied einer Reihe des periodischen Systems ist, in welcher die nächstfolgenden Glieder schon deutlich ausgeprägte metallische Eigenschaften bei gewöhnlicher Temperatur zeigen, und man nach den früheren Auseinandersetzungen somit zu der Annahme berechtigt ist, daß Kohle erst bei hohen Temperaturen sich ganz wie ein Metall verhalten werde. Um über das Verhalten der Kohle in dieser Richtung Aufschluß zu erhalten, habe ich den Widerstand eines Kohlefadens bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Versuchsanordnung war folgende: In einem Stromkreise war ein Ampèremeter und eine Kohlefadenglühlampe hintereinander geschaltet. Die Erwärmung des Kohlefadens erfolgte durch den gleichzeitig zur Messung verwendeten Strom. Bei wechselnder Stromstärke und somit also auch bei verschiedener Temperatur des Kohlefadens wurde die an den Enden des Kohlefadens herrschende Spannung gemessen und so aus Stromstärke und Spannung der Widerstand des Fadens berechnet. Die aus den so gewonnenen Werten für Stromstärke und Spannung erhaltenen Widerstandsgrößen sind in der folgenden Tabelle enthalten und zeigen, daß bei der Kohle tatsächlich, wie nach der eben entwickelten Hypothese vorauszusetzen war, ein Maximum der Leitfähigkeit existiert. Die hier angegebenen Werte sind sowohl bei steigender

wie bei fallender Temperatur beobachtet worden; eine bleibende Änderung des Widerstandes des Kohlefadens, etwa durch Zerstäubung, erscheint somit ausgeschlossen.

Widerstand eines Kohlefadens in Ohm.

Temperatur	Ohm
Dunkel rotglühend.....	188
Rotglühend.....	154
Hell rotglühend	141
Gelbglühend.....	133
Fast weißglühend	129
Weißglühend	129
Sehr hell weißglühend.....	149

Es wurde bereits früher erwähnt, daß man gegenwärtig gewohnt ist, einen scharfen Unterschied zwischen metallischen und elektrolytischen Leitern zu machen. Man nimmt an, daß alle diejenigen Substanzen, welche den Strom leiten, ohne daß mit dem Strome ein Transport von Materie verbunden wäre, metallisch leiten, wohingegen als elektrolytische Leiter solche Körper bezeichnet werden, bei denen mit dem Stromdurchgang auch ein Transport von Materie stattfindet.

Die Unterscheidung zwischen metallischen und elektrolytischen Leitern ist nun aber keinesfalls so einfach, wie es nach dem Vorhergehenden scheinen könnte. Es ist nämlich das Auftreten von Zersetzungsprodukten keinesfalls immer leicht experimentell konstatierbar, da bisweilen die eventuell entstehenden Zersetzungsprodukte so schnell wieder verschwinden, daß an ein Fassen derselben gar nicht zu denken ist. Ein Beispiel für einen solchen Fall, wo der sogenannte Reststrom die eigentliche Elektrolyse fast vollständig verdeckt, bieten die in den Nernst-Lampen als Glühkörper verwendeten Stäbchen aus Erdalkalioxyden. Obzwar dieselben, wie von Nernst¹ und Bose² nachgewiesen, zweifellos elektrolytisch leiten, können Nernst-Lampen viele Hunderte von Stunden mit

¹ Zeitschr. für Elektrochem., 6, 41 (1899).

² Drude's Ann. der Phys., 9, 164 (1902).

Gleichstrom brennen, ohne daß eine sichtbare Elektrolyse des Stäbchens in Erscheinung treten würde. Das an der Kathode ausgeschiedene Metall verbrennt bekanntlich sofort mit dem in der Umgebung befindlichen Sauerstoff wieder zu Metalloxyd, während an der Anode die entsprechende Menge Sauerstoff frei wird. Der ganze Effekt des Stromdurchganges durch diesen Elektrolyten ist somit, wenigstens bei der zur Anwendung kommenden hohen Temperatur, nichts anderes als ein Transport von Sauerstoff von der Anode zur Kathode. Zu dem Auftreten dieses Reststromes in solchem Ausmaße, daß die eigentliche Elektrolyse durch denselben vollständig verdeckt wird, ist, wie Bose gezeigt hat, selbst ein ganz minimaler Sauerstoffdruck hinreichend. Versucht man es aber, chemisch nicht mehr nachweisbare Mengen von Zersetzungsprodukten dadurch nachweisen zu wollen, daß man eine nach Stromdurchgang etwa auftretende Polarisation sucht, so stellen sich diesem Unternehmen mitunter auch bedeutende Schwierigkeiten entgegen. Diese sind dadurch bedingt, daß bei Stromdurchgang immer Peltiereffekte und damit Temperaturdifferenzen auftreten, die sich bei festen Körpern genügend lange erhalten können, um einen Polarisationsstrom vorzutäuschen, wo eine wirkliche Polarisation gar nicht vorhanden ist. Will man hingegen mit dem Aufsuchen einer Polarisation so lange warten, bis eventuell aufgetretene Temperaturdifferenzen verschwunden sind, so wird man meistens, selbst wenn eine Polarisation vorhanden war, dieselbe auch nicht mehr konstatieren können. Von verschiedener Seite wurde der Versuch gemacht, metallische und elektrolytische Leiter durch ihren Temperaturkoeffizienten zu unterscheiden. Wie schon früher erwähnt, haben fast alle Metalle einen negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, bei Elektrolyten hingegen nimmt im allgemeinen die Leitfähigkeit mit der Temperatur zu. Daß aber der Temperaturkoeffizient keine streng gültige Unterscheidung zwischen metallischer und elektrolytischer Leitfähigkeit ermöglichen kann, läßt sich leicht erweisen. Es wurde ja schon früher auf das Verhalten der Kohle, deren metallische Leitfähigkeit nicht zu bezweifeln ist, hingewiesen, welche bei gewöhnlichen Temperaturen einen mit der Temperatur abnehmenden Widerstand

aufweist. Daß hingegen bei Elektrolyten keinesfalls immer mit Temperaturzunahme eine Zunahme der Leitfähigkeit verbunden ist, ist ebenfalls erwiesen. Es wäre in dieser Richtung zunächst auf die Arbeit von Arrhenius¹ »Über die Dissoziationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissoziationsgrad der Elektrolyte« zu verweisen. Ferner sei hier die die Resultate von Arrhenius bestätigende Arbeit von Noyes und Coolidge² erwähnt. Endlich möge noch eine Abhandlung von Horton³ angeführt werden, in welcher der Nachweis erbracht wird, daß die Leitfähigkeit einiger Oxyde nur bis zu einer bestimmten Temperatur eine Zunahme erfährt, dann aber mit steigender Temperatur abnimmt. Aus diesen Tatsachen geht unzweifelhaft hervor, daß man aus dem Temperaturkoeffizienten einen Schluß auf die Art der Leitfähigkeit zu ziehen keinesfalls berechtigt ist.

Eine Methode zur Unterscheidung von elektrolytischer und metallischer Leitfähigkeit, die dort, wo dieselbe überhaupt angewendet werden kann, immer durchaus verlässliche Resultate liefert, meines Wissens aber noch nicht gebraucht wurde, ist folgende:

Metalle zeigen bekanntlich solchen Medien gegenüber, in denen ihre Ionen existenzfähig sind (also Elektrolyten), eine Lösungstension. Diese äußert sich in dem Auftreten einer elektromotorischen Kraft zwischen Metall und der mit dem Metall in Berührung stehenden Substanz. Will man nun etwa bei einer Metallverbindung die Art ihrer Leitfähigkeit untersuchen, so braucht man dieselbe nur einerseits mit einer Elektrode aus demjenigen Metall, welches ihren einen Bestandteil bildet, andernteils mit einem unangreifbaren Metall als zweite Elektrode zu verbinden. Im Falle die untersuchte Substanz ein Elektrolyt ist, wird man eine elektromotorische Kraft zwischen den beiden Metallelektroden nachweisen können. Leitet aber die zu untersuchende Verbindung metallisch, so wird man, vorausgesetzt, daß die Temperatur aller verschiedenen Teile der ganzen Anordnung die gleiche ist, keine elektromotorischen

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 4, 96 (1889).

² Proc. Amer. Acad. of Arts and Scienc., 39, 160 (1903/1904).

³ L. c.

Kräfte zwischen den beiden Elektroden erhalten. Man kann somit aus dem Auftreten oder Fehlen einer elektromotorischen Kraft mit Sicherheit einen Schluß auf die Art der Leitfähigkeit des untersuchten Körpers ziehen. Ein weiteres Kriterium zur Unterscheidung der beiden Arten von Leitfähigkeit bilden nach Nernst¹ die optischen Eigenschaften. So steht im engsten Zusammenhange mit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle ihre Undurchsichtigkeit.

Man kennt bekanntlich keine nichtmetallischen Körper, die erst in so dünnen Schichten durchsichtig werden wie die Metalle. Im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie ist die optische Undurchsichtigkeit der Körper im metallischen Zustande darauf zurückzuführen, daß sich Metalle, im Gegensatz zu Elektrolyten, auch gegenüber so schnellen elektrischen Schwingungen, wie es die Lichtschwingungen sind, immer noch als gute Leiter verhalten. Freilich läßt sich dieser Unterschied nicht vollständig durchführen, da ja die Absorptionsfähigkeit vielfach im weitesten Maße von der Wellenlänge bedingt ist. Nach dieser Auffassung erscheint z. B. die Annahme, daß der elektrische Lichtbogen metallisch leite, schon durch die auswählende Lichtemission und Absorption desselben vollkommen ausgeschlossen. Ebenso wenig darf man bei der gut leitenden, bläulichen, durchsichtigen Lösung von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak metallische Leitung annehmen. Andernteils spricht schon die tiefschwarze Farbe, große Undurchsichtigkeit und der Metallglanz mancher Superoxyde und Sulfide für eine metallische Leitfähigkeit derselben.² Gerade die Art der Leitfähigkeit einiger solcher Metallverbindungen beansprucht ein besonderes Interesse, da man insbesondere bei diesen Körpern, welche teilweise metallische und teilweise nichtmetallische Eigenschaften besitzen, erwarten konnte, vielleicht Übergänge zwischen elektrolytischer und metallischer Leitfähigkeit zu finden. Durch die Auffindung solcher Übergänge konnte man aber wiederum hoffen, einen Aufschluß über das Wesen der metallischen Leitfähigkeit zu erhalten.

¹ Zeitschr. für Elektrochem., 6, 42 (1900).

² Lorenz, Elektrochem. geschm. Salze, 2, 173.

Zahlreiche Untersuchungen sind auch bereits von verschiedenen Autoren in dieser Richtung unternommen worden. So von Streintz, Guinchant und vielen anderen.

Alle diese Untersuchungen hatten aber bisher einen solchen Übergang zwischen metallischer und elektrolytischer Leitfähigkeit nicht erkennen lassen. Besondere Beachtung in dieser Richtung beanspruchen ferner diejenigen Körper, die Elemente sind und trotzdem elektrolytische Leitfähigkeit zeigen. Man ist nämlich gewöhnt anzunehmen, ein Element könne nur metallisch leiten, elektrolytische Leitfähigkeit hingegen nur bei solchen Körpern für möglich halten, welche Verbindungen sind.

Fast alle hier in Betracht kommenden Stoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper. Da dieselben trotzdem ein recht erhebliches Leitvermögen zeigen, hat man, wenn man eine Entscheidung darüber erhalten will, ob das Leitvermögen dieser Körper ein metallisches oder elektrolytisches ist, sich zunächst die Frage vorzulegen, ob denn ein fester Körper überhaupt elektrolytisch leiten kann. Diese Frage ist berechtigt, da es keinesfalls ohneweiters verständlich erscheint, daß feste Körper dissoziiert sein sollen, und vielleicht noch weniger, daß die Ionen in festen Körpern eine Beweglichkeit besitzen. Doch muß diese Frage in bejahendem Sinne beantwortet werden, da bei vielen festen Körpern eine elektrolytische Leitfähigkeit unzweifelhaft experimentell festgestellt worden ist. In dieser Richtung sei nur daran erinnert, daß schon Faraday im Jahre 1833 ein elektrolytisches Leitvermögen einiger fester Salze entdeckte. Im Jahre 1875 wurde von E. Wiedemann¹ das Leitvermögen von Bleichlorid, -bromid und -jodid eingehend untersucht und als elektrolytisch erkannt. Von den vielen anderen auf diesem Gebiet gemachten Untersuchungen seien hier noch erwähnt die Arbeiten von O. Lehmann² über das Verhalten des festen Jodsilbers. Bei diesen letzteren Untersuchungen wurde sogar elektrolytische Leitfähigkeit in einem so zweifellos festen Körper, wie es kristallisiertes Jodsilber ist, konstatiert. Endlich fanden Warburg und Tegetmeier,³ daß der Berg-

¹ Pogg. Ann. d. Phys. 154, 318 (1875).

² Wied. Ann., 24, 1 (1885).

³ Wied. Ann., 21, 622 (1884).

kristall (Quarz) lediglich in der Richtung der Hauptachse leite, daß also in diesem Falle das Leitvermögen in der Richtung der Kristallachsen orientiert ist. Von Interesse ist es, daß Lorenz¹ darauf aufmerksam macht, daß in den untersuchten festen Elektrolyten eine Wanderung nur der Kationen nachweisbar ist, wohingegen die Anionen festliegen. Diese Erscheinung wäre eine auffallende Analogie zu der Annahme, daß in Metallen nur die negativen Elektronen den Stromdurchgang vermitteln sollen.

Nachdem es also möglich ist, daß ein fester Körper sowohl elektrolytische wie metallische Leitfähigkeit aufweist, möge im folgenden auf die Frage, welche Art von Leitfähigkeit in den einzelnen Fällen vorliegt, näher eingegangen werden. Über dieses Thema sind bereits sehr zahlreiche Untersuchungen veröffentlicht worden und sei über diese Arbeiten sowie über die vom Verfasser erhaltenen Resultate nach Elementen geordnet referiert.

Jod.

Was dieses Element betrifft, so ist zunächst eine Angabe von I. Inglis² zu erwähnen, wonach geschmolzenes Jod den Strom leiten soll. Später wollte Beetz³ den Nachweis erbringen, daß die erhaltenen Spuren von Leitung auf Verunreinigungen zurückzuführen seien. In neuerer Zeit ist über dieses Thema eine ausgezeichnete Arbeit von Walden⁴ erschienen. Walden beschäftigt sich freilich nicht mit der Leitfähigkeit des Jods für sich, sondern untersuchte die Leitfähigkeit von Lösungen dieses Körpers. Er fand, daß die molekulare Leitfähigkeit dieser Lösungen mit der Verdünnung wächst, was bekanntlich nach unseren Anschauungen nur bei einem Elektrolyten möglich ist. Aus diesem Grunde und wegen der Durchsichtigkeit der Lösungen erscheint eine metallische Leitfähigkeit ausgeschlossen. Um eine Erklärung dieser Erscheinung unter Anerkennung der elementaren Natur des Jods zu geben, nimmt

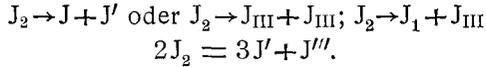
¹ Lorenz, Elektrochem. geschm. Salze, 3, 300.

² Lorenz, Elektrochem. geschm. Salze, I. c.

³ Pogg. Ann., 92, 452.

⁴ Zeitschr. für physik. Chemie, 43, 386 (1903).

Walden an, daß die Moleküle von Jod eine elektrolytische Dissoziation erleiden, etwa nach folgendem Schema:



Was die Möglichkeit einer solchen Dissoziation betrifft, so sei hier daran erinnert, daß Brom und Jod, neben dem ausgesprochen negativen Charakter, als Brom- und Jodanionen auch deutliche basische Eigenschaften besitzen. Außerdem erfahren bekanntlich die Brom- und Jodmoleküle leicht thermolytische Spaltung. Es ist also die Möglichkeit, daß sich das Jod tatsächlich in der vorhin erwähnten Weise in Ionen spaltet, und somit sein Leitungsvermögen trotz der elementaren Natur dieses Körpers wenigstens in dem angewendeten

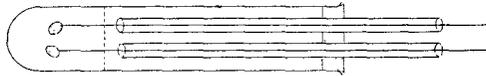


Fig. 1.

Lösungsmittel ein elektrolytisches ist, zweifellos vorhanden. Da man nach diesem Verhalten des in Lösung befindlichen Jodes erwarten konnte, daß eine genauere Untersuchung des Verhaltens von reinem festem und geschmolzenen Jod interessante Ergebnisse liefern werde, unternahm ich es, das elektrische Verhalten dieses Körpers einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Es wurde reinstes Jod von Merck, welches mehrfach sublimiert wurde, zu den Versuchen verwendet. Die Versuchsanordnung ist durch die obenstehende Fig. 1 angedeutet.

Als Gefäß diente zunächst eine Glasprouvette, welche mit etwa 10 g Jod beschickt wurde; in dieses Jod wurden zwei Elektroden aus Platin eingetaucht. Die Bestimmung des Widerstandes erfolgte in der Weise, daß die Stärke des Stromes, der bei Anlegung einer bestimmten elektromotorischen Kraft durch die Anordnung hindurch ging, gemessen wurde. Da es sich jedoch zeigte, daß sowohl die Platinelektroden nicht ganz unangreifbar dem Jod gegenüber waren, wie auch daß Spuren

des Glases in Lösung gingen, wurde später ein Gefäß aus Quarz und Elektroden aus reinem Kohlenstoff verwendet. Zunächst konnte mit dieser Anordnung festgestellt werden, daß auch das reinste erhältliche Jod bei 20° bereits ein zwar sehr geringes, aber immerhin doch merkliches Leitvermögen zeigt. Mit steigender Temperatur nimmt dann das Leitvermögen zu und zeigt insbesondere in der Nähe des Schmelzpunktes einen sprunghaften Anstieg. Die Resultate sind durch die nebenstehende Kurve zum Ausdruck gebracht.

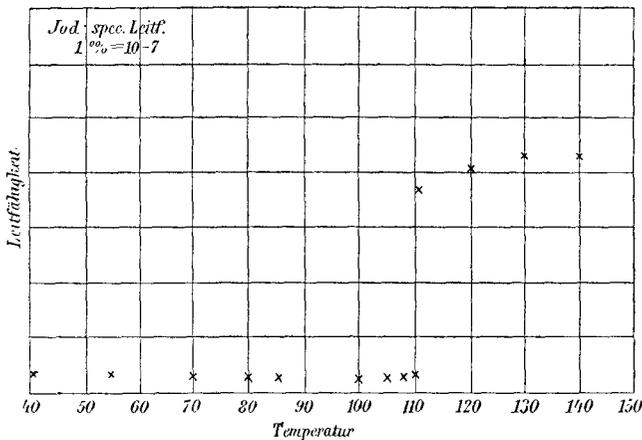


Fig. 2.

Sobald das Jod geschmolzen war und, wie aus der Kurve (Fig. 2) hervorgeht, eine immerhin beträchtliche Leitfähigkeit besaß, war es möglich, bei den von mir angewendeten Größen der Apparate doch einige Milliampère die Elektroden passieren zu lassen, um einen etwa auftretenden Polarisationsstrom nachweisen zu können.

Nimmt man an, daß die Leitfähigkeit eine elektrolytische ist und die Ionen etwas aus verschiedenwertigem Jod bestehen, wäre das Auftreten einer Polarisation möglich. Es konnte jedoch, solange das Jod flüssig war, nicht der geringste Polarisationsstrom entdeckt werden. War das Jod soweit erkaltet, daß es erstarrte, so zeigten sich nach Aufhören des Primärstromes, trotzdem derselbe jetzt bedeutend schwächer

war, Sekundärströme. Diese waren aber wahrscheinlich thermoelektrischer Natur und wurden vermutlich durch den vom Primärstrom hervorgerufenen Peltiereffekt verursacht. Denn wie ich mich überzeugen konnte, gibt Jod mit dem in Verwendung gestandenen Elektrodenmaterial thermoelektrische Spannungen von so bedeutender Größe, daß sie die zwischen Metallen beobachteten wohl um das Mehrtausendfache übertreffen.

Das flüssige Jod ist im stande, Jodide aufzulösen und diese Lösung erfolgt, wie ich mich überzeugen konnte, unter Eintritt von elektrolytischer Dissoziation. Während sich diese Publikation in Arbeit befand, wurde aber über das Leitvermögen von Kaliumjodid, in flüssigem Jod gelöst, eine Arbeit von Lewis und Wheeler veröffentlicht, und so seien nur einige Resultate meiner Untersuchungen, soweit dieselben nicht in das Bereich der erwähnten Arbeit fallen, wiedergegeben. Zunächst wäre in dieser Richtung, was ja wohl ziemlich selbstverständlich ist, zu bemerken, daß selbst durch Spuren von Metalljodiden die Leitfähigkeit viel höhere Werte annahm. Durch diesen Umstand wird aber natürlich die Verlässlichkeit der mit reinem Jod erhaltenen Werte auch wiederum in Frage gestellt. Denn wenn auch mit aller Sorgfalt jede Verunreinigung ausgeschlossen wurde, so ist man doch nie ganz sicher, ob nicht doch minimale Verunreinigungen vorhanden waren. Es ist dies eine ähnliche Sache wie bei der Untersuchung der Leitfähigkeit des reinen Wassers. Da Jod aber ein Körper ist, in welchem sich Salze unter Eintritt elektrolytischer Dissoziation auflösen können, so ist zu erwarten, daß, wie jedes dissoziierende Lösungsmittel, auch das Jod ein, wenn auch geringes Eigenleitvermögen aufweisen werde. Freilich könnte das Jod, seiner elementaren Natur wegen, zu Zweifeln in dieser Richtung Anlaß geben. Doch dürfte die Tatsache, daß Jod in Lösung, wie von Walden nachgewiesen worden ist, elektrolytisches Leitvermögen zeigt, im Verein mit den hier angeführten Untersuchungsergebnissen wohl hinreichende Beweiskraft für das Vorhandensein elektrolytischer Leitfähigkeit des reinen Jodes besitzen. Ferner sei noch erwähnt, daß man Jod auch in Kombination mit verschiedenen Metallen als Elektrolyt gebrauchen kann und in solchen aus Jod, beziehungsweise natürlich der Lösung der

betreffenden Metalljodide in Jod und zwei verschiedenen Metallen bestehenden Ketten elektromotorische Kräfte auftreten. Weiter will ich noch bemerken, daß auch in einer Lösung eines Jodides in Jod absolut keine Polarisationserscheinungen nach Stromdurchgang gefunden werden konnten. Dies dürfte dadurch zu erklären sein, daß der Reststrom die auftretende Elektrolyse vollständig verdeckt. Das Zustandekommen des Reststromes wird in diesem Falle dadurch sehr erleichtert, daß das Lösungsmittel und das eine Produkt der Elektrolyse gleich sind und daß der an der Kathode ausgeschiedene Körper sehr leicht mit dem ja immer in genügender Menge in der Umgebung vorhandenen Jod sich wieder zu dem ursprünglichen Jodid verbindet. Es ist also dieser Fall in ähnlicher Weise aufzufassen wie die Erscheinungen an den Glühstiften der Nernst-Lampen. Es bietet somit die Stromleitung in reinem Jod, in einer Lösung eines Jodides in Jod, wie der Lösung von reinem Jod in einem anderen Lösungsmittel (Walden) genau das äußere Bild einer metallischen Leitfähigkeit, obzwar diese Leitfähigkeiten doch zweifellos elektrolytischer Natur sind.

Brom.

An der Lösung dieses Körpers konnte Walden zwar auch eine offenbar elektrolytische Leitfähigkeit konstatieren, mir jedoch gelang es, nur ganz geringe Spuren von Leitfähigkeit in der Nähe des Siedepunktes nachzuweisen. Ballard¹ bezeichnete seinerzeit das Brom direkt als Nichtleiter der Elektrizität. Daher konnte über dieses Element nichts weiter gefunden werden, was für einen Schluß auf die etwa vorhandene Leitfähigkeit maßgebend wäre.

Schwefel.

Dieser Körper, den man oft zu den Isolatoren rechnet, hat unter Umständen ein wenn auch kleines, doch leicht nachweisbares Leitvermögen. Daß bei Schwefel die etwa vorhandene Leitfähigkeit mit der Temperatur wachsen werde, war im Sinne der früher erwähnten Theorie von Nernst über den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und optischem Verhalten ja von

¹ Ann. de Chim. et de Phys. 32, 345.

vornherein zu erwarten. Denn der Schwefel, der bei gewöhnlicher Temperatur hellgelb ist, wird mit steigender Temperatur immer dunkler, um bei seinem Siedepunkt eine nahezu schwarze Farbe anzunehmen.

Wie nun Fousserau¹ fand, zeigt der Schwefel tatsächlich eine mit wachsender Temperatur zunehmende Leitfähigkeit. Die Resultate Fousserau's konnte ich bestätigen. Die von mir gewählte Versuchsanordnung war genau entsprechend der zur Untersuchung der Leitfähigkeit des Jodes benützten. Als Elektrodenmaterial konnte sowohl Platin wie Kohle Verwendung finden, ohne daß sich die erhaltenen Werte dadurch geändert hätten. Auch machte es keinen Unterschied, ob das zur Untersuchung angewendete Gefäß aus Glas oder Quarz bestand. Um über die Art der Leitfähigkeit einen Aufschluß zu erhalten, wurde ein Versuch unternommen, ob bei Stromdurchgang eine Polarisationsgegenspannung eventuell zu finden sei. Sowohl im geschmolzenen, eben merklich leitenden Schwefel wie auch in nahe seinem oder bei seinem Siedepunkte befindlichen Schwefel konnte eine Polarisationsspannung von etwa 0·3 Volt konstatiert werden. Nach Aufhören des Primärstromes ging die Spannung langsam zurück; im ganzen konnte diese Gegenspannung etwa bis 20 Sekunden nach Umwerfen der Wippe beobachtet werden. Dabei erwies es sich als gleichgültig, ob Pt- oder C-Elektroden verwendet wurden. Hier an eine durch den Peltiereffekt des Primärstromes hervorgerufene thermoelektrische Kraft zu denken, erscheint wohl vollkommen ausgeschlossen, da ja der Schwefel sich in flüssigem Zustande befindet, dadurch leicht beweglich ist und sich so kaum Temperaturdifferenzen an den Elektroden ausbilden können. Besonders wahrscheinlich wird dies durch den Umstand, daß eine ebenso große Polarisationsspannung auch in Schwefel, welcher sich im vollen Sieden befand, beobachtet werden konnte. Durch die hier fortwährend aufsteigenden Dampfblasen wird eine vortreffliche Rührung gewährleistet und es erscheint ganz sicher, daß eine durch den Peltiereffekt des ja ohnedies außerordentlich schwachen Stromes hervorgebrachte Tempera-

¹ C. R., 95, 216 (1882); J. d. phys., 2, 254 (1883).

turdifferenz sich nicht länger als höchstens vielleicht einige Tausendstel einer Sekunde würde erhalten können. Die Dauer der auftretenden Polarisationsspannung aber war auch im siedenden Schwefel nicht kleiner als sonst. Sollten aber etwa durch die Heizung Temperaturdifferenzen vorhanden sein, so könnte wiederum nicht die auftretende elektromotorische Kraft von der Richtung des vorher durchgeschickten Primärstromes abhängig sein, wie dies tatsächlich der Fall war. Vielleicht wäre hier der Gedanke naheliegend, an eine Verunreinigung des Schwefels durch irgend welche Sulfide zu denken. Solche Verunreinigungen sind ja auch in sehr reinem Schwefel leicht möglich. Daher habe ich direkt das Verhalten einer Lösung von Natriumsulfid in flüssigem Schwefel untersucht. Es zeigte sich daß eine solche Lösung selbst bei geringer Konzentration, zirka 1%, bereits mehrere hundert Male besser leitet als der reine Schwefel. Genaue Zahlen über die Leitfähigkeit von Lösungen in geschmolzenem Schwefel will ich hier nicht angeben, da die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind. Nur das eine sei hier erwähnt, daß eine Lösung eines Sulfides in Schwefel nicht die geringste Spur einer Polarisation mehr erkennen läßt. Nichtsdestoweniger ist die Leitfähigkeit derselben zweifellos elektrolytisch, denn wenn man eine genügende Stromdichte wählt und eine Lösung von Natriumsulfid im Schwefel vorliegt, kann man an der Kathode eine Feuererscheinung bemerken. Dieselbe rührt daher, daß an der Kathode Natrium ausgeschieden wird, welches bei der hohen Temperatur mit dem umgebenden Schwefel sofort wieder zu Sulfid verbrennt. Es liegen also die Verhältnisse hier ähnlich wie bei der Elektrolyse eines Jodides in flüssigem Jod; nämlich der Reststrom nimmt solche Dimensionen an, daß er die Elektrolyse vollständig verdeckt. Aus alledem kann man aber den Schluß ziehen, daß nicht nur die Leitung eines in geschmolzenem Schwefel gelösten Sulfides, sondern auch die Leitung im reinen Schwefel eine elektrolytische ist. Weiters ergibt sich aus der im reinen Schwefel auftretenden Polarisation, daß an den Elektroden verschiedene Körper frei werden.

Um was für Körper es sich hier handelt, kann nicht genauer gesagt werden; nach unseren bisherigen Kenntnissen

von der Sache wäre es vielleicht möglich anzunehmen, daß an den Elektroden Schwefel verschiedener Modifikationen ausgeschieden wird, beziehungsweise daß vielleicht die im leitenden Schwefel existierenden Schwefelionen verschiedene Wertigkeiten besitzen. Freilich ist die beobachtete Polarisationsspannung von etwa 0·3 Volt etwas groß, um durch diese Annahmen erklärt zu werden.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, daß Versuche, festzustellen, ob die Leitfähigkeit des Schwefels in irgend einer Weise von der Beleuchtung beeinflusst werde, wie dies bei dem dem Schwefel nahestehenden Selen der Fall ist, ein negatives Resultat ergeben haben. Die Untersuchung des Tellurs auf eine etwa auftretende Polarisation ist mit Schwierigkeiten verbunden. Solange dasselbe fest ist, leitet es zwar den Strom recht gut, gibt aber bei geringen Temperaturdifferenzen schon so bedeutende Thermostrome, daß man die nach Stromdurchgang zu beobachtenden Gegenströme sehr wohl auf die durch den Peltier-effekt hervorgebrachte Temperaturdifferenz zurückzuführen vermag. Denn im festen Tellur kann ja eine an den Elektroden auftretende Temperaturdifferenz keinesfalls so rasch zum Ausgleich kommen, um das Auftreten eines Thermostromes zu verhindern. Andere nichtmetallische Elemente wurden auf ihre Leitfähigkeit nicht untersucht. Einiges Interesse in dieser Richtung hätte vielleicht der Phosphor geboten. Derselbe leitet im festen Zustande sehr wenig, geschmolzen besser. Jedoch ist es sehr schwierig, den Phosphor rein, insbesondere frei von seinen eigenen Oxydationsprodukten zu erhalten. Und es würden ja ganz geringe Spuren von Oxydationsprodukten des Phosphors genügen, um eine elektrolytische Leitung des Phosphors vorzutäuschen. Hingegen mußten noch einige Metalloxyde und Sulfide einer genauen Untersuchung über die Art ihrer Leitfähigkeit unterzogen werden, da gerade bei diesen Körpern aus schon früher besprochenen Gründen bereits von verschiedener Seite der Versuch gemacht worden ist, einen näheren Aufschluß über die Art der Leitfähigkeit zu erlangen. So wollte, wie ebenfalls schon früher erwähnt, Guinchant feststellen, ob diese Verbindungen metallische oder elektrolytische Leitfähigkeit besitzen. Zu diesem Behufe bestimmte er

deren Temperaturkoeffizienten, ein Verfahren, das, wie schon gezeigt wurde, kein zu diesem Zwecke brauchbares Resultat liefert. Von anderen Autoren, die über dasselbe Thema arbeiteten, wäre insbesondere Streintz¹ zu erwähnen. Derselbe untersuchte die Leitfähigkeit vieler derartiger Substanzen, indem er zu seinen Versuchen Zylinder, welche aus dem Pulver der betreffenden Oxyde und Sulfide gepreßt waren, anwandte. Er wollte auch feststellen, ob sich nicht vielleicht bei einem dieser Körper ein Übergang zwischen metallischer und elektrolytischer Leitfähigkeit finden lasse. Doch konnte er in dieser Richtung zu keinem Resultat gelangen.

Was die Methode betrifft, nach welcher eine solche gemischte Leitfähigkeit nachzuweisen wäre, ist zunächst zu bemerken, daß es wohl auf den ersten Blick am einfachsten erscheint, die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes für die in Frage kommenden Körper zu prüfen.

Es wurde aber schon früher erwähnt, daß gerade unter den Verhältnissen, unter denen bei solchen Körpern die Prüfung vorgenommen werden muß, der Reststrom sehr bedeutende Dimensionen annehmen kann. Wenn man somit in einem bestimmten Falle eine geringere Menge von Produkten der Elektrolyse findet, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht, so kann man daraus noch nicht den Schluß ziehen, daß ein Teil des Stromes elektrolytische Arbeit verrichtet hat, ein anderer Teil hingegen metallisch geleitet wurde. Ebenso wenig kann man hier aus dem Fehlen einer Polarisation auf metallische Leitung schließen, wie aus dem Auftreten eines Polarisationsstromes einen Schluß auf elektrolytische Leitung ziehen. Denn einesteils kann, wie wir schon früher gesehen haben, bei elektrolytischer Leitung Polarisation fehlen (Jodide in Jod, Sulfide in Schwefel), andernteils können, wie auch bereits besprochen, die hier sehr großen thermoelektrischen Kräfte leicht eine Polarisation vortäuschen. Die Anwendung der früher besprochenen Methode, den zu untersuchenden Körper zwischen zwei verschiedene Metalle zu bringen und zu untersuchen, ob eine elektromotorische Kraft auftritt, ist, richtig angewendet, auch hier brauchbar.

¹ Drude's Annalen, 9, 854 (1902).

Leitet der betreffende Körper rein metallisch, so darf, wie schon früher gezeigt, keine elektromotorische Kraft auftreten. Gibt es bei einer dieser Substanzen aber überhaupt eine gemischte Leitfähigkeit, so muß zwar eine elektromotorische Kraft auftreten, dieselbe aber wesentlich kleiner sein, als wenn man es mit einem bloß elektrolytisch leitenden Körper zu tun hätte. Gibt es Körper, welche unter gewissen Bedingungen metallisch, unter anderen elektrolytisch leiten, so muß, wenn man die Bedingungen entsprechend ändert, ein solcher Körper von der einen Leitfähigkeit zu der anderen übergehen. Dieser Übergang könnte nun entweder sprunghaft oder allmählich erfolgen. Erfolgt er sprunghaft, so muß er mit einem zu dieser Zeit auftretenden Widerstandsmaximum verbunden sein. Denn wenn die metallische Leitfähigkeit abnimmt, muß der Widerstand zunehmen, und zwar so lange, bis er bei verschwindender metallischer Leitfähigkeit ein Maximum erreicht; beginnt dann die elektrolytische Leitung, so wird dadurch der Widerstand wieder langsam sinken. Erfolgt aber der Übergang nicht sprunghaft, sondern allmählich und kann metallische und elektrolytische Leitung eine Zeitlang nebeneinander existieren, so fallen die Gründe für eine derartige Widerstandsänderung fort und, wenn der Übergang von der einen Leitfähigkeit zu der anderen allmählich erfolgt, darf derselbe also nicht mit einer unstetigen Widerstandsänderung verbunden sein.

Die von mir an einigen Metalloxyden und Sulfiden erhaltenen Versuchsergebnisse seien im folgenden, nach den untersuchten Körpern geordnet, wiedergegeben.

Silbersulfid.

Das Material wurde durch Zusammenschmelzen von reinem Silber mit einem großen Überschuß von Schwefel hergestellt. Das Reaktionsprodukt wurde in einer Atmosphäre von Schwefeldampf erkalten gelassen. Nach dem Abkühlen stellte dasselbe eine feste, schwarzglänzende und etwas geschmeidige Masse dar. Diese ließ sich leicht mechanisch bearbeiten, hämmern, sägen und mit dem Messer schneiden. Ein stumpfer Gegenstand, unter Druck auf die Masse gestellt, sinkt nach einiger Zeit ein.

Bei etwas erhöhter Temperatur erweicht das Schwefelsilber zu einer ganz weichen, die Säge oder dergleichen verschmierenden Masse. Es besitzt bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein ziemlich hohes Leitvermögen. Legt man an ein Stückchen Schwefelsilber zwei Platinelektroden an und läßt dann einen schwachen Strom hindurchgehen, während man die zwischen den Elektroden herrschende Spannung beobachtet, so findet man, daß dieselbe nach ganz kurzem Stromdurchgang sprunghaft zuweilen bis über 200 Volt ansteigt, um dann fast momentan wieder auf ihren früheren Wert von einem bis wenigen Volt zurückzukehren.

Dieses sprunghafte Ansteigen der Spannung rührt vom Schwefel her, der an der Anode ausgeschieden wird und den Stromdurchgang behindert. Wird dann durch das Hinauf-schnellen der Spannung der Stromdurchgang doch erzwungen, so verbrennt der ausgeschiedene Schwefel mit sichtbarer kleiner Feuererscheinung. Nachdem sich dieser Vorgang mehrere Male wiederholt hat, sinkt die zwischen den Elektroden bestehende Spannung rasch auf einen Bruchteil ihres früheren normalen Wertes und die sprunghafte Widerstandsänderung bleibt aus. Es rührt dies daher, daß sich zwischen den Elektroden eine Brücke von metallischem Silber gebildet hat. Diese soeben beschriebene Erscheinung tritt, wie ich mich überzeugen konnte, nicht nur bei gewöhnlicher, sondern auch bei erhöhter Temperatur, bei welcher das Schwefelsilber schon eine sehr hohe Leitfähigkeit (spez. W. 0·005) erlangt hat, auf. Aus dieser Schwefel- und Silberausscheidung muß man schließen, daß es sich bei diesem Körper um elektrolytische Leitung handelt. Um diesen Befund zu prüfen, wurde die schon mehrfach erwähnte Methode angewendet und die Kombination Silber-Schwefelsilber-Platin bei verschiedenen Temperaturen auf das Auftreten einer elektromotorischen Kraft untersucht. Sowohl mit Hilfe des Galvanometers wie des Elektrometers konnte bei gewöhnlicher Temperatur eine elektromotorische Kraft konstatiert werden. Bei 20° C. betrug deren Wert etwa 0·14 Volt, doch war derselbe, da nicht beide Elektroden umkehrbar sind, natürlich nicht vollständig konstant, sondern schwankte um einige Hundertstel Volt. Nichtsdestoweniger ließ sich konstatieren,

daß die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur wächst und mit fallender abnimmt. Von besonderem Interesse schien es, die Abnahme, welche der Wert der elektromotorischen Kraft mit fallender Temperatur zeigte, näher zu verfolgen. Es ist denkbar, daß diese Abnahme bloß bis zu einem Minimum fortschreitet, um sich dann in eine Zunahme umzukehren oder konnte der Wert der elektromotorischen Kraft dieser Kombination mit fallender Temperatur bis Null zurückgehen, um bei weiterer Temperaturabnahme mit entgegengesetzten Zeichen wieder zu erscheinen. Derartige Fälle sind ja für Elektrolyte bekannt. Endlich war noch die Möglichkeit vorhanden, daß die elektromotorische Kraft bis Null abnahm, ohne bei weiterer Temperaturabnahme von neuem zu erscheinen. Der Versuch zeigte nun, daß die zuletzt erwähnte Möglichkeit der Wirklichkeit entspricht. Zur Untersuchung wurde, um thermoelektrische Kräfte auszuschließen, die Kombination Cu-Ag-AgS-Pt-Cu verwendet und wurde Sorge getragen, daß der Temperaturfall zwischen der Versuchstemperatur und der Temperatur der Instrumente beiderseits nur in den aus dem gleichen Kupfer bestehenden Zuleitungsdrähten stattfindet. Die elektromotorische Kraft dieser Kombination nahm bis etwa -70° C. ab, um von dieser Temperatur bis zu -130° C., der tiefsten bei diesem Versuch erreichten Temperatur, auf Null zu bleiben.

Man muß aus diesem Fehlen einer elektromotorischen Kraft schließen, daß das Schwefelsilber bei so tiefen Temperaturen ein vollständig metallisches Leitvermögen besitze, bei höheren Temperaturen aber in einen Elektrolyten übergehe. Frägt man nun danach, ob dieser Übergang ein sprunghafter sei oder aber ob ein allmählicher Übergang zwischen metallischer und elektrolytischer Leitfähigkeit vorhanden ist und die beiden Arten von Leitfähigkeit eine Zeitlang koexistieren können, so muß, wie früher erörtert, aus den während dieses Überganges vorkommenden Widerstandsänderungen ein Aufschluß zu erhalten sein. Der Widerstand des Schwefelsilbers zeigte nun von 0 bis -130° nirgends eine sprunghafte Änderung, sondern erwies sich als gleichmäßig zunehmend. Nebenbei sei noch erwähnt, daß bei den tiefen Temperaturen die früher

beschriebenen, am warmen Schwefelsilber bei Stromdurchgang auftretenden Erscheinungen der Elektrolyse nicht mehr zu beobachten waren; eine Tatsache, die ebenfalls für das Verschwinden der elektrolytischen Leitfähigkeit bei den tiefen Temperaturen spricht. Durch das hier angeführte Tatsachenmaterial ist man den früheren allgemeinen Betrachtungen über die Möglichkeit einer gemischten Leitfähigkeit zufolge genötigt anzunehmen, daß bei Schwefelsilber eine Zeitlang metallisches und elektrolytisches Leitvermögen nebeneinander existieren. Von welcher Temperatur an das Leitvermögen ein rein elektrolytisches wird, konnte ich nicht konstatieren, da das einzige Kriterium, welches zu diesem Zwecke hätte herangezogen werden können, die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes gewesen wäre. Wie aber schon früher erwähnt, ist eine Untersuchung in dieser Richtung mit nahezu unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Schwefelkupfer.

Mit diesem Körper wurden schon von Hittorf¹ eingehende Versuche vorgenommen, um etwas über die Art seines Leitvermögens zu ermitteln. Zunächst gelang es Hittorf, festzustellen, daß das Leitvermögen verschiedener Stücke von Schwefelkupfer ein sehr verschiedenes ist und er wies ferner nach, diese Verschiedenheit sei darauf zurückzuführen, daß in dem Schwefelkupfer keine einheitliche Substanz vorliege, sondern daß dasselbe ein Gemisch von Kupfersulfid und Sulfür darstelle. Je nach dem Gehalt desselben an Sulfür ist das Leitvermögen ein besseres oder schlechteres. Ferner konnte Hittorf feststellen, daß, wenigstens bei höheren Temperaturen, durch den Strom eine Abscheidung von Schwefel und Kupfer eintritt. Bei längerem Stromdurchgange dürfte sich aber, nach den Angaben Hittorf's zu schließen, eine Brücke aus metallischem Kupfer bilden, ähnlich wie im Falle des Schwefelsilbers eine Brücke aus Silber beobachtet wurde.

Das zu den im folgenden beschriebenen Versuchen angewendete Schwefelkupfer wurde durch Zusammenschmelzen

¹ Pogg. Ann., 84, 1 (1851).

von reinem Kupfer mit einem großen Überschuß von reinem Schwefel hergestellt. Das Reaktionsprodukt wurde im Schwefeldampf erkalten gelassen. Es stellte eine schwarze, metallglänzende Masse dar; seine Härte war bedeutend größer als die des Silbersulfides; nichtsdestoweniger ließ sich dasselbe noch sehr gut mechanisch bearbeiten. Ein Stückchen Schwefelkupfer wurde nun zwischen zwei Platinelektroden der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen. Bei gewöhnlicher Temperatur gelang es mir nicht, irgend ein Anzeichen von Elektrolyse wahrzunehmen. Auch die Untersuchung der Kette Kupfer-Schwefelkupfer-Platin ließ weder am Elektrometer noch am Galvanometer das Vorhandensein einer elektromotorischen Kraft erkennen. Die Temperatur betrug bei diesen Versuchen 20°C . Um das Verhalten des Schwefelkupfers bei höheren

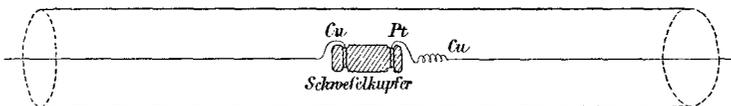


Fig. 3.

Temperaturen zu prüfen, wurde die Kombination Kupfer-Schwefelkupfer-Platin-Kupfer in einem elektrischen Röhrenofen in einer Atmosphäre von Schwefeldioxyd untersucht.

Selbstverständlich wurde auch hier Sorge getragen, daß der ganze Temperaturabfall zwischen dem Inneren des Ofens und der Temperatur der Meßinstrumente nur in den beiderseits aus dem gleichen Kupfer bestehenden Zuleitungsdrähten statt hatte. Im übrigen ist die Versuchsanordnung wohl genügend deutlich aus der obenstehenden Skizze (Fig. 3) ersichtlich. Bei etwa 500°C . begann eine elektromotorische Kraft aufzutreten. Dieselbe stieg langsam mit der Temperatur an und erreichte bei 800°C . etwa 0.1 Volt. Eine genaue Messung ließ sich hier auch nicht durchführen, da man es, wie schon bemerkt, nicht mit einer reinen Substanz zu tun hat, außerdem noch aus den schon im Falle des Schwefelsilbers angeführten Gründen. Der Widerstand des Schwefelkupfers wies in diesem Temperaturintervall keine un stetige Änderung auf. Zahlen hier

anzugeben muß ich unterlassen, weil jedes untersuchte Stückchen Schwefelkupfer etwas andere Werte ergab. Es können somit hier leider nur die qualitativen Resultate gegeben werden, nämlich daß der Widerstand mit steigender Temperatur abnimmt und daß von zirka 500° C. an eine elektrolytische Leitfähigkeit auftritt. Nichtsdestoweniger genügen diese Resultate, um den Schluß zu ermöglichen, daß auch bei diesem Körper innerhalb eines mit etwa 500° beginnenden Temperaturintervalles eine gemischte Leitfähigkeit anzunehmen ist.

Eisenoxyduloxyd.

Das zu den Versuchen benutzte Material wurde entweder durch Oxydation von reinem Eisen oder durch Schmelzen von Eisenoxyd im elektrischen Ofen hergestellt. Letztere Methode dürfte die empfehlenswertere sein. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Widerstand des Eisenoxyduloxys 0·02979 Ohm.¹ Die Leitfähigkeit dieses Körpers nimmt mit steigender Temperatur ebenso wie bei den anderen Sulfiden und Oxyden mit steigender Temperatur zu. Bei gewöhnlicher Temperatur konnte ich an diesem Körper nicht das geringste Zeichen einer Elektrolyse bemerken. Dieser Befund wird dadurch bestätigt, daß die »Chemische Fabrik Griesheim Elektron« aus diesem Material gefertigte Elektroden im größten Maßstabe zur Alkalichlorid-elektrolyse als Anoden verwendet.

Wäre die Leitfähigkeit dieses Körpers eine elektrolytische, so müßte bei dieser Art seiner Verwendung eine Zersetzung eintreten und sich Eisenchlorid bilden. Doch wurde von dem Auftreten einer solchen Erscheinung noch nichts bemerkt. Auch die Kombination Eisen-Eisenoxyduloxyd-Platin erwies sich bei gewöhnlicher Temperatur als frei von elektromotorischer Kraft. Zur Untersuchung bei höheren Temperaturen wurde, um thermoelektrische Effekte zu vermeiden, ähnlich wie in den früher beschriebenen Fällen die Kombination Platin-Eisenoxyduloxyd-Eisen-Platin verwendet. Die Versuchsanordnung ist genau der bei Schwefelkupfer beschriebenen analog. Nur

¹ D. R. P. 157122, Chemische Fabrik »Griesheim Elektron« (1904).

konnte hier von der Füllung des Röhrenofens mit einem besonderen Gase Abstand genommen werden, da sich ja das Eisenoxyduloxyd durch Glühen an der Luft nicht weiter verändert. Bei etwa 300° C.¹ trat eine natürlich auch inkonstante elektromotorische Kraft auf, deren Wert mit steigender Temperatur zunahm. Wenn sich freilich auch an diesem Körper aus denselben Gründen wie an den beiden früher behandelten Substanzen keine genauen Messungen anstellen ließen, so sollen, da man es hier wenigstens mit einer chemisch einheitlichen Substanz zu tun hat, durch nebenstehende Kurve (Fig. 4) die beobachteten Werte der elektromotorischen Kraft wieder-

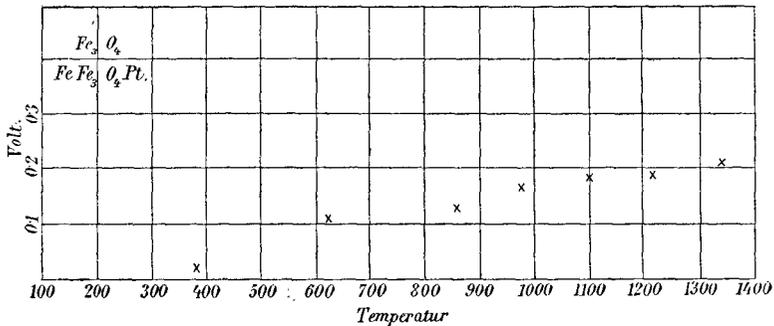


Fig. 4.

gegeben werden. Diese Kurve hat einesteils den Zweck, ein Bild davon zu geben, in welcher Art die elektromotorische Kraft der erwähnten Kombination mit der Temperatur wächst, andernteils eine ungefähre Anschauung über die Größe der Inkonstanz der hier wie auch bei den anderen Körpern beobachteten Werte zu vermitteln. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß aus diesen Versuchsergebnissen hervorgeht, daß auch das Eisenoxyduloxyd bei höherer Temperatur eine elektrolytische Leitfähigkeit zeigt. Der Widerstand dieser Verbindung nimmt mit steigender Temperatur stetig ab. Es ist also auch hier anzunehmen, daß der Übergang zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung ganz allmählich erfolgt.

¹ Alle hier ausgeführten Temperaturmessungen erfolgten thermoelektrisch mit einem Pt-PtRh-Element.

Einige andere in dieser Richtung untersuchte Oxyde und Sulfide boten für den hier vorliegenden Zweck kein besonderes Interesse, da an ihnen innerhalb des mir zugänglichen Temperaturintervalles kein Übergang zwischen den beiden Arten von Leitfähigkeit zu konstatieren war. Zur Untersuchung gelangten Cadmiumoxyd, Kobaltoxyd, Zinnsäure, Eisensulfid, Antimonsulfid u. a. Ein gewisses Interesse in dieser Richtung beansprucht jedoch das Tantaloxyd. Bei Zimmertemperatur leitet dasselbe den Strom, ohne daß man eine Zersetzung wahrnehmen könnte; bei höheren Temperaturen aber wird Tantalmetall allem Anschein nach elektrolytisch ausgeschieden. Da aber dieser Fall noch nicht vollständig aufgeklärt erscheint, so habe ich ein näheres Eingehen darauf an dieser Stelle vermieden.

Unter Berücksichtigung des ganzen im vorhergehenden gebrachten Tatsachenmaterials ersieht man, daß, wie es Übergänge zwischen Metallen und Nichtmetallen gibt, auch Übergänge zwischen metallischer und elektrolytischer Leitfähigkeit existieren. Wie manche Körper bei entsprechenden Temperaturen gleichzeitig metallische und nichtmetallische Eigenschaften besitzen, so gibt es, wie durch die hier angeführten Versuchsergebnisse festgestellt erscheint, Körper, die innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen gleichzeitig metallische und elektrolytische Leitfähigkeit zeigen. Was die Art der Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur betrifft, so ist der Sinn derselben bemerkenswert. Denn die metallische Leitfähigkeit geht mit steigender Temperatur in elektrolytische über, während doch die metallischen Eigenschaften der Körper mit steigender Temperatur zunehmen. Dieselbe Beziehung zwischen Temperatur und metallischen Eigenschaften muß man aber trotzdem auch für die Körper anerkennen, welche Übergänge der Art der Leitfähigkeit zeigen. Freilich verhalten sich die meisten von diesen Körpern wie Metalle, die noch nicht das Maximum ihrer Leitfähigkeit erreicht haben, also etwa wie Kohle bei Zimmertemperatur, denn bei den meisten dieser Körper nimmt die Leitfähigkeit mit der Temperatur zu.

Aber gerade durch die an diesen Substanzen beobachteten Erscheinungen könnte vielleicht ein Mittel geboten werden, um

nicht nur diese Erscheinungen selbst von einem einheitlichen Standpunkt aus zu erklären, sondern auch etwas über die Natur der metallischen Leitfähigkeit zu erfahren. Gegenwärtig pflegt man die elektrische Leitfähigkeit der Metalle durch die sogenannte Elektronentheorie zu erklären. Bekanntlich nimmt man an, daß masselose Teilchen, die Elektronen, Träger einer bestimmten elektrischen Ladung sind. Die positiven Elektronen sollen festliegen, während die negativen den Stromtransport in den Metallen vermitteln. Diese Elektronentheorie der Metalle verdankt ihre Entstehung wohl dem Umstande, daß bei Stromdurchgang durch Metalle niemals Elektrolyse beobachtet wurde und daß sich die Ionentheorie der Elektrolyse auf ihrem Anwendungsgebiet außerordentlich fruchtbar zeigte, ferner daß viele Tatsachen bekannt waren, die für die Ähnlichkeit der beiden Arten von Leitfähigkeiten sprachen. Die Elektronentheorie wurde zuerst von W. Weber und später von Giese¹ begründet. Von dem Genannten wurde wohl auch zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß die Leitung der Elektrizität in Metallen nicht allzu verschieden von jener in Elektrolyten sei. Später wurde die Theorie in sehr eingehender Weise von Drude behandelt. Derselbe zeigte, daß sie sich mit allen bekannten Erscheinungen sehr wohl vereinigen lasse. Die hier gewonnenen Versuchsergebnisse scheinen mir aber in Bezug auf die Ähnlichkeit der beiden Arten von Leitfähigkeit dafür zu sprechen, daß man in dieser Richtung noch einen Schritt weiter gehen könne, indem man zu der Annahme greift, daß metallische und elektrolytische Leitung sich nur dadurch unterscheiden, daß bei Elektrolyten die Ionen untereinander materiell verschieden, bei Metallen hingegen zwar auch Ionen existieren, diese aber materiell gleich sind und sich durch nichts anderes als durch ihre Ladung unterscheiden. Wie man im Falle des Jodes und von Lösungen der Jodide in Jod gesehen hat, bieten beide ganz das äußere Bild metallischer Leitung, trotzdem der Stromdurchgang, wie gezeigt wurde, auf Ionentransport beruht. Hätte das Jod nicht die Fähigkeit, Ionen anderer Körper in Lösung aufzunehmen, so würde sich dasselbe auch in der Kombination

¹ Wied. Ann., 37, 576 (1889).

mit zwei verschiedenen Metallen wie ein Metall verhalten und, überall gleiche Temperatur vorausgesetzt, keine elektromotorische Kraft zeigen. Ein derartiger Fall scheint beim Natrium vorzuliegen, dessen Lösung in flüssigem Ammoniak allem Anschein nach elektrolytisch leitet, während sich das Natrium in allen anderen Richtungen vollkommen als Metall benimmt. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung in flüssigem Ammoniak würde beweisen, daß das Natrium im stande ist, sowohl positive wie negative Ionen zu bilden und damit die Vermutung nahe rücken, daß auch im reinen Natrium solche Ionen vorhanden sind. Diese Vermutung erfährt eine Stütze durch das Resultat von Ruff und Geisel,¹ daß das Natrium in flüssigem Ammoniak als solches vorhanden ist, wie andererseits die hohe Dielektrizitätskonstante des Natriums eine hohe dissoziierende Kraft desselben vermuten läßt. Eine solche hohe ionisierende Kraft müßte aber, wenn das Natrium selbst in Ionen zerfallen kann, auch eine bedeutende Dissoziation des reinen Natriums und damit eine hohe Leitfähigkeit bedingen; dies um so mehr, als die geringe Härte des Natriums den Schluß erlaubt, daß in demselben, ähnlich wie dies ja für »wachsweiche« feste Elektrolyte nachgewiesen ist, die Ionen eine große Beweglichkeit besitzen.

Verallgemeinert man diese speziell am Natrium gemachte Betrachtung, ein Vorgang, bei welchem man natürlich das Tatsachenmaterial wenigstens teilweise bereits verlassen muß und sich schon auf den Boden einer Hypothese begibt, so ist man zu der Annahme berechtigt, einen metallischen Leiter als Körper aufzufassen, der befähigt ist, Ionen aus dem gleichen Stoffe, aus dem er selbst besteht, zu bilden. Die hohe Leitfähigkeit der Metalle wäre dann so zu erklären, daß einesteils die Zahl der Ionen in denselben sehr groß, andernteils auch deren Beweglichkeit keine allzu geringe ist. Was die Zahl der Ionen betrifft, so wurde schon bemerkt, daß die Dielektrizitätskonstante der Metalle für die Annahme einer hohen dissoziierenden Kraft spricht. Auf eine nicht unbedeutende Beweglichkeit der Metallteilchen deutet nicht nur die meist recht bedeutende Duktilität

¹ Berl. Ber., 39, 821 (1906).

der Metalle, sondern auch der Umstand, daß Metalle ineinander zu diffundieren vermögen, hin. Daß feste Körper, die zweifellos elektrolytisch leiten, mitunter ein sehr hohes Leitvermögen zeigen können und somit überhaupt die Annahme der Ionenbeweglichkeit in festen Körpern durchaus plausibel ist, dafür wurden schon früher Beispiele gebracht.

Betrachtet man, was mit einem Metall, wenn dasselbe vom absoluten Nullpunkt an erwärmt wird, geschieht, speziell wie sich seine Leitfähigkeit mit der Temperatur ändern wird, so kommt man, wenn man sich an die soeben ausgesprochene Hypothese hält, zu folgenden Schlüssen: Beim absoluten Nullpunkt ist eine Dissoziation und damit eine Leitfähigkeit wohl als ausgeschlossen zu betrachten. Bei steigender Temperatur wird elektrolytische Dissoziation und damit Leitfähigkeit auftreten. Da bei steigender Temperatur anfangs sowohl die Dissoziation als die Beweglichkeit der Ionen zunehmen wird, so ist zunächst ein rasches Ansteigen der Leitfähigkeit zu erwarten. Mit weiterer Temperaturzunahme wird die Beweglichkeit der Ionen wohl stetig zunehmen. Was hingegen die Zahl der Ionen betrifft, sei hier auf die Entwicklungen von Arrhenius¹ für Elektrolyte verwiesen; je nach der Größe der Dissoziationswärme ist früher oder später wohl ein Zurückgehen des Dissoziationsgrades zu erwarten. Es ist also die Möglichkeit, daß die Leitfähigkeit eines Metalles ein Maximum erreiche und mit weiter zunehmender Temperatur wieder abnehme, durch die hier entwickelte Hypothese gegeben. Dieses Maximum wird natürlich für jedes Metall an einer anderen Stelle zu suchen sein, ebenso wie es auch denkbar wäre, daß für manche Metalle dieses Maximum überhaupt nicht existiere; näheres darüber läßt sich nicht sagen, da wir ja eine Vorstellung über die Größe der »Dissoziationswärme der Metalle« in dem hier gebrauchten Sinne nicht besitzen. Eine zweite Möglichkeit, wodurch bei Temperatursteigerung die Leitfähigkeit der Metalle vermindert werden könnte, wäre dann vorhanden, wenn die Metalle bei tiefen Temperaturen mehratomige Moleküle zu bilden vermögen, bei hohen Temperaturen hin-

¹ L. c.

gegen einatomig wären. Es wäre dann denkbar, daß zunächst die mehratomigen Moleküle elektrolytisch dissoziieren, bei denjenigen Temperaturen aber, wo das Metall durch die bloße Wärmewirkung einatomig würde, die Ionen ihre Existenzmöglichkeit verlieren. Doch auch dies muß vorläufig eine bloß theoretische Erwägung bleiben, da man aus den bisher bekannten Tatsachen nicht leicht einen Anhaltspunkt zur Beurteilung der soeben ausgesprochenen Vermutung beibringen kann. Denn das nächstliegende Mittel, nämlich die Heranziehung des Molekulargewichtes der Metalle, muß hier versagen, da, wenn die Annahme richtig ist, daß die mehratomigen Moleküle in sehr weitgehendem Maße elektrolytisch dissoziiert sind, das Molekulargewicht immer sehr nahe dem Atomgewicht gefunden werden muß. Eher könnte vielleicht die Tatsache, daß Metalldämpfe die Elektrizität nicht wesentlich anders leiten als andere Gase, zur Bestätigung der Ansicht dienen.

Eine weitere Tatsache, die für die Gleichheit der metallischen und elektrolytischen Leitfähigkeit spricht, ist die Gleichheit des Thomson- und des Peltiereffektes sowie überhaupt der thermoelektrischen Erscheinungen zwischen Metallen und Elektrolyten und Elektrolyten untereinander. Für die letzteren, nämlich die zwischen Elektrolyten auftretenden thermoelektrischen Erscheinungen, ist es, wie Nernst gezeigt hat, möglich, auf Grund der Ionentheorie eine vollständige, auch quantitative Ableitung zu geben. Da sich nun die zwischen Metallen und zwischen Metallen und Elektrolyten auftretenden thermoelektrischen Erscheinungen durch nichts unterscheiden, erscheint es plausibel, beide auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

Auch der von mir beobachtete Übergang zwischen metallischer und elektrolytischer Leitfähigkeit und die dabei beobachtete Koexistenz der beiden Arten von Leitfähigkeit spricht für die Ionentheorie der Metalle. Denn wenn metallische Leitfähigkeit und das Vorhandensein von Ionen zeitlich zusammenfallen können, so kann man wohl annehmen, daß die metallische Leitfähigkeit auch eine Ionenleitfähigkeit sei. Denn wäre dies nicht der Fall, so könnten Ionen in einem metallisch leitenden Körper nicht existieren, da sie ihre Ladung durch die metallische Verbindung, in der sich die Ionen befinden würden,

ausgleichen müßten. Nimmt man hingegen, wie dies für die Metalle geschehen ist, an, daß die in Betracht kommenden metallischen Leiter Lösungsmittel von hoher dissoziierender Kraft sind, die eine sehr bedeutende Eigenleitfähigkeit aufweisen, so könnte man sich die beobachteten Erscheinungen etwa in der Weise erklären, daß bei niedriger Temperatur die betreffenden Oxyde und Sulfide ein höheres Molekulargewicht, als ihrer Formel entspricht, aufweisen, daß aber einige ihrer aus mehreren Einzelmolekülen bestehenden Moleküle in ähnlicher Weise, wie dies für die Metallatome angenommen wurde, unter Ionenbildung in einzelne Moleküle zerfallen. Die so gebildeten Ionen wären jedes für sich noch ein ganzes Molekül und würden sich durch nichts als durch ihre Ladung voneinander unterscheiden. Ein Körper mit solchen Ionen müßte natürlich vollkommen metallische Leitfähigkeit zeigen. Würden aber einzelne Moleküle in der Weise elektrolytisch dissoziieren, daß durch die Dissoziation eines einzigen Moleküles Ionen entstehen, so wären diese Ionen natürlich materiell nicht mehr untereinander gleich, sondern würden den Ionen der gewöhnlichen Elektrolyte entsprechen und mit dem Eintritte dieser Art von Dissoziation müßten auch Merkmale elektrolytischer Leitung auftreten, da diese neugebildeten Ionen, die sich außer durch ihre Ladung auch noch materiell unterscheiden, wenigstens einen Teil des Stromtransportes übernehmen würden. Vielleicht könnte durch die bei Eintritt der elektrolytischen Leitung bestehende metallische Leitung auch das langsame Ansteigen der in den früher besprochenen Kombinationen beobachteten elektromotorischen Kräfte eine Erklärung finden. Man könnte nämlich annehmen, daß diese Kombination durch den metallischen Anteil an der Leitung der Elektrolytsubstanz eine Art Nebenschluß erhält. Für diese Auffassung kann derzeit keine weitere Stütze beigebracht werden, so daß der hier gemachte Versuch, die metallische Leitfähigkeit als Ionenleitung und die Metalle als Lösungsmittel von sehr bedeutender Eigenleitfähigkeit und hoher Dissoziationskraft, entsprechend ihrer hohen Dielektrizitätskonstante aufzufassen, vorläufig nichts weiter sein kann als eben ein Versuch. Denn wenn sich auch viele Tatsachen, speziell die früher

beschriebene gemischte Leitfähigkeit wohl besser damit erklären lassen, als dies die Elektronentheorie im stande sein dürfte, so ist doch keinesfalls ein Beweis für diese Erklärung gegeben. Insbesondere beziehen sich die hier gemachten Betrachtungen ja nur auf ein verhältnismäßig kleines Gebiet und es bleibt in dieser Richtung noch vieles zu tun übrig. Insbesondere dürften zur näheren Aufklärung Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Lösungen von Salzen in elementaren Lösungsmitteln, wie auch Untersuchungen darüber, ob Metalle im stande sind, Metallsalze unter Eintritt elektrolytischer Dissoziation zu lösen, wesentlich beitragen. Daß Metalle überhaupt in der Lage sind, in bestimmten Fällen ihre Oxyde, Sulfide, Phosphide, Silicide, Carbide, vielleicht auch noch andere Verbindungen zu lösen, ist längst bekannt. Über den Zustand dieser Verbindungen in der metallischen Lösung hingegen ist so gut wie gar nichts bekannt.

Zusammenfassung der Resultate.

Im Anschluß an frühere Arbeiten über den metallischen und nichtmetallischen Zustand sowie über elektrolytische und metallische Leitfähigkeit, insbesondere über elektrolytische Leitfähigkeit elementarer Körper und unter Zugrundelegung einer Anzahl eigener Versuchsergebnisse, speziell über Körper mit gemischter Leitfähigkeit, wurde es versucht, die metallische Leitung durch eine Erweiterung der Ionentheorie zu erklären.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind:

Der Widerstand der Kohle, der anfangs mit steigender Temperatur abnimmt, erreicht ein Minimum und nimmt dann mit zunehmender Temperatur zu.

Geschmolzener Schwefel, welcher eine geringe Leitfähigkeit besitzt, läßt bei Stromdurchgang Polarisationserscheinungen erkennen.

Schwefel kann als ionisierendes Lösungsmittel für andere Körper dienen. Elementares Jod läßt bezüglich seines elektrischen Verhaltens sowohl Eigenschaften eines metallischen wie eines elektrolytischen Leiters erkennen.

Silbersulfid zeigt bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytische Leitfähigkeit, nimmt jedoch bei tiefen Temperaturen rein metallisches Leitvermögen an.

Schwefelkupfer erweist sich bei gewöhnlicher Temperatur als metallischer Leiter, beginnt jedoch bei höherer Temperatur elektrolytisch zu leiten.

Ähnlich wie Schwefelkupfer erwies sich auch Eisenoxyduloxyd bei gewöhnlicher Temperatur als metallischer Leiter, bei hohen Temperaturen jedoch zeigte dasselbe elektrolytische Leitfähigkeit.
