Über Elektrizitätsleitung in festen kristallisierten Verbindungen.

Erste Mitteilung:

Nachweis der exakten Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse fester Schwermetallsalze.

VON C. TUBANDT UND SOPHIE EGGERT.

Die experimentelle Bearbeitung der Frage nach dem Charakter des elektrischen Leitvermögens, welches feste Metallverbindungen (Salze, Oxyde, Sulfide usw.) im kristallisierten Zustande entweder schon bei niedriger Temperatur besitzen oder bei höherer Temperatur erlangen, hat bislang nur in verhältnismäßig wenigen Einzelfällen eine endgültige Entscheidung erfahren. Das darüber vorliegende, ziemlich umfangreiche, qualitative und quantitative Beobachtungsmaterial erscheint größtenteils noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet und hat durch die verschiedenen Beobachter eine vielfach widersprechende Deutung erfahren. Gegenüber der lange Zeit ziemlich allgemein herrschenden, auf die Ergebnisse älterer Untersuchungen sich stützenden Vorstellung, daß das Leitvermögen der festen Salze und Oxyde im allgemeinen rein elektrolytischer Natur ist und auch unter den Sulfiden neben metallischen rein elektrolytische Leiter sich vorfinden, hat in neuerer Zeit durch die Arbeiten von STREINTZ, HORTON, WEIGEL, BÄDEKER, DOELTER, KÖNIGSBERGER u. a. die Auffassung Raum gewonnen, daß diese Verbindungen in weitem Umfange metallische Leiter und bei ihnen tatsächlich auftretende elektrolytische Erscheinungen vielfach nur auf die nicht leicht auszuschließende Gegenwart von Beimengungen, Feuchtigkeit usw. zurückzuführen sind.

Die Schwierigkeiten, die sich der Lösung der Aufgabe entgegenstellen, liegen darin begründet, daß die Anwendung keines der bekannten Merkmale, die uns zur Unterscheidung zwischen beiden Arten von Leitvermögen zur Verfügung stehen, bei den festen Elektrolyten ohne weiteres durchführbar ist oder zu einer sicheren Entscheidung führt. Fast unüberwindlich erscheinende Schwierigkeiten stellen sich infolge mannigfaltiger Störungen durch sekundäre Vorgänge bei festen Elektrolyten namentlich dem Nachweis der strengen

Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes entgegen, so daß gerade dieses wichtigste, letzten Endes immer allein sicher entscheidende Kriterium elektrolytischer Leitung in den meisten Fällen nicht herangezogen werden konnte. Die Literatur ist voll von Beispielen, wo die Durchführung wichtiger Aufgaben an dieser Unmöglichkeit scheiterte.

Aber auch schon der qualitative Nachweis elektrolytischer Zersetzungsprodukte begegnet bei festen Elektrolyten oft erheblichen Schwierigkeiten, so daß negativer Befund hier nur dann etwas zu besagen hat, wenn alle möglichen, nicht immer leicht erkennbaren Störungen der Elektrolyse mit geeigneten Mitteln nachweislich ausgeschlossen werden konnten. Von der Elektrolyse gelöster und mehr noch von der geschmolzener Salze wissen wir, daß die Abscheidung von Zersetzungsprodukten an den Elektroden mannigfachen Störungen unterworfen ist, die deren Menge vermindern und unter Umständen sogar solche Dimensionen annehmen können, daß keine Spur einer Abscheidung, und sei es auch nur durch das Auftreten vorübergehender Polarisierung, nachweisbar ist. Solche Störungen sind, teils sogar in erhöhtem Maße, auch in festen Elektrolyten vorauszusehen und auch mehrfach bereits beobachtet worden. Wenn in festen Stoffen die Diffusion im allgemeinen auch nur sehr langsam vor sich geht, hoher Reststrom zunächst also nicht sehr wahrscheinlich ist, so ist es doch bekannt, daß besondere Umstände wie poröse Struktur, feine Risse, hohe Temperatur diesen unter Umständen in außergewöhnlichem Maße zu begünstigen vermögen. Bleifluorid, Quecksilberjodid und besonders die Oxyde des Nernststiftes sind bekannte Beispiele von festen Körpern, bei denen der Tatbestand beträchtlichen konvektiven Stromtransportes hinreichend gesichert erscheint. Auch äußere Einflüsse (Luftsauerstoff) oder kleine Verunreinigungen (z. B. Metallteile) des festen Elektrolyten können zur Beseitigung der Elektrolysenprodukte sehr wesentlich beitragen oder modifizierend auf den Charakter des Elektrizitätstransportes einwirken. In vielleicht noch höherem Maße ist es die Abscheidungsform der elektrolytischen Produkte, namentlich der kathodischen Metallabscheidung, welche die Untersuchung fester Elektrolyte außerordentlich erschwert und leicht Anlaß zu irrtümlicher Beurteilung ihres Leitvermögens geben kann. Das Metall wird bei festen Elektrolyten durch den Strom an der Kathode niemals in gleichmäßiger, zusammenhängender Schicht abgeschieden, sondern unregelmäßig an einzelnen Punkten, von denen aus es rasch in Form äußerst feiner

Fäden oder zart verästelter Dendriten in den festen Elektrolyten hineinwächst. Diese Metallfäden sind meist so außerordentlich zart und ihr Wachstum erfolgt infolgedessen so rapid, daß sie schon nach Durchgang verschwindend kleiner Strommengen die Gegenelektrode erreichen und ihre Masse selbst bei einem Elektrodenabstande von mehreren Zentimetern noch kaum wägbare, oft nicht einmal qualitativ nachweisbare ist. Der Elektrolyt kann infolge Herstellung einer solchen Metallbrücke zwischen den Elektroden fast unmittelbar nach Stromschluß als wirklicher metallischer Leiter erscheinen. Diese Form der Metallabscheidung ist schon des öfteren bei den Silberhaloiden¹⁾ beobachtet worden, HITTORF²⁾ beschreibt sie bei Schwefelsilber und Kupfersulfür, wir fanden sie, wenn auch nicht überall in gleich feiner Ausbildung, bei den festen Blei-, Kupfer-, Cadmium- und Zinkhaloiden. Sie tritt sogar bei der Elektrolyse fester Alkali- und Erdalkalisalze bei Temperaturen, die erheblich oberhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Metalle liegen, in der Weise in Erscheinung, daß auch die durch chemische Reaktion des primär abgeschiedenen Metalls mit dem festen Elektrolyten entstehenden Subhaloide strahlenförmig nach der Anode hinwachsen. Es ist überraschend, wie wenig Beachtung dieser Umstand bei Untersuchungen über das Leitvermögen fester Metallverbindungen gefunden hat und selbst in Fällen, wo Vorarbeiten unmittelbar darauf hinwiesen, nicht genügend berücksichtigt oder auch gänzlich übersehen worden ist. Mancher Trugschluß über das Leitvermögen fester Stoffe hat unzweifelhaft in dieser Versäumnis seine Ursache.

Die Herstellung einer solchen Metallbrücke kann es mit sich bringen, daß die bis zu ihrer Vollendung abgeschiedenen Zersetzungsprodukte sich jedem sicheren Nachweis entziehen, insbesondere auch Gegenkräfte der Polarisierung nicht auftreten. Bleiben die Metallfäden nach Unterbrechung des Primärstromes intakt, so kann die Polarisierung völlig ausbleiben; reißen sie, was häufiger der Fall zu sein scheint, nach der Stromunterbrechung ab, so wird man zwar eine geringe Polarisierung wahrnehmen können, die sehr kleine Menge der abgeschiedenen Produkte ist aber nicht ausreichend, um hohe, auch nur einigermaßen konstante Gegenkräfte zu ergeben. Man wird in der Regel immer nur ganz kleine, weit hinter den der Bildungsenergie der betreffenden festen Verbindungen entsprechenden Werten

¹⁾ Vgl. z. B. LE BLANC und KERSCHBAUM, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 16 (1910), 680.

²⁾ *Pogg. Ann.* 84 (1851), 1.

zurückbleibende Spannungen beobachten. Das Nichtauftreten konstanter hoher Polarisierung wird also nur dann als schlüssiger Beweis für den Metallcharakter des Leitvermögens einer festen Verbindung gelten können, wenn zugleich der einwandfreie Nachweis erbracht worden ist, daß jede Möglichkeit einer Metallbrückenbildung zwischen den Elektroden völlig ausgeschlossen ist.

Noch schwieriger gestaltet sich die quantitative Untersuchung. Da die bei der Elektrolyse sich abscheidenden Metallendriten nur sehr lose an der Kathode haften und beim Aufschmelzen des Elektrolyten leicht in viele, winzig kleine Teilchen zerfallen, die sich aus der Schmelze nicht absondern lassen, ist eine quantitative Bestimmung meist nicht durchführbar, ganz abgesehen davon, daß ihre infolge der raschen Metallbrückenbildung in der Regel nur äußerst geringe Menge eine solche schon von vornherein fast aussichtslos erscheinen läßt. Nur in vereinzelten Fällen ist es deshalb bisher gelungen, die strenge Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes auch bei den festen Elektrolyten sicherzustellen. Die erste erfolgreiche Untersuchung einer „festen Lösung“ stellt die quantitative Elektrolyse des Glases dar, die von WARBURG¹⁾ bei 300° unter Verwendung einer Anode aus Natriumamalgam und einer Quecksilberkathode durchgeführt wurde. Dabei ergab sich, daß eine der angewandten Strommenge sehr nahe äquivalente Menge Natrium in das kathodische Quecksilber übergeführt wird, während gleichzeitig die gleiche Metallmenge von der Amalgamanode in das Glas übertritt, so daß der feste Elektrolyt, das Glas, beim Stromdurchgange keinerlei Veränderung erleidet. In gleicher Weise gelang es WARBURG und TEGETMEIER²⁾ durch Quarzkristalle in der Richtung der Hauptachse eine dem FARADAYSchen Gesetz entsprechende Menge von Natrium oder Lithium hindurchzutreiben und damit den Nachweis zu führen, daß auch dieses Leitvermögen rein elektrolytischer Natur und auf einen Gehalt des Quarzes an darin in fester Lösung enthaltenem Natriumsilikat zurückzuführen ist. HABER, RIEFF und VOGT³⁾ zeigten dann, daß auch heißes Porzellan den Strom rein elektrolytisch leitet, indem sie fanden, daß die Summe der von einer Zinnkathode beim Stromdurchgang aufgenommenen Metallbestandteile des Porzellans mit einer im Hinblick auf die sehr erheblichen analytischen Schwierigkeiten befriedigenden Annäherung dem Stromäquivalent entsprach.

¹⁾ *Wied. Ann.* 21 (1884), 622.

²⁾ *Wied. Ann.* 32 (1887), 447; 35 (1888), 455; 41 (1890), 18.

³⁾ *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 154; *Ann. d. Phys.* [IV] 26 (1908), 946.

Es ist nach HABER wahrscheinlich, daß auch in diesem Falle zunächst nur die im Aluminiumsilikat, das die Hauptmasse des Porzellans ausmacht, in fester Lösung vorhandenen Alkalisilikate am Stromtransport beteiligt sind, bei hohen Temperaturen (oberhalb 900°) vermutlich aber auch das Aluminiumsilikat selbst an der Elektrizitätsleitung teilnimmt. Weiter wurde von HABER und TOLLOCZKO¹⁾ die Elektrolyse fester Gemische von Bariumchlorid und Bariumkarbonat durchgeführt, wobei an der Kathode Kohlenstoff, der durch Reduktion der Kohlensäure durch primär abgeschiedenes Barium entsteht, in quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Schließlich haben TUBANDT und F. LORENZ²⁾ die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes bei der Elektrolyse der regulären Mischkristalle von Jod- und Bromsilber dadurch nachgewiesen, daß sie den Gewichtsverlust, den eine Silberanode beim Stromdurchgange erleidet, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte fanden.

Daß auch bei einheitlichen festen Stoffen die Elektrolyse mit quantitativer Ausbeute durchgeführt werden kann, haben HABER und TOLLOCZKO an reinem Bariumchlorid, BRUNI und SCARPA³⁾ am Silberjodid und TUBANDT und E. LORENZ⁴⁾ am Silberjodid, -bromid und -chlorid gezeigt. In ersterem Falle wurde die Menge Bariumchlorür (BaCl), das durch sekundäre Umsetzung des kathodisch gebildeten Bariums mit Bariumchlorid entsteht, bei den Silberhaloiden die Gewichts Differenz einer Silberanode vor und nach der Elektrolyse bestimmt.

Die bei der Elektrolyse fester Stoffe infolge der konvektiven oder der isolierenden Wirkungen der Anodenprodukte auftretenden Störungen lassen sich verhältnismäßig einfach umgehen, indem man das Anodenmaterial so wählt, daß die zur Entladung gelangenden Anionen mit ihm leicht eine feste Verbindung eingehen, die bei der herrschenden Temperatur selbst ein ausreichendes Leitvermögen besitzt. Die Verwendung von Anoden aus Natriumamalgam bei der Elektrolyse des Glases, aus Kupfersulfür bei der Elektrolyse des Schwefelsilbers durch HITTORF und aus Silber bei der Elektrolyse der Silberhaloidsalze sind bekannte Beispiele. Bei passender Wahl des Anodenmaterials kann man dabei zugleich die Möglichkeit gewinnen, an der Gewichtsänderung der Anode die Gültigkeit des

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 407.

²⁾ *Z. phys. Chem.* **87** (1914), 560.

³⁾ *Rend. della R. Accad. dei Lincei* **22** (1913), 438; *Zentralbl.* 1913 II, 24.

⁴⁾ *Z. phys. Chem.* **87** (1914), 532.

FARADAYSchen Gesetzes zu prüfen, wie dies bei den festen Silberhaloiden durch die oben genannten Autoren geschehen ist. Voraussetzung bleibt aber auch dabei immer, daß die von der Kathode heranwachsenden Metallfäden die Anode nicht zu rasch erreichen. Und eben darin liegt die Hauptschwierigkeit aller derartigen Untersuchungen. Die Abscheidung in Form flüssiger Metall-Legierungen, die bei der Elektrolyse des Glases WARBURG, bei der des Porzellans HABER zum Ziele führte, ist weniger anwendbar, als es zuerst scheinen möchte. Mannigfaltigen von uns in dieser Richtung mit Schwermetallsalzen unternommenen Versuchen blieb jeder Erfolg versagt. Selbst in scheinbar so einfachen Fällen wie der Elektrolyse des Bleichlorids bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Bleis erfolgt die Metallabscheidung in der Weise, daß das geschmolzene Blei sich in feinen Fäden durch den festen Elektrolyten hindurchzieht, die fast noch schneller als die bei niedriger Temperatur entstehenden Metallendriten die Anode erreichen und einen metallischen Nebenschluß zwischen den Elektroden herstellen.

Hinsichtlich dieser Verhältnisse hat sich eine Beobachtung von TUBANDT und E. LORENZ sehr bedeutungsvoll erwiesen, daß nämlich bei der Elektrolyse von regulärem Jodsilber das Metall in verhältnismäßig kohärenter Form zur Abscheidung gelangt und im Unterschied zu anderen Schwermetallsalzen auch bei geringem Elektrodenabstand ziemlich große Mengen von Metall abgeschieden werden können, ohne daß Kurzschluß durch Metallfäden entsteht. Diese Beobachtung legte den Gedanken nahe, die bei anderen festen Elektrolyten bestehenden Schwierigkeiten dadurch zu beheben, daß man sie an der Kathode mit regulärem Jodsilber kombiniert und damit jede kathodische Metallabscheidung in den betreffenden Elektrolyten selbst ausschließt. Es gelang uns so, eine Methode zu gewinnen, welche es ermöglicht, die Elektrolyse fester Stoffe frei von Störungen durchzuführen und dabei die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes mit einer Genauigkeit zu prüfen, die auch bei wäßrigen Lösungen nicht leicht zu erreichen ist. Es ließ sich auf diesem Wege im besonderen auch der Elektrolytcharakter einer Reihe von Stoffen endgültig sicherstellen, die wie das Schwefelsilber und Halbschwefelkupfer teils metallische, teils nichtmetallische Eigenschaften besitzen und durch ihr eigentümliches Verhalten bei der Stromleitung zu vielen Mißdeutungen Anlaß gegeben haben. Es ist uns weiterhin gelungen, die viel erörterte Frage nach der Möglichkeit „gemischten Leitvermögens“, der Koexistenz beider Arten von Elektrizitäts-transport

in einheitlichen Stoffen im positiven Sinne zu entscheiden und dabei auch die Art des Überganges von metallischer zu elektrolytischer Leitung quantitativ näher zu untersuchen. Der durch die Jodsilberkombination gesicherte störungsfreie Verlauf der Elektrolyse hat schließlich auch die Möglichkeit finden lassen, exakte Messungen der Überführung und der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in einheitlichen, festen Elektrolyten durchzuführen, für welche brauchbare Methoden bisher nicht existierten.

In dieser Mitteilung wird zunächst die strenge Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes für eine Reihe von festen Schwermetallsalzen, besonders Haloidverbindungen, und damit die ausgezeichnete Brauchbarkeit der angewendeten Untersuchungsmethode für diese bisher experimentell nur äußerst schwierig zugängige Aufgabe nachgewiesen werden; die weiteren, soeben angedeuteten Fragen werden den Gegenstand demnächst folgender Mitteilungen bilden.

Jodsilber.

Das Jodsilber ist enantiotrop-trimorph. Aus dem Schmelzfluß erstarrt es bei 552° regulär, bei 144.6° erfolgt Umwandlung in die hexagonale Form. Beide Formen gehen bei hohen Drucken (oberhalb 3000 kg/qcm) in eine dritte Modifikation von unbestimmter Kristallform über. Das bei der Fällung aus wäßrigen Lösungen entstehende mikrokristalline Produkt ist identisch mit der aus dem regulären Jodsilber hervorgehenden hexagonalen Form. Das hexagonale Jodsilber ist ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität. Bei gewöhnlicher Temperatur praktisch ein Isolator, erreicht es erst beim Erwärmen ein meßbares Leitvermögen. Der höchste, unmittelbar vor der Umwandlung in die reguläre Form gemessene Wert seines spez. Leitvermögens beträgt nach Messungen von TUBANDT und E. LORENZ 0.00034 . Das reguläre Jodsilber dagegen ist ein ganz vorzüglicher Leiter, der niedrigste Wert seines spez. Leitvermögens, gemessen bei der Temperatur des Umwandlungspunktes, beträgt 1.31 , der höchste, unmittelbar vor dem Schmelzpunkt gemessene Wert 2.64 . Der gewaltige Sprung des Leitvermögens am Umwandlungspunkt auf den fast 4000 fachen Wert, das für einen festen Elektrolyten schon bei mäßiger Temperatur nach den bisherigen Erfahrungen unwahrscheinlich hohe Leitvermögen des regulären Jodsilbers und besonders der Umstand, daß die feste Verbindung besser leitet als die geschmolzene — das spez. Leitvermögen fällt am Schmelzpunkt von 2.64 (fest) auf 2.36 (geschmolzen) —,

legten die Vermutung nahe, daß das reguläre Jodsilber metallisch leitet oder wenigstens ein Teil des Stromes durch Elektronen transportiert wird, also gemischtes Leitvermögen vorliegt, wie es beim hexagonalen Jodsilber durch Belichtung hervorgerufen zu werden scheint. TUBANDT und E. LORENZ haben jedoch unter Anwendung reiner Präparate durch Bestimmung des Gewichtsverlustes einer Silberanode beim Stromdurchgang nachgewiesen, daß das reguläre Jodsilber den Strom rein elektrolytisch leitet, und sein einzigartiges Verhalten molekulartheoretisch zu erklären versucht.

Die verhältnismäßig kohärente Form, in welcher bei der Elektrolyse des regulären Jodsilbers das Metall zur Abscheidung gelangt, ließ es durchaus aussichtsvoll erscheinen, seine quantitative Bestimmung zu versuchen und damit die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes auch von dieser Seite her sicherzustellen.

Das zu diesen Versuchen benutzte Jodsilber wurde dargestellt durch Fällung von Silbernitrat mit Jodkalium, wobei, um die Lichtempfindlichkeit des Produktes zu vermindern, letzteres im Überschuß angewendet wurde. Die Fällung, wie auch alle weiteren Arbeiten mit Jodsilber wurden bei rotem Lichte ausgeführt. Der Niederschlag wurde durch häufige Dekantation sorgfältig ausgewaschen, unter Vermeidung einer Berührung mit Papier abgesaugt und bei allmählich auf 300° erhöhter Temperatur gut getrocknet. Um einwandfreie Präparate zu erhalten, ist bei der Darstellung außer Licht besonders auch jede Spur organischer Substanz mit peinlichster Sorgfalt fernzuhalten; es müssen deshalb Ausgangsprodukte und Wasser, von dem zur völligen Auswaschung der Niederschläge ganz erhebliche Mengen aufzuwenden sind, auch in dieser Richtung von tadelloser Beschaffenheit sein. Beim Schmelzen erleidet völlig reines Jodsilber im Gegensatz zu weniger reinen oder nicht völlig trockenen Präparaten keine merkliche Zersetzung: die Schmelzen sind völlig klar durchsichtig und zeigen auch nach dem Erstarren keinerlei Anzeichen, die auf die Gegenwart von durch thermische Zersetzung entstandenem Silber schließen lassen könnten. Eine Nachbehandlung mit Jod, durch welche unreine Schmelzen leicht von ausgeschiedenem Metall befreit werden können, ist bei mit genügender Sorgfalt dargestellten Präparaten überflüssig. Aus dem Schmelzfluß erstarrtes reguläres Jodsilber ist wie die Schmelze rötlich gefärbt, jedoch wesentlich heller, auch in dickeren Schichten völlig klar durchsichtig und von hornartiger Zähigkeit. Von flüssig-kristalliner Beschaffenheit, auf welche O. LEHMANN aus dem Verhalten zweifellos

unreiner Produkte schloß, kann bei reinem Jodsilber keine Rede sein.¹⁾ Bei der Umwandlung in die hexagonale Form findet ein Farbenwechsel in rein Gelb statt, die Substanz wird undurchsichtig und ziemlich spröde. Gefälltes, wie auch durch Urwandlung aus der regulären Form entstandenes hexagonales Jodsilber läßt sich durch starken Druck zu einer gut zusammenhängenden, metallisch glänzenden, etwas spröden Masse zusammenkitten, die sich von aus dem Schmelzfluß erhaltenen Produkten nicht wesentlich unterscheidet.

a) Reguläres Jodsilber. Ein in der von TUBANDT und LORENZ benutzten Anordnung — ein Platintiegel mit dem eingeschmolzenen Jodsilber als Kathode, ein Feinsilberstab als Anode — mit einem Strom von 0.5 Amp.²⁾ bei etwa 1 qcm Anodenoberfläche und einer Temperatur von 200° ausgeführter Versuch bestätigte, daß auch bei höherer Stromdichte für die an der Anode sich umsetzende Silbermenge sehr exakte Werte sich erzielen lassen. Der ermittelte Anodenverlust betrug gegenüber 0.7832 g im Coulometer abgeschiedenem Silber 0.7838 g, stimmte also mit einem Fehler von nur 0.08 % mit dem theoretischen Werte überein. Nach dem Aufschmelzen und Ausgießen des Jodsilbers aus dem Platintiegel zeigte sich das kathodisch ausgeschiedene Metall ziemlich gleichmäßig in derben Kristallen auf der ganzen Tiegelwand abgeschieden, nur an einzelnen Stellen waren diese etwas tiefer in den Elektrolyten hineingewachsen, hafteten aber überall an der Tiegelwand so fest, daß beim Ausgießen der Schmelze ein Verlust von Silberteilchen kaum zu befürchten ist. Es bleiben jedoch stets sehr erhebliche Mengen Jodsilber an der Tiegelwand und zwischen den Silberkristallen hängen, die durch Abschmelzen nicht zu entfernen sind. Auch an ein Herauslösen des Jodsilbers mit Natriumthiosulfat ist nicht zu denken: Natriumthiosulfat, das einzige Lösungsmittel für Jodsilber, das hier in Betracht kommen kann, löst zusammenhängende Massen der geschmolzenen Substanz nur äußerst langsam und führt bei längerer Berührung zur Bildung merklicher Mengen von unlöslichem Schwefelsilber. Eine direkte Wägung des ausgeschiedenen Silbers war somit unmöglich, ebenso schien bei der großen Menge von die Silberkristalle umschließendem Jodsilber ein Auflösen des Silbers in Salpetersäure und anschließende titrimetrische Bestimmung desselben nicht gut durchführbar. Wir haben deshalb die weiteren

¹⁾ TUBANDT und E. LORENZ, *Z. phys. Chem.* 87 (1914), 527.

²⁾ TUBANDT und LORENZ haben, wie in Berichtigung eines Druckfehlers hier angeführt sei, nur Stromstärken von 0.07 bis 0.08 Amp. angewendet.

Untersuchungen in etwas anderer Versuchsanordnung ausgeführt, die eine möglichst weitgehende Befreiung des ausgeschiedenen Silbers gewährleistete und zugleich gestattete, die Form der Silberausscheidung während der ganzen Dauer des Stromdurchganges genau zu verfolgen.

In ein Reagenzrohr aus schwer schmelzbarem Glase wurde das Jodsilber eingeschmolzen, eine runde, die ganze Weite des Rohres ausfüllende Platinkathode isoliert bis zum Boden eingesenkt, dann die Silberanode, ein etwa 2 cm langer Silberstab von 0.5 cm Durchmesser, an dem mittels einer Bohrung ein als Stromzuführung dienender Silberdraht befestigt werden konnte, und daneben das Schutzrohr des Thermoelementes etwa 1 cm tief eingetaucht und auf die Versuchstemperatur, die gewöhnlich in der Nähe des Umwandlungspunktes des regulären in das hexagonale Jodsilber, also etwa 400° unterhalb des Schmelzpunktes, gehalten wurde, abgekühlt. Der Elektrodenabstand wurde je nach der Menge des an der Kathode abzuscheidenden Silbers bemessen. Bei Abscheidung von Silbermengen bis etwa 1 g genügt in der Regel ein Abstand von 1 cm, man wird ihn jedoch, um mit Sicherheit Kurzschluß durch Metallfäden zu vermeiden, zweckmäßig etwas größer wählen. Das außerordentlich hohe Leitvermögen des Jodsilbers setzt der Größe des Elektrodenabstandes kaum eine Grenze. Das Silber scheidet sich in derben Kristallen ziemlich gleichmäßig auf der Kathodenoberfläche aus. Zuweilen, namentlich bei längerem Stromdurchgange, wachsen aber auch mehrere, manchmal auch nur ein einziges, Silberbäumchen heraus. Da das reguläre Jodsilber auch in mehrere Zentimeter dicker Schicht klar durchsichtig ist, kann man beim Herausheben des Gefäßes aus dem Ofen auch bei schwachem roten Licht in der festen Salzmasse die Elektroden mit den aufgesetzten Silberbäumchen sehr deutlich erkennen und deren Wachsen genau verfolgen. Diese Bäumchen setzen sich nicht wie in analogen Fällen bei anderen festen Elektrolyten aus feinen Metallfäden oder Nadelchen zusammen, sondern sie bestehen aus derben, miteinander fest verwachsenen Kristallen und weisen eine beträchtliche Festigkeit auf. Nach dem Aufschmelzen des Jodsilbers kann man die Kathode mit dem ausgeschiedenen Silber, auch wenn die Bäumchen eine Länge von mehreren Zentimetern erreicht haben, ganz unbedenklich aus der Schmelze herausheben, ohne dabei einen Verlust durch Loslösung einzelner Silberteilchen befürchten zu brauchen. Man kann nun durch Erhitzen in einem Glasrohr und allmähliches Verschieben der

Elektrode in diesem das Jodsilber bis auf einen kleinen Rest von dem Metall abschmelzen. Wenn wegen eines solchen nicht zu entfernenden Jodsilberrestes auch jetzt eine Wägung des Silbers nicht möglich ist, so läßt seine quantitative Bestimmung durch Auflösen in Salpetersäure und Titration der Lösung sich doch glatt durchführen. Nötigenfalls, wenn doch noch an einzelnen Stellen etwas größere Jodsilbermengen zurückgeblieben sind, zerreibt man, nachdem die Hauptmenge des Silbers in Lösung gegangen ist, die Salzkümpchen, um auch davon möglicherweise eingeschlossene Silbertheilchen der Auflösung durch Salpetersäure zugänglich zu machen. Ist alles Silber in Lösung gegangen, kann man nach Verdünnung mit Wasser, ohne von den vorhandenen Jodsilberteilen abzufiltrieren, nach VOLHARD titrieren.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einiger so durchgeführter Versuche zusammengestellt. Neben der kathodisch reduzierten Silbermenge ist auch der Gewichtsverlust der Silberanode mit angeführt. Die kathodisch reduzierte Silbermenge entspricht mit einer für solche Versuche ganz vorzüglichen Genauigkeit dem FARADAYSchen Gesetz.

Temp.	Stromstärke	Im Coulometer ab- geschiedene Silbermenge	Gewichts- verlust der Silberanode	Kathodisch ab- geschiedene Silbermenge	Proz. Stoffumsatz an der	
	Amp.	g	g	g	Anode	Kathode
150°	0.04	0.4771	0.4776	0.4772	100.1	100.02
150°	0.05	0.5334	0.5338	0.5333	100.08	100.0
154°	0.1	0.8387	0.8396	0.8365	100.1	99.75
156°	0.1	0.8214	0.8183	0.8202	99.62	99.86
157°	0.05	0.4448	—	0.4444	—	99.92
200°	0.09	1.4430	—	1.4429	—	100.0

Bequemer noch und mit nicht minderer Genauigkeit ließen sich Versuche durchführen, bei denen das Jodsilber in Form von gepreßtem Pulver verwendet wurde. Reines, trockenes Jodsilber wurde in einer Stahlform mit Hilfe einer starken Differential-Schraubenpresse zu Zylindern von 1 cm Durchmesser und 1 bis 2 cm Länge zusammengepreßt. An die ebenen Endflächen eines solchen Zylinders wurden in einer kleinen Schraubenpresse die Elektroden so fest, als die Sprödigkeit der Salzmasse zuließ, angepreßt. Als Kathode diente ein möglichst glattes Platinblech, als Anode ein quadratisches Silberblech von etwa 1.5 cm Seitenlänge und 1 mm Dicke, dem ein darunter liegendes Platinblech den Strom zuführte. Zwischen die

Elektroden und die Druckflächen der Presse wurden zur Isolation Glimmer- und darunter Asbestplättchen eingeschoben, welche letzteren zugleich durch leichte Federung einen sicheren Kontakt des bei der Umwandlung sich zusammenziehenden Jodsilbers mit den Elektroden gewährleisten.

Nach beendeter Elektrolyse zeigt sich das Silberblech vollkommen gleichmäßig angegriffen; es weist eine Aushöhlung auf, die sich genau der Gestalt des Jodsilberzylinders anpaßt, der gewissermaßen in das Silber hineingeschoben erscheint. An der Berührungsfläche des Jodsilberzylinders mit der Silberanode findet man in der Regel Spuren eines feinen schwarzen Staubes, der als fein verteiltes metallisches Silber identifiziert wurde. Er läßt sich meist leicht von beiden Kontaktflächen abwischen. Die der Anode erscheint dann rein silberweiß und auf der des Jodidzylinders wird kaum eine Veränderung gegenüber ihrem ursprünglichen Aussehen bemerkbar. Die Silberanode kann zur Bestimmung ihres Gewichtsverlustes meist unmittelbar gewogen werden. Zuweilen, besonders wenn der Angriff des Silbers wegen mangelhaften Kontaktes unregelmäßig erfolgt, bleiben aber doch bei der Lostrennung des Silberjodids kleine Salzteilchen an der Anode haften. In diesem Falle wurde das Silberblech vor der Wägung mit Natriumthiosulfatlösung behandelt und danach im Wasserstoffstrom schwach erhitzt. Auch das an der Kathode abgeschiedene Silber löst sich, besonders wenn sie ganz glatt war, beim Öffnen der Presse meist restlos von dieser ab und haftet in einem dichten Netzwerk ziemlich derber Kristalle fest an dem Jodidzylinder, teilweise, jedoch nur selten, tiefer in diesen hineingewachsen. Voraussetzung dafür ist immer, daß der Kontakt des Jodids mit den beiden Elektroden überall gut war, andernfalls kann es vorkommen daß das Silber von einer einzelnen Stelle aus tief in das Jodsilber hineinwächst. Man kann dann das Gewicht des abgeschiedenen Silbers einfach und genau unmittelbar aus der Differenz der Wägungen des Jodidzylinders vor und nach der Elektrolyse bestimmen. Zur Kontrolle wurde die Silberbestimmung stets noch auf titrimetrischem Wege vorgenommen, indem die abgeschiedenen Kristalle von der Hauptmasse des Jodids getrennt, in Salpetersäure gelöst und wie oben nach VOLHARD titriert wurden. Die Übereinstimmung der Resultate beider Bestimmungen war gewöhnlich ganz ausgezeichnet. Wie die folgende Zusammenstellung einiger Versuchsergebnisse zeigt, findet man bei dieser Anordnung das FARADAYSche Gesetz bei der Elektrolyse des regulären Jodsilbers

sowohl für den Vorgang an der Kathode wie auch an der Anode mit größter Genauigkeit — die Abweichungen vom theoretischen Werte betragen nur einige Hundertstel Prozent, fallen also in die Fehlergrenze des Silbercoulometers — erfüllt.

Temperatur	Stromstärke Amp.	Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge g	Gewichtsverlust der Anode g	Kathodisch abgeschiedene Silbermenge		Prozentualer Stoffumsatz an der	
				Wägung g	Titration g	Anode	Kathode
150 °	0.1	0.8071	0.8077	0.8072	0.8079	100.07	100.05
150 °	0.1	0.9211	0.9217	0.9210	0.9209	100.06	100.01
400 °	0.1	0.3997	0.4004	0.3991	0.4001	100.18	100.03
400 °	0.04	0.4217	0.4223	0.4218	0.4217	100.14	100.01

b) Hexagonales Jodsilber. Ganz ebenso wie das regulär kristallisierte Jodsilber verhalten sich hinsichtlich der Form der kathodischen Metallabscheidung die regulären Mischkristalle von Jod- und Bromsilber und Jod- und Chlorsilber, sonst sind wir bisher keinem anderen festen Elektrolyten begegnet, bei dem das Metall in einer ähnlich kohärenten Form an der Kathode abgeschieden wird, wie bei der Elektrolyse des regulären Jodsilbers. Schon die hexagonale Form desselben zeigt ein ganz anderes Verhalten. Bei Durchleitung selbst ganz geringer Stromstärken nimmt der anfänglich sehr große Widerstand ganz rapide ab, und nach kurzer Zeit, bei Anlegung größerer Spannung fast momentan, läßt das erreichte Leitvermögen keinen Zweifel, daß zwischen den beiden Elektroden eine Metallbrücke entstanden ist. Man könnte vermuten, daß die Verschiedenheit der Abscheidungsform des Metalles aus den beiden Jodsilbermodifikationen durch die außerordentliche Verschiedenheit ihres Leitvermögens bedingt ist: Wenn bei der Elektrolyse der hexagonalen Verbindung an einer Stelle Silber in Form eines kleinen Kristalls ausgeschieden worden ist, so wird bei dem enormen Widerstande des Elektrolyten der Strom an dieser Stelle seinen Weg nun hauptsächlich durch das gut leitende Metall nehmen und dadurch dessen rasches Wachsen in der Richtung zur Anode herbeiführen. Wir sind jedoch auch Elektrolyten begegnet, die, wie das Schwefelsilber, noch besser als das reguläre Jodsilber leiten und in denen dennoch die Metallabscheidung in feinsten Fäden erfolgt. Die Silberfäden, die bei der Elektrolyse des hexagonalen Jodsilbers durch dieses hindurchwachsen, sind so außerordentlich fein, daß sie sich in der Masse nur äußerst schwierig auffinden

lassen, auch an der Kathode wird nichts von einer Silberabscheidung sichtbar. Die bis zur Schließung der Metallbrücke zwischen den Elektroden ausgeschiedene Silbermenge ist infolgedessen nur äußerst gering. So ergab z.B. bei einem mit einem Elektrodenabstande von 3 cm bei 140° durchgeführten Versuche die Wägung der Silberanode nur einen Gewichtsverlust von 0.021 g gegenüber einer gleichzeitig im Silbercoulometer abgeschiedenen Silbermenge von 0.5712 g. Danach könnte es aussichtslos erscheinen, den Charakter des Leitvermögens des hexagonalen Jodsilbers in ähnlicher Weise wie bei der regulären Modifikation einwandfrei sicherzustellen. Nur dann, wenn es gelingt, das Durchwachsen der Silberfäden bis zur Anode hin nachweislich zu vermeiden, würde eine solche Prüfung möglich sein. Nach den beim regulären Jodsilber gemachten Erfahrungen scheint der Weg hierzu ohne weiteres gegeben; man schiebt zwischen das hexagonale Jodsilber und die Kathode eine Schicht von regulärem Jodsilber, genügend breit, um eine Berührung des sich auscheidenden Metalls mit dem hexagonalem Jodsilber zu verhindern, dann wird der Stromdurchgang sich ohne Störung vollziehen und aus dem Gewichtsverlust einer mit dem hexagonalen Jodsilber in Berührung stehenden Silberanode die Art des Leitvermögens des letzteren sich ergeben.

Wir haben dies in folgender Weise bewerkstelligt: Ein schwer-schmelzbares Glasrohr wurde genau wie bei den vorbeschriebenen Versuchen beschickt, nur wurde der Elektrodenabstand größer gewählt (er betrug bei zwei von uns durchgeführten Versuchen 5.5 und 4.7 cm) und dicht an der Silberanode vorbei das Thermoelement so tief in die Schmelze eingesenkt, daß die Lötstelle fast 1 cm tiefer hineinragte als die Anode. Dann wurde die Ofentemperatur so reguliert und die Zelle so weit aus dem Ofen gehoben, daß der der Kathode anliegende Teil des Jodsilbers auf einer Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes erhalten wurde, während die Temperatur an der Anodenseite so weit sank, daß hier Umwandlung des Jodsilbers in die hexagonale Form eintrat. Einpacken des aus dem Ofen herausragenden Teiles der Zelle in Asbest verhinderte ein zu weites Heruntergehen der Temperatur. Es ließ sich so leicht erreichen, daß an der Stelle, wo die Lötstelle des Thermo-elementes sich befand, sich eine ziemlich konstante Temperatur unterhalb des Umwandlungspunktes einstellte (sie betrug bei den beiden durchgeführten Versuchen etwa 120°), wodurch die Gewähr gegeben wurde, daß die Silberanode sich nur mit hexagonalem Jod-

silber in Berührung fand und von der regulären Form durch eine mindestens 1 cm breite Schicht getrennt war. Durch kurzes Heben des Rohres konnte man sich leicht davon überzeugen: das undurchsichtige hexagonale Jodsilber war an der gewünschten Stelle von dem klar durchsichtigen regulären durch eine ziemlich scharfe Grenze getrennt. Da der obere Teil des Glases bei der Umwandlung des regulären in das hexagonale Jodsilber infolge der damit verbundenen ziemlich beträchtlichen Ausdehnung des letzteren zersprengt wird, war zum Schutz ein zweites, etwas weiteres Reagenzrohr darüberschoben worden.

Der Stromdurchgang vollzog sich unter nur geringfügiger Änderung des Widerstandes, die darauf zurückzuführen ist, daß bei dem hohen Widerstande des hexagonalen Jodsilbers trotz der angewandten niederen Stromstärke eine merkliche Temperaturerhöhung dieser Schicht eintritt. Dabei stieg jedoch die Temperatur nicht über 134° , blieb also mindestens 10° hinter dem Umwandlungspunkt zurück. Obwohl bei den Versuchen Silbermengen bis fast 1 g ausgeschieden wurden, wurden keinerlei Anzeichen einer Metallbrückenbildung bemerkbar. Der Durchblick durch die klar durchsichtige Schicht des regulären Jodsilbers ließ bei Unterbrechung des Stromflusses erkennen, daß die Silberkristalle tatsächlich noch etwa 1 cm von der undurchsichtigen Schicht des hexagonalen Jodsilbers entfernt waren. Folgende Resultate wurden erhalten:

Stromstärke Ampere	Im Coulometer ausgeschiedene Silbermenge g	Gewichtsverlust der Anode g	Kathodisch ausgeschiedene Silbermenge g
0.01	0.9616	0.9627	0.9593
0.01	0.8806	0.8823	—

Der Gewichtsverlust der Anode stimmte bei beiden Versuchen mit dem FARADAYschen Gesetz also gut überein, das geringe Mehr von etwa 0.2%, um das er größer ist als die im Coulometer reduzierte Silbermenge ist wie bei den Versuchen mit regulärem Jodsilber durch die Bildung von Anodenstaub verursacht, der beim Loslösen der Anode am Jodsilber hängen blieb. Bei Versuch 1 ist auch die an der Kathode aus dem regulären Jodsilber ausgeschiedene Silbermenge bestimmt worden; der dafür erhaltene mit dem theoretischen gut übereinstimmende Wert bestätigt, daß der Stromdurchgang der Erwartung gemäß ganz ohne Störung verlaufen ist. Wie das reguläre leitet demnach auch das hexagonale Jodsilber, wenn es voll-

kommen rein ist und vor Licht geschützt gehalten wird, den Strom rein elektrolytisch. Im Hinblick auf die Untersuchungen von SCHOLL¹⁾ und WILSON²⁾, nach denen belichtetes Jodsilber im wesentlichen metallisch leitet, schien es nützlich, den reinen Elektrolytcharakter der unbelichteten reinen Verbindung vollkommen sicherzustellen.

Chlor- und Bromsilber.

Chlor- und Bromsilber, mit der gleichen Sorgfalt wie das Jodsilber aus reinsten Materialien unter völligem Ausschluß von Licht und organischer Substanz dargestellt, lassen sich ohne Zersetzung schmelzen. Die wiedererstarren Schmelzen sind auch ohne die bei minder sorgfältig gewonnenen Produkten erforderliche Nachbehandlung der geschmolzenen Massen mit Halogen klar durchsichtig, die Silberchloridschmelze farblos, die Silberbromidschmelze honiggelb gefärbt; sie besitzen beide deutlich kristallinische Struktur. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 455° (AgCl) und 422° (AgBr). Auf der Leitfähigkeitskurve tritt der Schmelzpunkt mit größter Schärfe hervor. Unterhalb des Schmelzpunktes läßt dagegen die Kurve nicht die leiseste Andeutung einer Strukturveränderung erkennen. Beide Salze existieren nur in einer festen (regulären) Form. Von verschiedenen Autoren in der festen Phase zuweilen beobachtete Andeutungen einer Unstetigkeit dürften ihre Ursache in geringen Verunreinigungen haben, die nur durch äußerste Sorgfalt bei der Herstellung und Behandlung der beiden Salze ferngehalten werden können.

Gefälltes und scharf getrocknetes Chlor- und Bromsilber lassen sich durch starken Druck zu völlig kohärenten Massen zusammendrücken. Diese sind wie die erstarrten Schmelzen von hornartiger Zähigkeit, jedoch minder durchsichtig. Wie das hexagonale Jodsilber bei niederen Temperaturen fast vollständige Isolatoren, erlangen beide Salze bei höheren Temperaturen, besonders in der Nähe des Schmelzpunktes, ein nicht unbeträchtliches Leitvermögen.³⁾

Gleichstrom ruft dieselben Erscheinungen wie bei dem hexagonalen Jodsilber hervor, es entsteht sehr rasch Kurzschluß durch Metallfäden. Selbst bei einem Elektrodenabstande von 15 cm und Anwendung ganz geringer Stromstärken (0.001 Amp.) ist meist schon nach wenigen Minuten, wenn erst ganz minimale Silbermengen ab-

¹⁾ *Ann. d. Phys.* [IV] 16 (1905), 193 u. 417.

²⁾ *Ann. d. Phys.* [IV] 23, (1907), 107.

³⁾ TUBANDT und E. LORENZ, *Z. phys. Chem.* 87 (1914), 522.

geschieden sind, eine metallische Verbindung zwischen beiden Elektroden hergestellt. Diese gibt sich sofort an der rapiden Widerstandsabnahme und starken Schwankungen des Amperemeters zu erkennen, welche letztere dadurch zustande kommen, daß die äußerst feinen Silberfäden in dem Augenblick, wenn durch sie die Metallverbindung zwischen den beiden Elektroden hergestellt ist, infolge des dabei auftretenden stärkeren Stromstoßes durchschmelzen, dann immer wieder von neuem sich abwechselnd schließen und zerreißen. Läßt man dies einige Zeit geschehen, so findet man nach dem Aufschmelzen der Salzmasse in dieser ein Netzwerk äußerst feiner Silberfäden vor, deren Gesamtgewicht weit hinter dem Äquivalent der durch die Schmelze geflossenen Strommenge zurückbleibt. Eine Prüfung der Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes ist unter diesen Umständen besonders beim Chlorsilber — beim Bromsilber ergaben sich einigemal wenigstens Annäherungswerte — nicht durchführbar.

Diese Schwierigkeit wurde, ähnlich wie beim hexagonalen Jodsilber, dadurch überwunden, daß wir die beiden Salze an der Kathodenseite mit regulärem Jodsilber kombinierten, so daß die Silberabscheidung in diesem erfolgte und ein Durchwachsen der Silberfäden vermieden wurde. Auf diesem Wege wurde es möglich, die strenge Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes nicht nur für den Anodenvorgang, sondern bei geeigneter Versuchsanordnung auch für den Kathodenvorgang nachzuweisen. Die beiden Salze wurden sowohl in Form erstarrter Schmelzen als auch in Form gepreßter Pulver angewendet.

Im ersteren Falle wurde in ein Rohr aus schwerschmelzbarem Glase Jodsilber in einer Schichthöhe von 3—4 cm eingeschmolzen, die scheibenförmige Platinkathode bis auf den Boden eingesenkt und die Schmelze zum Erstarren gebracht. Die dabei an der Oberfläche immer entstehende trichterförmige, oft sehr tiefe, zuweilen kanalartig bis in die Nähe der Elektrode sich fortsetzende Einsenkung muß, um spätere Störungen auszuschließen, beseitigt werden, was sich durch vorsichtiges Aufschmelzen der oberen Salzschrift mit der Lampe unschwer erreichen läßt. Um Umwandlung in die hexagonale Form und damit Zertrümmerung des Glasrohres zu vermeiden, ist das Jodsilber dauernd im Ofen bei einer Temperatur über dem Umwandlungspunkt zu erhalten. In ein zweites, etwas engeres Rohr wurde bis zu einigen Zentimetern Schichthöhe Chlor- bzw. Bromsilber eingeschmolzen, die Silberanode eingeführt, erstarren gelassen, das Glasrohr vorsichtig zertrümmert und von der Salz-

masse abgelöst. Da im Gegensatz zum Jodsilber festes Chlor- oder Bromsilber an reinen Glaswänden nicht haften, ist letzteres ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen. Die den Silberstab enthaltenden Salzzylinder wurden dann in das Rohr mit dem Jodsilber eingeführt und vor der Lampe vorsichtig mit diesem verschmolzen.

Diese Versuchsanordnung bedingt, daß die Elektrolyse bei Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes des niedrigst schmelzenden Gemisches der Systeme AgCl-AgJ bzw. AgBr-AgJ ausgeführt werden muß, da nur in diesem Falle die erzielten Resultate auf festes Chlor- und Bromsilber bezogen werden können. Wenn bei höherer Temperatur an der Berührungsstelle der beiden Salzzylinder teilweise Schmelzung eintritt, gelangt bei Stromdurchgang sehr leicht geschmolzene Substanz bis an die Elektrode, so daß der Strom in der Hauptsache durch die Schmelze und nicht durch die festen Salze geleitet, der ganze Versuch mithin unbrauchbar wird. In der festen Salzmasse etwa vorhandene Sprünge fördern diesen Transport von Schmelze nach der Anode sehr stark, aber auch in völlig rißfreien Stücken kann man die Ausbreitung der Flüssigkeit in der Richtung zur Anode deutlich erkennen. In vorher ganz farblosen, klar durchsichtigen Chlorsilberzylindern wurden nach solchen Versuchen wiederholt gelbe Adern beobachtet, zuweilen war auch der ganze Zylinder schließlich gelb gefärbt. Es liegen hier ganz ähnliche Erscheinungen vor, wie sie von O. LEHMANN¹⁾ bei mikroskopischen Untersuchungen der Elektrolyse von regulärem, infolge von Verunreinigungen geschmolzene Substanz einschließenden Jodsilber beobachtet wurden.

Die Erstarrungspunkte²⁾ der niedrigst schmelzenden Gemische AgCl-AgJ und AgBr-AgJ liegen bei 215° bzw. 378° . Dementsprechend wurden die Versuche mit Chlorsilber bei 200° , die mit Bromsilber bei 210° bis 240° ausgeführt; bei diesen Temperaturen ist jede teilweise Verflüssigung an der Berührungsstelle der beiden Salzzylinder und damit jede Störung des Verlaufs der Elektrolyse in der Chlor- und Bromsilberschicht ausgeschlossen. Da die beiden festen Silberhaloide bei so niedriger Temperatur sehr schlechte Leiter sind, zumal auch der Kontakt der Silberanode mit dem festen Elektrolyten bei diesen beiden Salzen oft zu wünschen übrig läßt und gewöhnlich nur durch dauernden Druck aufrecht erhalten werden konnte, er-

¹⁾ Wied. Ann. 24 (1885), 24.

²⁾ TUBANDT und F. LORENZ, Z. phys. Chem. 87 (1914), 549 und 558.

reichen die hindurchfließenden Stromstärken nur wenige Milliampere. Der dauernd hoch bleibende Widerstand ist zugleich das sicherste Zeichen, daß im Verlaufe der Elektrolyse Schmelzungen durch JOULEsche Wärme vermieden bleiben. Je zwei Versuche mit Chlor- und Bromsilber, bei denen dasselbe Jodsilber, ohne wieder aufgeschmolzen zu werden, zweimal hintereinander verwendet wurde, das kathodisch reduzierte Silber also die Summe des Stromeffektes zweier aufeinander folgender Elektrolysen darstellt, ergaben folgende Resultate, welche die Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes ebenfalls mit einer Genauigkeit von einigen Hundertstel Prozent erweisen.

Elektrolyt	Temp.	Strom- stärke Amp.	Im Coulo- meter ab- geschiedene Silber- menge g	Gewichts- verlust der Silber- anode g	An der Kathode abge- schiedene Silber- menge g	Stromausbeute an der	
						Kathode %	Anode %
Chlorsilber	200°	0.001—0.01	0.6446	0.6443	1.4429	100.0	99.96
	200°	0.001—0.01	0.7984	0.7987			100.03
Bromsilber	210°	0.05	0.5803	0.5801	0.9568	99.66	99.97
	240°	0.05	0.3798	0.3775			99.40

Schmilzt man bei der Kombination mit Jodsilber die Salzmassen nicht aneinander, sondern preßt sie nur mit gut polierten Flächen aufeinander, so läßt sich die Prüfung des Gesetzes nicht nur am Anodenvorgange, sondern auch durch Bestimmung der Wanderung der Silberionen durchführen. In der bei Jodsilber beschriebenen Apparatur preßten wir einen Chlor- bzw. Bromsilberzylinder mit einem Jodidzylinder zwischen den Elektroden in der Weise aneinander, daß die ersteren mit der Silberanode in Berührung standen. Nach dem Stromdurchgange lassen sich diese Zylinder ohne Schwierigkeit von der Silberanode abheben, die auch hier ganz gleichmäßig angegriffen erscheint und ohne Weiterbehandlung gewogen werden kann. Der Bromsilberzylinder löst sich, vollständige Reinheit der verwendeten Salze vorausgesetzt, auch von dem Jodidzylinder ganz von selbst los, der Chloridzylinder haftet meist ziemlich fest an dem Jodid, läßt sich aber durch leichten seitlichen Druck, den man am besten durch Einspannen des Chloridzylinders in den Schraubstock bewirkt, leicht von diesem trennen, ohne daß die Berührungsflächen Zeichen einer stattgehabten Verkittung erkennen lassen. Die Wägung der Zylinder vor und nach der Elektrolyse ergibt, daß durch die Berührungsflächen genau dem Stromäquivalent entsprechende Mengen

von Silber aus dem Chlorid- bzw. Bromidzylinder in das Jodsilber übergetreten sind, die strenge Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes bei der Elektrolyse von Chlor- und Bromsilber also auch von dieser Seite experimentell gesichert ist. Die Versuche mit Chlorsilber wurden bei 195° mit einer Stromstärke von ca. 0.003 Amp., die mit Bromsilber bei 180° und 0.005 Amp. ausgeführt.

	Ver- such 1	Ver- such 2	Ver- such 3
Chlorsilber.			
Im Coulometer abgeschiedenes Silber in g	0.0973	0.1191	0.1104
An der Kathode abgeschiedenes Silber in g	0.0973	0.1193	0.1105
Gewichtsverlust der Silberanode in g	0.0975	0.1192	0.1103
Gewicht des Chloridzylinders vor der Elektrolyse .	2.7114	2.9195	3.5587
„ „ „ nach „ „ „ .	2.7115	2.9199	3.5590
„ „ Jodidzylinders vor der Elektrolyse . . .	4.4478	3.9539	4.0006
„ „ „ nach „ „ „ 1) .	4.5449	4.0728	4.1107
Bromsilber.			
Im Coulometer abgeschiedenes Silber in g	0.1092	0.1373	
An der Kathode abgeschiedenes Silber in g	0.1090	0.1374	
Gewichtsverlust der Silberanode in g	0.1093	0.1370	
Gewicht des Bromidzylinders vor der Elektrolyse .	3.3522	3.3585	
„ „ „ nach „ „ „ .	3.3523	3.3587	
„ „ Jodidzylinders vor der Elektrolyse . . .	4.4911	4.7379	
„ „ „ nach „ „ „ 1) .	4.6001	4.8750	

Der glatte Übergang genau bestimmter Stoffmengen durch die Grenze Silberchlorid/Silberjodid und Silberbromid/Silberjodid, wie er sich bei diesen Versuchen ohne erkennbare Änderung der Grenzflächen vollzieht, legte es nahe, auch den Stofftransport durch die Grenze zweier aneinander stoßender Zylinder aus demselben Stoff einer näheren Untersuchung zu unterziehen und darauf eine Methode zur Bestimmung der Überführung der Ionen in festen Elektrolyten zu gründen. Mit einer größeren Anzahl von festen Stoffen unternommene Versuche haben gezeigt, daß Überführungsmessungen auf diesem Wege tatsächlich ohne Schwierigkeit durchführbar sind und zu völlig eindeutigen Resultaten führen. In einer folgenden Mitteilung wird darüber berichtet werden.²⁾

Silbernitrat.

Festes Silbernitrat (Schmelzpunkt 209°, Umwandlungspunkt 159°) leitet bei gewöhnlicher Temperatur den elektrischen Strom kaum

¹⁾ Gewogen mit dem daran haftenden Silber.

²⁾ Eine kurze Mitteilung darüber findet sich in *Mitt. d. Naturf. Ges. zu Halle*, Bd. IV (1917), 21.

merklich. Über das Leitvermögen, das es beim Erhitzen erlangt, liegen zuverlässige Messungen nicht vor. BRAUN¹⁾ fand für das eben erstarrte Salz ein Leitvermögen, das fast halb so groß war, wie das, welches das geschmolzene Salz kurz vor dem Erstarrungspunkt besitzt; der von ihm angegebene Wert dürfte jedoch infolge von Dendritenbildung — BRAUN benutzte bei seinen Messungen Gleichstrom —, vielleicht auch infolge noch nicht vollständiger Erstarrung wohl erheblich zu hoch gegriffen sein.

Läßt man durch festes Silbernitrat zwischen Silberelektroden Gleichstrom hindurchfließen, so wachsen mit größter Geschwindigkeit feinste Silberfäden von der Kathode zur Anode hindurch, so daß schon kurze Zeit nach Stromschluß metallischer Kurzschluß herbeigeführt wird. Man kann die Metallfäden nach der Elektrolyse in Form eines feinen dunklen Streifens durch den klar durchsichtigen Elektrolyten hindurchschimmern oder in Form äußerst feiner Silberlamellen zwischen Salzmasse und Glaswand sich hinziehen sehen. Bei einem Versuche, der bei 170° mit einem Elektrodenabstande von 2.2 cm durchgeführt wurde, waren anfänglich 120 Volt erforderlich, um einen Strom von 0.02 Amp. hindurchzuleiten, bereits nach 5 Minuten flossen bei nur 60 Volt Spannung 0.05 Ampere hindurch, welcher Wert sich dann nicht weiter veränderte. Als 0.6580 g im Coulometer abgeschieden worden waren, hatte das Anodengewicht nur um 0.0176 g abgenommen. Auf diesem Wege ist danach auch hier an eine Prüfung des FARADAYSchen Gesetzes nicht zu denken.

Aber auch die Kombination mit Jodsilber bietet in diesem Falle die größten Schwierigkeiten. Diese liegen darin begründet, daß Silbernitrat und Jodsilber miteinander Gemische bilden, deren Schmelzpunkt weit unterhalb des Umwandlungspunktes des Jodsilbers, der bei diesen Versuchen niedrigst zulässigen Temperatur, liegt; SCARPA²⁾ fand das Eutektikum bei 80°. Die Folge davon ist, daß an der Berührungsstelle der beiden Zylinder stets eine flüssige Schicht entsteht, die, wenn sie sich ausbreiten kann, Stromunterbrechung und, wenn man den Nitratzylinder nachschiebt, eine vollständige Schmelzung desselben herbeiführen kann. In Fällen wieder, wo dies vermieden werden konnte, machte sich die bereits beim Chlorsilber beschriebene Erscheinung geltend, daß, wenn auch der Nitratzylinder im ganzen unverändert blieb, in feinen Kanälen durch ihn hindurch geschmolzene Substanz bis an die Anode gelangt, was

¹⁾ *Pogg. Ann.* **154** (1875), 161.

²⁾ *Atti R. Accad. dei Lincei* **22 II** (1913), 452; *Chem. Zentralbl.* **1914 I**, 227.

nach der Abkühlung des Zylinders sich in einer deutlichen Gelbfärbung und Trübung der vorher völlig farblosen und klar durchsichtigen Salzmasse zu erkennen gab. Unter diesen Verhältnissen blieb, um zum Ziele zu gelangen, nichts anderes übrig, als zu versuchen, die Elektrolyse abzubrechen, ehe Jodsilber bis in unmittelbare Nähe der Silberanode gelangt war. Die Kontrolle darüber, daß dies tatsächlich unterblieb, wurde durch die Feststellung ausgeführt, daß nach beendeter Elektrolyse das Silbernitrat in einer Schichtdicke von mindestens 0.5 cm von der Silberanode ab völlig farblos war und daß diese Schicht sich in viel Wasser ohne Trübung auflöste. In folgender Tabelle sind zwei solcher Versuche angeführt, von denen der eine sich auf die α -, der andere auf die β -Modifikation des Silbernitrats bezieht. Ihre Ausführung geschah nach der ersten der beim Chlorsilber angegebenen Arbeitsweisen. Die Länge des Nitratzylinders betrug im ersten Falle 3 cm, im zweiten 3.5 cm vor, 3.2 cm nach der Elektrolyse.

	β -Silbernitrat	α -Silbernitrat
Temperatur	155°	170°
Stromstärke in Amp.	0.05	0.05
Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge in g	0.4448	0.4662
Gewichtsverlust der Silberanode in g	0.4442	0.4668
An der Kathode abgeschiedene Silbermenge in g	0.4444	0.4650
Stromausbeute an der Anode	99.89 %	99.75 %
„ „ „ Kathode	99.92 %	100.18 %

An den für das anodisch „aufgelöste“ Silber angeführten Werten ist eine kleine Korrektur angebracht. Beim Loslösen der Silberanode von der Salzmasse findet man stets, ähnlich wie bei den Silberhaloiden, eine kleine Menge von Silber als feines schwarzes Pulver an letzterer haften. Sie betrug beim ersten Versuch 0.0027 g, beim zweiten 0.00205 g. Um den wirklichen Gewichtsverlust der Anode zu erhalten, sind diese Beträge von den durch Wägung erhaltenen Werten zu subtrahieren. Der korrigierte Wert stimmt mit dem theoretisch zu erwartenden gut überein, so daß auch hier die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes für die beiden Formen des Silbernitrats eine hinreichend genaue Bestätigung erfährt.

Bleihaloide.

Der glatte Verlauf, mit welchem die „Lösung“ einer Silberanode in Berührung mit festen Silbersalzen sich vollzieht, und die Einfachheit und Sicherheit ihrer analytischen Behandlung ließen es aus-

sichtsvoll erscheinen, in gleicher Weise wie bei den Silbersalzen auch bei der Untersuchung des Leitvermögens anderer Salze Silberanoden zu verwenden. Das setzt, um zu brauchbaren Resultaten zu führen, zweierlei voraus. Es können zu diesen Versuchen nur solche Verbindungen in Frage kommen, die bei der zur Erzielung eines ausreichend hohen Leitvermögens anzuwendenden höheren Temperatur mit Silber nicht schon rein chemisch reagieren. Aus diesem Grunde scheiden z. B. feste Quecksilbersalze, die mit metallischem Silber schon bei ziemlich niedrigen Temperaturen unter Amalgambildung in Reaktion treten, vollständig aus. Zweite Vorbedingung ist, daß das infolge der Bildung von Silbersalz bei der Elektrolyse an der Anode auftretende binäre Salzgemisch bei der Versuchstemperatur vollkommen fest bleibt und nicht etwa durch Schmelzung ein flüssiges oder halbflüssiges System entsteht. Um darüber völlige Sicherheit zu haben, muß das Schmelzdiagramm des betreffenden Salzgemisches bekannt sein und die Elektrolyse bei Temperaturen ausgeführt werden, die möglichst weit unterhalb des Schmelzpunktes des niedrigst schmelzenden Gemisches liegen.

Wir haben in dieser Weise zunächst die Bleihaloid- näher untersucht. Die verwendeten Substanzen waren reinste Präparate des Handels; sie wurden mehrmals umkristallisiert, im Vakuum-exsikkator unter wiederholtem Zerreiben getrocknet, dann zur Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren im trockenen Stickstoffstrom vorsichtig erhitzt und schließlich bei den Schmelzpunkt nur wenig überschreitender Temperatur geschmolzen. Anzeichen irgendwelcher Zersetzung der Salze bei dieser Behandlung wurden nicht beobachtet. Im erstarrten Zustande sind die Chlor- und Brombleischmelzen farblos und vollkommen klar durchsichtig, das Jodblei ist rein gelb gefärbt und undurchsichtig. Erfolgt die Erstarrung langsam, so treten zahlreiche Sprünge in den festen Salzmassen auf. Bei rascher Abkühlung ist deren Zahl erheblich geringer. Die drei Salze lassen sich leicht zu feinen Pulvern zerreiben; durch starken Druck erhält man daraus gut zusammenhängende, jedoch ziemlich spröde Massen.

Die Zustandsdiagramme der Bleihaloid-Silberhaloid-gemische.

Zur Ermittlung der bei der Elektrolyse aus dem oben angeführten Grunde höchst zulässigen Temperaturen wurden zunächst durch Aufnahme der Abkühlungskurven die Zustandsdiagramme der drei in Frage kommenden binären Systeme AgCl-PbCl_2 , AgBr-PbBr_2 und

AgJ-PbJ₂ festgestellt. Als Schmelzgefäße dienten Röhren von ungefähr 18 cm Länge und 1 cm Weite aus schwer schmelzbarem Glas, welche in einem röhrenförmigen Nickelgefäß in Asbest eingepackt wurden. Die Erhitzung erfolgte im gut verschlossenen Heraeusofen. Um möglichst kleine Abkühlungsgeschwindigkeiten zu erzielen, wurde nötigenfalls während der Abkühlung ein Strom passend gewählter Stärke durch den Ofen hindurchgeleitet. Zur Temperaturmessung diente ein geeichtes Silber-Konstantanelement und ein Millivoltmeter von Siemens-Halske. Die Konzentration der Schmelzen wurde im Abstände von 10 zu 10 Mol-Prozenten variiert. Die Gewichtsmenge der verschiedenen Mischungen betrug bei den Chloriden und Bromiden jedesmal 10 g, bei den Jodiden wurde wegen der Kleinheit der Wärmeeffekte die doppelte Menge angewendet. Die Leichtzersetzlichkeit der Schmelzen des Bleibromids und besonders des Bleijodids macht es nötig, die Erhitzung in trockener Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen. Für die Schmelzpunkte der sechs reinen Salze wurden mit Hilfe der Abkühlungs- und Erhitzungskurven die folgenden Werte ermittelt:

Bleichlorid	498°	Silberchlorid	455°
Bleibromid	373°	Silberbromid	422°
Bleijodid	402°	Silberjodid	552°

Leitfähigkeitsmessungen ergaben damit nahe übereinstimmende Werte. Der Schmelzpunkt des Bleijodids wird auch bei Präparaten, die mit größter Sorgfalt behandelt wurden, als Folge der Leichtzersetzlichkeit dieses Salzes häufig zu niedrig gefunden. Die in der Literatur angeführten Werte weichen dementsprechend ziemlich stark voneinander ab. Der von uns ermittelte Wert 402° stimmt mit dem von SANDONINI gefundenen Höchstwerte von 400° gut überein. Wir haben bei unseren Untersuchungen nur Präparate mit diesem Höchstwert des Schmelzpunktes verwendet.

Bleichlorid-Silberchlorid. Dieses System stellt, wie aus dem Zustandsdiagramm ersichtlich, den einfachsten Typus dar: die beiden Salze sind im festen Zustande nicht mischbar. Die bei der Aufnahme der Abkühlungskurven erhaltenen Resultate sind in Tab. 1 und Fig. 1 wiedergegeben. Bei 40 Mol-Prozent PbCl₂ kristallisiert die ganze Schmelze bei einer Temperatur von 314°. Diese Konzentration stellt als Schnittpunkt der Kurven der primären Ausscheidungen gerade das Eutektikum dar. Der Mittelwert der Temperaturen aller anderen eutektischen Kristallisationen beträgt 311.4°, weicht also nur wenig von jener Temperatur ab. Sowohl bei dem

Tabelle 1.

Gehalt an Bleichlorid		Temperatur der primären Ausscheidung	Temperatur der eutektischen Kristallisation
Mol-Prozente	Gewichtsprozente		
0	0	455°	—
10	17.74	421°	313°
20	32.66	384°	312°
30	45.40	347°	312°
40	56.40	—	314°
50	66.00	351.5°	311°
60	74.43	391.5°	310°
70	81.91	419°	311°
80	88.59	447°	310°
90	94.58	473°	311°
100	100	498°	—

reinen Bleichlorid wie auch bei den meisten Gemischen wurden bei der primären und bei der eutektischen Kristallisation geringe Unterkühlungen beobachtet, die jedoch durch Rührung mit dem Thermo-
element sich leicht vermeiden ließen.

Fig. 1.

Bleibromid-Silberbromid. Bleibromid gibt mit Silberbromid eine feste Verbindung von der Zusammensetzung $2\text{PbBr}_2 \cdot \text{AgBr}$. Das erste Eutektikum, zu dem die Gemische von 0 bis 66.67 Mol-Prozenten (79.63 Gewichtsproz.) PbBr_2 gehören, liegt nach Extrapolation aus den Temperaturen der primären Ausscheidungen bei einer Konzentration von 46 Mol-Proz. PbBr_2 und einer Temperatur von 276° . Als Mittelwert aller anderen eutektischen Kristallisationen bis zu der angegebenen Konzentrationsgrenze ergibt sich in guter Übereinstimmung damit 275.7° . Von 66.67 bis 100 Mol-Proz. PbBr_2 trat die eutektische Kristallisation in allen Mischungen bei einer Temperatur von 295° ein. Die Abkühlungskurve des Gemisches mit 66.67 % PbBr_2 läßt nur einen, und zwar genau bei der Temperatur der zweiten eutektischen Kristallisation gelegenen, scharf ausgeprägten Haltepunkt erkennen, das Gemisch verhält sich also wie ein reiner Stoff. Der Erstarrungspunkt der Verbindung fällt mit dem extrapolierten Schnittpunkt der Kurven der primären Ausscheidungen zusammen. Eine ganz schwache, kaum merkliche Unstetigkeit auf der Abkühlungskurve in der Nähe der Temperatur des ersten Eutektikums (276°) deutete darauf hin, daß das Gemisch noch einen geringen Überschuß der einen Komponente über das der Verbindung entsprechende Mischungsverhältnis enthielt.

Tabelle 2.

Gehalt an Bleibromid		Temperatur der primären Ausscheidung	Temperatur der	
Mol-Prozente	Gewichtsprozente		ersten eutektischen	zweiten Kristallisation
0	0	422°	—	—
10	17.84	395°	274.8°	—
20	32.82	366°	275.5°	—
30	45.58	330°	275°	—
40	56.68	296°	276.3°	—
50	66.15	280°	275.4°	—
60	74.57	290°	275.2°	—
66.67	79.63	295°	[275.2°]	—
70	82.02	300°	—	295°
80	88.66	317°	—	295°
90	94.62	344°	—	295°
100	100	373°	—	—

Während die beiden reinen Komponenten ohne erhebliche Unterkühlung kristallisieren, wurden bei den Gemischen bei der primären wie auch bei der eutektischen Kristallisation durchweg Unterkühlungen von 3° bis 7° beobachtet, bei dem Gemisch mit

66.67 % PbBr_2 (Verbindung $\text{AgBr} \cdot 2 \text{PbBr}_2$) betragen diese etwa 2° . Durch vorsichtiges Rühren mit dem Thermoelement ließen sie sich jedoch auf ein Minimum beschränken.

Fig. 2.

Bleijodid-Silberjodid. Die Festlegung des Zustandsdiagrammes dieses Systems bereitete infolge der Kleinheit der bei der primären Kristallisation auftretenden Wärmeeffekte einige Schwierigkeit. Trotz vorsichtiger Erhitzung im trockenen Kohlensäurestrom machten sich bei einigen Gemischen auch Zeichen beginnender Zersetzung bemerkbar, die wohl die Ursache sind, daß die bei verschiedenen Versuchsreihen beobachteten Temperaturen beginnender Kristallisation um einige Grad voneinander abweichen. Die in Tab. 3 angeführten Daten sind Mittelwerte aus drei Versuchsreihen. Wie das in Fig. 3, bei den angedeuteten Unsicherheiten mit einigem Vorbehalt wiedergegebene Zustandsdiagramm zeigt, bildet das Bleijodid mit dem Silberjodid eine feste Verbindung von der Zusammensetzung $\text{PbJ}_2 \cdot 4 \text{AgJ}$ mit dem Schmelzpunkt 395° . Bei 115° erfolgt eine Umwandlung dieser Verbindung, nachdem bei den jodsilberreicheren Gemischen vorher Umwandlung des primär ausgeschiedenen Jodsilbers, und zwar bei Zunahme des Bleijodidgehaltes mit

Tabelle 3.

Gehalt an Bleijodid		Temperatur der pri- mären Aus- scheidung	Temperatur der eutekti- schen Kri- stallisation	Erste Um- wandlung	Zweite Um- wandlung
Mol- Prozente	Gewichts- prozente				
0	—	552°	—	144.6°	—
5	9.41	507°	395°	140°	115°
10	17.91	465°	395°	139.5°	115°
15	24.44	429°	395°	137°	114°
20	32.93	393°	[393°]	—	112°
25	39.54	381°	—	—	110°
30	45.69	374°	—	—	112°
40	56.69	359°	—	—	110°
50	66.26	350°	—	—	110°
60	74.65	344°	—	—	112°
70	82.08	358°	—	—	110°
80	88.70	373°	—	—	[110°]
90	94.64	388°	—	—	—
100	—	402°	—	—	—

Fig. 3.

wachsender Unterkühlung, stattgefunden hat. Bei den Gemischen von 20 bis 100 Mol-Prozent Bleijodid wurde von einer eutektischen Kristallisation nichts bemerkbar; man erhält für die Temperaturen beginnender Kristallisation eine Kurve, die vollständiger Mischbarkeit der Verbindung $\text{PbJ}_2 \cdot 4 \text{AgJ}$ mit Bleijodid entsprechen würde. Dem steht jedoch gegenüber, daß diese Gemische bei derselben Temperatur Umwandlung erleiden, die gegenüber der Umwandlungstemperatur der Verbindung $\text{PbJ}_2 \cdot 4 \text{AgJ}$ um 3° bis 5° verzögert erscheint und die bis 70 Mol-Prozent PbJ_2 deutlich, bei 80 Mol-Prozent eben noch angedeutet in die Erscheinung tritt. Es muß also bei der Abkühlung eine durch thermische Effekte nicht bemerkbare Entmischung der Mischkristalle stattgefunden haben. Wenn in dem Zustandsdiagramm demnach auch noch einige Unsicherheiten bestehen bleiben, ist in jedem Fall sichergestellt, daß der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Gemisches AgJ-PbJ_2 nicht niedriger als bei 344° liegt, und auf diese Feststellung kommt es bei der vorliegenden Untersuchung zunächst ja in erster Linie an.

Aus den Schmelzdiagrammen der Bleihaloid-Silberhaloidgemische ergibt sich, daß bei Verwendung einer Silberanode die Prüfung der Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes bei den festen Salzen, um Schmelzungen mit Sicherheit auszuschließen, nur bei Temperaturen ausgeführt werden kann, die beim Bleichlorid unterhalb 314° , beim Bleibromid unterhalb 276° und beim Bleijodid unterhalb 344° liegen.

Das Leitvermögen von festem Bleichlorid, Bleibromid und Bleijodid wurde ausführlicher zuerst von E. WIEDEMANN¹⁾ und später von J. ROSENTHAL²⁾ untersucht. Das Auftreten von Polarisationsströmen (WIEDEMANN) zeigte, daß bei allen drei Verbindungen elektrolytische Leitung vorliegt. Mit der Temperatur nahm das Leitvermögen beträchtlich zu. ROSENTHAL beobachtete außerdem eine Zunahme des Leitvermögens mit der Zeit. Quantitative Bedeutung kann den Beobachtungsdaten beider Autoren nicht beigemessen werden. Dasselbe gilt von Untersuchungen AYRTONS³⁾ und W. HAMPES⁴⁾. Auch die Messungsergebnisse von GRAETZ⁵⁾, der die Bleihaloide in

¹⁾ *Ann. d. Phys.* 154 (1875), 318.

²⁾ *Ann. d. Phys.* 43 (1891), 700.

³⁾ *Phil. Mag.* 6 (1878), 132; *Chem. News* 37, 247.

⁴⁾ *Chem. Ztg.* 1887, 54; 1888, 1.

⁵⁾ *Ann. d. Phys.* 29 (1886), 314; 40 (1890), 18.

flüssigem und festem Zustande, sowie auch in Rücksicht auf den Einfluß von hohem Drucke auf ihr Leitvermögen untersuchte, dürften kaum Gültigkeit für die reinen Salze haben, sondern sich auf teilweise zersetzte Produkte beziehen, wie schon daraus ersichtlich wird, daß die Schmelzpunkte auf den Leitfähigkeitskurven nicht als ausgezeichnete Punkte hervortreten, was bei allen kristallisierten Salzen, soweit zuverlässige Messungen darüber vorliegen, der Fall ist.¹⁾ Wir fanden für die drei reinen Salze in den bei Verwendung von Silberanoden zulässigen Temperaturgrenzen nur ein äußerst geringes Leitvermögen; insbesondere das des Bleijodids war nur eben noch ausreichend, um zur Durchführung der gestellten Aufgabe noch geeignete Stromstärken erzielen zu lassen.

Die Prüfung der zweiten Vorfrage, ob die Bleihaloide nicht schon rein chemisch mit metallischem Silber reagieren, führte zu dem Resultate, daß die festen Bleihaloide auch bei Temperaturen in der Nähe ihres Schmelzpunktes auf Silber nicht einwirken, die geschmolzenen Salze dies dagegen deutlich tun. Bei Temperaturen kurz über dem Schmelzpunkt ist dieser Angriff kaum merklich, nimmt mit wachsender Temperatur aber rasch zu. Bereits bei einer Temperatur von 580° beobachtet man beim Eintauchen eines Silberstabes in geschmolzenes Bleichlorid um diesen herum sofort das Auftreten eines schwarzen Nebels von ausgeschiedenem metallischen Blei und dementsprechend einen nicht unerheblichen Gewichtsverlust des Silberstabes. Will man also die Silberanode in das Bleisalz einschmelzen, muß man sie, um Fehler zu vermeiden, bei einer möglichst wenig über dem Schmelzpunkt gelegenen Temperatur in die Schmelze einsetzen. Es bildet sich dann sofort um das Metall herum eine Kruste von festem Salz, die, wie besondere Versuche zeigten, es vor Angriff durch die Schmelze schützt.

Bleichlorid.

Die ersten Versuche zur Prüfung des FARADAYSchen Gesetzes bei der Elektrolyse des festen Bleichlorids haben wir in der Weise ausgeführt, daß wir das Salz bei möglichst niedriger Temperatur in trockener Stickstoffatmosphäre in einem Porzellantiegel einschmolzen, einen dünnen Kohlenstab als Kathode bis zum Boden und in etwa 2 cm Abstand davon die Silberanode 0.5 bis 1 cm tief in die

¹⁾ TUBANDT u. F. LORENZ, *Z. phys. Chem.* 87 (1914), 543; BENRATH u. WAINOFF, *Z. phys. Chem.* 77 (1911), 257.

Schmelze einsenkten und dann rasch erstarren ließen. Bei konstant gehaltener Temperatur von 300° wurde ein Strom von ca. 0.04 Amp. 75 Minuten lang hindurchgeschickt. Dabei fand unter ständigen kleinen Schwankungen der Stromstärke eine dauernde Widerstandsverminderung statt. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt in der Richtung der Tiegelachse auseinandergespalten. Das abgeschiedene Blei fand sich darin nicht in zusammenhängender Form, auch nicht in Gestalt einzelner Dendriten, sondern durchsetzte in äußerst feiner Verteilung, fast wie ein Metallnebel, einen großen Teil des festen Elektrolyten, der dadurch vollkommen schwarz gefärbt erschien. Unter dem Mikroskop stellt sich dieser Metallnebel als ein dichtes Netzwerk winziger Bleikriställchen in äußerst fein verzweigter Anordnung dar. Die meisten dieser Kriställchen haben aber bereits den Zusammenhang untereinander verloren und erscheinen dicht nebeneinander, einzeln oder in Gruppen, in die feste Salzmasse eingelagert. — Die Silberanode war ziemlich regelmäßig angegriffen. Sie wurde zur Befreiung von anhaftendem Salz mit Wasser, dann mit Ammoniak behandelt, im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Ihre Gewichtsabnahme betrug 0.1867 g gegenüber 0.1852 g Ag, die im Coulometer abgeschieden waren. Das FARADAY'sche Gesetz zeigt sich also gut erfüllt, das geringe Mehr des Gewichtsverlustes gegenüber dem theoretischen Werte ist zweifellos in der Hauptsache durch die kleine, in diesem Falle nicht besonders bestimmte Menge von metallischem Silber verursacht, das wie bei der Elektrolyse der Silberhaloide in Staubform an dem festen Salz hängen bleibt. Das an der Anode entstandene Silberchlorid fand sich zum größten Teil zwischen Silberanode und Bleichlorid, zum Teil war es strahlenförmig in das Bleichlorid hineingewachsen. Man kann diese Strahlen sehr schön an der Verfärbung der Salzmasse im Lichte beobachten.

Leitet man unter Anlegung entsprechend hoher Spannungen stärkere Ströme durch das feste Bleichlorid hindurch, so tritt meist sehr rasch metallischer Kurzschluß zwischen den Elektroden ein, bei Erhöhung der Stromstärke auf 0.2 Amp. geschah dies schon innerhalb weniger Augenblicke. Die Ursache dafür dürfte darin zu suchen sein, daß die Stromwärme das an der Anode entstehende $\text{PbCl}_2/\text{AgCl}$ -Gemisch zum Schmelzen bringt, diese Schmelze, unterstützt durch die in der festen Salzmasse vorhandenen Risse, die Bildung gutleitender Stromkanäle herbeiführt und damit die rasche Bildung einer Metallbrücke zwischen den Elektroden außerordentlich

begünstigt. Dementsprechend findet man auch, daß, wenn man von vornherein bei Temperaturen oberhalb des eutektischen Punktes der AgCl-PbCl_2 -Gemische arbeitet, weit schneller als bei niedrigerer Temperatur metallische Kurzschlüsse entstehen. So beobachteten wir z. B. bei einem mit 0.04 Amp. bei 342° ausgeführten Versuche, daß Kurzschluß eintrat, als 0.1541 g Ag von der Anode gelöst worden waren, während dies bei einem unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei 296° ausgeführten Versuche noch nicht der Fall war, als fast die vierfache Strommenge (0.5946 g Ag) das feste Bleichlorid durchflossen hatte. Die teilweise Verflüssigung der Salzmasse in der Nähe der Silberanode bei dem bei höherer Temperatur ausgeführten Versuche trat unmittelbar auch darin hervor, daß die Anode sich ohne Schwierigkeit aus der Salzmasse herausheben ließ, während die Kathode, und bei dem bei niedriger Temperatur ausgeführten Versuche auch die Anode, vollkommen fest saßen. Der Versuch zeigt zugleich, daß das Durchwachsen des Metalls und die Bildung einer Metallbrücke durch den festen Elektrolyten nicht an den festen Zustand des sich kathodisch abscheidenden Metalls gebunden ist. Man findet das flüssig abgeschiedene Blei nach dem Erkalten in ganz ähnlicher Weise als „Nebel“ in dem festen Elektrolyten verteilt wie im Falle fester Abscheidung. Daß die Kanäle, in denen das flüssige Metall sich ausbreitet, nicht allein durch Risse in dem festen Salz dargestellt werden, läßt der Augenschein deutlich erkennen: das Metall findet sich auch im Innern völlig rißfreier Stücke.

Um bei Vergrößerung des Elektrodenabstandes auch größere, zur quantitativen Bestimmung geeignete Mengen von Blei abscheiden zu können, wurden die weiteren Versuche in analoger Anordnung wie die oben beschriebenen Jodsilberversuche in schwer schmelzbaren Glasröhren mit in Glas eingeschmolzener, bis auf den Boden eingeführter Platinkathode und nur einige Millimeter tief eingesenkter Silberanode ausgeführt. Nach erfolgtem Stromdurchgang wurde zunächst so weit erhitzt, daß die Anode sich aus der noch festen Salzmasse herausheben ließ, dann die Temperatur vorsichtig weiter bis einige Grad über den Schmelzpunkt des Salzes erhöht, die Schmelze langsam abgekühlt, damit die in ihr auftretenden Bleinebel sich möglichst vollständig wieder ausscheiden und mit dem am Boden liegenden Bleiregulus vereinigen konnten, das Glasrohr mit dem erstarrten Salz zertrümmert und der Bleiregulus nach der Befreiung von dem anhaftenden Salz gewogen. Zu dem Gewicht

des letzteren wurde die geringe Gewichtszunahme der Platinkathode, an der immer Spuren von Blei haften bleiben, addiert. Mit Rücksicht darauf, daß bleinebelhaltige Schmelzen auch nach dem Erstarren kleine Mengen von Blei zurückhalten, wurde entsprechend dem Vorgang von R. LORENZ und HELFENSTEIN¹⁾ bei ihren Untersuchungen über die Elektrolyse der schmelzflüssigen Bleihaloide ein Teil der Versuche — in der folgenden Zusammenstellung mit einem * bezeichnet — mit Bleichlorid ausgeführt, das vorher durch Zusammenschmelzen mit Blei an diesem gesättigt worden war. Dabei wurde in Übereinstimmung mit den Angaben der beiden genannten Autoren festgestellt, daß die in dem festen Bleisalz gelöst bleibenden Mengen von Metall meist so gering sind, daß auch bei Unterlassung der voraufgehenden Sättigung, wenn die Erstarrung der Salze nicht zu rasch erfolgt, größere Fehler in der Bleiausbeute nicht zu befürchten sind. Wichtiger als diese vorhergehende Sättigung erscheint jedenfalls, daß man das Zusammenschmelzen des Regulus bei möglichst wenig über dem Schmelzpunkt des Bleisalzes liegender Temperatur vornimmt, damit Bleiverluste durch Verdampfung und Oxydation durch den Luftsauerstoff vermieden bleiben. Unter dieser Bedingung ausgeführte Kontrollversuche ergaben, daß ein während einer halben Stunde in einem Glasrohr von 1.5 cm Durchmesser unter 6 cm hoher, vorher nicht gesättigter Salzschiebt erhitzter Bleiregulus nicht mehr als 0.0008 g an seinem Gewicht verlor.

Besser noch als bei den Tiegelversuchen kann man in dieser Versuchsanordnung die außerordentlich feine Verteilung, in der das Blei in dem festen Bleichlorid zur Abscheidung gelangt, beobachten. Das sich ausscheidende Metall sucht nicht auf kürzestem Wege die Anode zu erreichen, sondern breitet sich auch seitlich bis zu der Gefäßwandung aus, so daß oft der ganze Elektrolyt bis zu einer Höhe von mehreren Zentimetern vollkommen schwarz gefärbt erscheint. Nur einzelne, durch Risse von der Hauptmasse abgesonderte Salzteile bleiben öfter farblos, die Dendriten wachsen um diese herum. Der weiten Verzweigung ist es zu danken, daß man trotz der außerordentlichen Feinheit der Bleidendriten bei mäßigem Elektrodenabstände verhältnismäßig große Mengen Blei abscheiden kann, ohne daß das Metall die Anode erreicht.

Verwendet man zu der Elektrolyse an Stelle erstarrter Schmel-

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 263.

zen Zylinder aus gepreßtem Pulver, so zeigt das sich abscheidende Blei meist weniger Neigung, sich in der Salzmasse auszubreiten, sondern es wächst vorzugsweise in der Richtung zur Anode fort. Man kann bei Verwendung solcher gepreßter Zylinder auch besonders deutlich das strahlenförmige Hineinwachsen des Silberchlorids von der Anode aus in das Bleichlorid hinein erkennen. Infolge der dadurch bedingten Volumenvergrößerung erscheint der Salzzylinder nach der Elektrolyse an der Anodenseite konisch erweitert.

Tab. 6

Vers. Nr.	Temp.	Stromstärke	Im Coulometer ab- geschiedene Silbermenge g	Gewichts- verlust der Silber- anode g	Kathodisch abgeschie- dene Bleimenge g	Strom- ausbeute an	
		Amp.				aufge- löstem Silber	abge- schied. Blei
1	300°	0.007—0.01	0.2304	0.2311	—	100.3%	—
2	233°	0.001—0.0025	0.1462	0.1464	—	100.1	—
3*	284°	0.005—0.01	0.2325	0.2348	0.1808	101.0	81.0%
4*	290°	0.01	0.2225	0.2212	0.1634	99.4	73.4
5*	290°	0.01	—	0.1850	0.1378	—	77.6
6*	294°	0.01—0.028	0.7944	—	0.4585	—	60.1
7*	290°	0.01	0.2296	0.2299	0.1543	100.1	70.0
8	290°	0.025	0.5160	—	0.3016	—	60.9
9	205°	0.001—0.004	0.1487	0.1488	—	100.0	—
10	240°	0.002—0.01	0.1106	0.1100	—	99.5	—

Die in der Tabelle angeführten ersten acht Versuche sind mit erstarrten Schmelzen, die beiden letzten mit gepreßten Pulvern ausgeführt worden; bei Versuch 10 war das Bleichlorid an der Kathodenseite mit einem Silberjodidzylinder kombiniert, so zwar, daß zwischen beide außerdem noch ein Zylinder von Silberchlorid eingeschoben war. Letztere Maßregel ist nötig, um an der Berührungsstelle der beiden Salze die Bildung von Bleijodid zu vermeiden, die leicht zu Störungen Anlaß gibt.

Wie man sieht, erscheint das FARADAYSche Gesetz durch den Anodeneffekt auf das beste bestätigt. Dagegen bleibt die Stromausbeute an Blei erheblich hinter dem theoretischen Wert zurück. Im günstigsten Falle wurden 81 Prozent der zu erwartenden Bleimenge erhalten. Da Störungen, wie sie bei der Elektrolyse der geschmolzenen Bleihaloide infolge von Konvektion auftreten, bei unserer Versuchsanordnung, bei welcher freies Halogen überhaupt nicht abgeschieden wird, ausgeschlossen sind, da auch Verluste von Blei infolge Verdampfung beim Zusammenschmelzen des Regulus oder Oxydation durch den Luftsauerstoff nach unter gleichen Verhältnissen angestellten Kontrollversuchen nicht in Frage kommen,

kann die mangelhafte Bleiausbeute nur durch sekundäre Umsetzungen mit dem Elektrolyten verursacht sein. Die Beobachtung, daß das feste Bleichlorid nach der Elektrolyse sich im Lichte rasch rötlich bis violett färbte und zwar auch dann, wenn nicht Silber, sondern Kohle als Anode verwendet wurde, die Lichtempfindlichkeit also nicht etwa beigemischtem Silbersalz zugeschrieben werden konnte, legte zunächst die Vermutung nahe, daß bei der Elektrolyse vielleicht ein lichtempfindliches Bleisubchlorid entsteht. Es gelang jedoch nicht, weitere Anhaltspunkte für die Bildung einer solchen Verbindung aufzufinden. Nähere Untersuchung ergab, daß der Fehlbetrag an Blei darauf zurückzuführen ist, daß das abgeschiedene Metall beim Schmelzen der Salzmasse mit dem darin enthaltenen anodisch gebildeten Silberchlorid in Reaktion tritt. Wie metallisches Silber mit geschmolzenem Bleichlorid, reagiert umgekehrt auch Blei mit geschmolzenem Silberchlorid. Tatsächlich konnte in einigen Fällen ein geringer Silbergehalt in dem erhaltenen Bleiregulus nachgewiesen werden. Da das bei der Elektrolyse entstehende Silberchlorid ziemlich rasch von der Anode aus in das feste Bleichlorid vordringt, ist es nicht leicht, die das Blei enthaltende Schicht von der silberchloridhaltigen Schicht vor dem Schmelzen zu trennen. Unter Vermeidung von Silberelektroden anzustellende Versuche, die leider noch nicht durchgeführt werden konnten, werden die Frage endgültig zu entscheiden haben. An der Tatsache, daß das feste Bleichlorid ein rein elektrolytischer Leiter ist, wie die dem FARADAYschen Gesetz folgende anodische Silberauflösung beweist, wird durch die erhaltenen schlechten Ausbeuten an Blei nichts geändert. Mit Erfolg durchgeführte Überführungsmessungen an festem Bleichlorid¹⁾ lassen an jener Tatsache keinen Zweifel.

Bleibromid.

Das feste Bleibromid verhält sich bei der Elektrolyse im großen und ganzen dem Bleichlorid analog. Das sich abscheidende Blei zeigt jedoch im allgemeinen weniger Neigung, sich in dem festen Elektrolyten zu verbreiten, sondern wächst häufig in vereinzelt Dendriten rasch nach der Anode hin. Es gelingt deshalb auch bei größerem Elektrodenabstande meist nur verhältnismäßig geringe Mengen von Metall zur Abscheidung zu bringen, ohne daß Kurzschluß durch Metallfäden eintritt. In den beiden folgenden Ver-

¹⁾ Vergl. S. 215, Fußnote 2.

suchen war bei einem Elektrodenabstande von 5 cm, obwohl nur wenig mehr Strom hindurchgeleitet wurde, als der Abscheidung von 0.1 g Blei entsprach, das Metall deutlich sichtbar bis auf 1 cm Abstand an die Anode herangewachsen. Wiederholt wurde schon nach Abscheidung weit geringerer Bleimengen die Vollendung einer Metallbrücke beobachtet. Trotz dieser Schwierigkeiten ließ sich aber für die Elektrolyse des festen Bleibromids die Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes experimentell sicherstellen.

Temperatur	Stromstärke Amp.	Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge g	Gewichtsverlust der Silberanode g	Stromausbeute an aufgelöstem Silber
243°	0.01	0.1242	0.1245	100.2 %
243°	0.01	0.1182	0.1179	99.8

An seiner gelben Farbe neben dem fast farblosen Bleibromid deutlich erkennbar, findet man das an der Silberanode gebildete Bromsilber wieder teils zwischen Anode und Bromblei, teils auch eine kurze Strecke in das Bromblei hineingewachsen. Führt man die Elektrolyse dagegen bei Temperaturen oberhalb der eutektischen Punkte (276° und 295°) der PbBr_2 - AgBr -Gemische aus, so kann man in diesem Falle infolge des Farbunterschiedes der beiden Salze besonders deutlich das oben beschriebene Fortschreiten teilweiser Verflüssigung von der Anode zur Kathode beobachten. In einem Bleibromidzylinder, der zu einer Elektrolyse bei einer Temperatur von 300° mit einem Elektrodenabstande von 2.6 cm gedient hatte, ließ sich nach seiner Aufspaltung ein in der Zylinderachse von der Anode bis zwischen das kathodisch abgeschiedene Blei sich hinziehender, allmählich dünner werdender gelber Faden, in dem Silberbromid nachgewiesen werden konnte, und in dem Metallendriten bis zur Anode fortgewachsen waren, deutlich verfolgen.

Bleijodid.

Die Neigung des Bleis, während der Elektrolyse in Dendritenform durch den festen Elektrolyten hindurchzuwachsen, die bereits die Untersuchung des Bleibromids sehr erschwerte, findet sich beim Bleijodid in so verstärktem Maße wieder, daß selbst bei Anwendung minimaler Stromstärken schon nach wenigen Minuten die Entstehung einer Metallbrücke zwischen den beiden Elektroden sich bemerkbar macht. Ein mit eingeschmolzener Silberanode bei 270° und mit einem Elektrodenabstande von ca. 2 cm durchgeführter Versuch er-

gab, daß nach 20 Minuten langem Durchgang des Stromes, dessen Stärke von anfänglich 0.0003 Amp. ziemlich rasch auf 0.004 Amp. stieg, während gleichzeitig die Spannung von 220 Volt bis auf 1.8 Volt erniedrigt wurde, die Anode nur um 0.0015 g an Gewicht verloren hatte, während im Coulometer 0.0053 g Ag abgeschieden worden waren. Ein aus Pulver gepreßter, 0.5 cm hoher Bleijodidzylinder ließ bei 290° unter 120 Volt Spannung weniger als 0.1 Milliampere passieren. Nach 15 Minuten war die Stromstärke bei gleicher Spannung bereits auf 1 Milliampere gestiegen. Bei Festhaltung dieser Stromstärke sank die Spannung dann sehr rasch bis auf etwa 5 Volt herab, von wo an dann Spannung und Stromstärke keine weitere Veränderung erfuhren. Nach längerem Stromdurchgange zeigte die Silberanode einen Gewichtsverlust von nur 0.0007 g, der Jodidzylinder eine Zunahme von 0.0004 g, während im Coulometer 0.1248 g Ag zur Abscheidung gelangt waren. Der Verlauf beider Versuche läßt keinen Zweifel, daß die beobachteten Erscheinungen auf das Hindurchwachsen sehr feiner Metallfäden durch das feste Bleijodid hindurch zurückzuführen sind.

Eine Prüfung der Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes ist unter diesen Verhältnissen ausgeschlossen. Dagegen darf erwartet werden, daß diese möglich werden wird, wenn man, wie dies bei den Silbersalzen zur Überwindung derselben Schwierigkeit geschehen, das Bleijodid an der Kathodenseite mit regulärem Jodsilber kombiniert und dadurch das Durchwachsen von Metallfäden verhindert. Das außerordentlich geringe Leitvermögen, das festes Bleijodid bei Temperaturen unterhalb 344°, dem Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden PbJ_2 -AgJ-Gemisches besitzt, schließt die Verwendung längerer Salzsichten aus. Sucht man den Durchgang einigermaßen erheblicher Stromstärken durch Anlegen hoher Spannungen zu erzwingen, so tritt schon bei Stromstärken von wenigen Milliampere infolge lokaler Überhitzung sehr leicht an einzelnen Stellen Schmelzung ein, die dann weiter die Entstehung schmelzflüssiger Stromkanäle zur Folge hat. Zu den nachfolgenden Versuchen wurden Zylinder aus gepreßtem Pulver von nur etwa 0.3 cm Höhe verwendet, die zusammen mit etwa 1.5 cm langen Jodsilberzylindern zwischen die beiden Elektroden gepreßt wurden. Die Temperatur wurde dabei mindestens 100° unterhalb des Schmelzpunktes des niedrigst schmelzenden PbJ_2 -AgJ-Gemisches gehalten. Die hohen Spannungen, die bei diesen niederen Temperaturen anzulegen sind, um einen Strom ausreichender Stärke durch das feste Salz hindurch-

Tafel 8

Temperatur	Stromstärke Ampere	Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge g	Gewichts- verlust der Silberanode g	An der Kathode ab- geschiedenes Silber gewogen ¹⁾ g	titriert g	Strom- ausbeute an der Anode
225 °	0.0001–0.004	0.1401	0.1406	0.1399	0.1402	100.4 %
240 °	0.0003–0.04	1.5392	1.5417	—	0.5383	100.2

zuleiten, erfordern eine sorgsame Überwachung. Eine zuweilen ganz plötzlich einsetzende erhebliche Widerstandsabnahme deutet immer auf lokale Schmelzung hin, die von der Kontaktfläche an der Anode, an der Silberjodid entsteht, ausgeht und dann meist sehr rasch durch den Jodidzylinder, oft auch längs der Mantelfläche fortschreitet und in wenigen Augenblicken bis zur Kathode gelangt. Man tut in jedem Falle gut, das Milliampereometer durch einen ausreichend hohen Vorschaltwiderstand vor andernfalls möglicher Zerstörung zu schützen. Langsam einsetzender und allmählich fortschreitender mäßiger Widerstandsverminderung, über deren Ursache noch zu reden sein wird, folgt man mit entsprechender Herabsetzung der Spannung. Der erste der beiden angeführten Versuche wurde z. B. mit einer Anfangsspannung von 225 Volt begonnen, nach 5 Stunden, während welcher die Stromstärke ganz allmählich von 0.1 bis 2.4 Milliampere stieg, wurde die Spannung langsam bis auf 55 Volt vermindert, von wo an dann dauernd mit nur geringen Schwankungen ein Strom von 3 bis 4 Milliampere floß. Bei dem zweiten Versuch hielten wir die Spannung dauernd auf 120 Volt, wobei die Stromstärke langsam anstieg, bis sie bei 40 Milliampere ziemlich konstant blieb. Der Angriff der Silberanoden durch den Strom erfolgt bei gutem Kontakt mit dem Bleijodid ebenso regelmäßig wie bei Verwendung eines Silberjodidzylinders. Im zweiten Versuch, bei welchem zwei aufeinander gelegte polierte Silberbleche von 1 mm Stärke als Anode verwendet wurden, war das erste Silberblech vollständig und so regelmäßig durchbohrt, als wäre es mit einer Stanze durchschlagen worden. Kleine Mengen von nach der Elektrolyse an der Anode haftendem Blei- und Silberjodid sind vor der Wägung durch Kochen mit Wasser oder besser mit Ammoniumchloridlösung und nachfolgender Behandlung mit Thiosulfat zu entfernen. Die kathodisch ausgeschiedenen Silbermengen, die ziemlich genau dem Stromäquivalent entsprechen, verbürgen den störungsfreien Verlauf der Elektrolyse; der mit der Theorie sehr gut über-

¹⁾ Dieses Gewicht wurde festgestellt als Differenz des Summengewichts des PbJ₂- und AgJ-Zylinders vor und nach der Elektrolyse.

einstimmende Gewichtsverlust der Anode beweist die strenge Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes, das feste Bleijodid leitet bei Ausschließung von Dendritenbildung rein elektrolytisch.

Von besonderem Interesse ist die bei diesen Versuchen gemachte Beobachtung, daß nach der Elektrolyse das an der Anode entstandene Silberjodid sich dort nicht mehr vorfindet, auch nicht strahlenförmig in das feste Bleijodid hineingewachsen ist, wie man beides bei den entstandenen Silbersalzen nach der Elektrolyse von Bleichlorid beobachtet. Der Jodidzylinder erfährt infolgedessen auch keine Gestaltsveränderung, wie sie bei jenem durch das hineinwachsende Silberchlorid bewirkt wird, und steht auch nach der Bewegung so erheblicher Silbermengen wie bei Versuch 2 noch unmittelbar in Berührung mit der Silberanode. Es hat also scheinbar nichts anderes stattgefunden, als eine ungehinderte Bewegung von Silber durch das Bleijodid hindurch. Die Erscheinung findet ihre Erklärung in der Tatsache, daß Blei- und Silberjodid miteinander Mischkristalle bzw. eine Verbindung $\text{PbJ}_2 \cdot 4 \text{AgJ}$ zu bilden vermögen (vergl. das Schmelzdiagramm S. 223). Dem Auge wird die Mischkristallbildung durch die erheblich hellere gelbe Farbe des Jodzylinders nach der Elektrolyse erkennbar. In den Mischkristallen scheint dann bei fortgesetzter Elektrolyse sich nur das Silber zu bewegen: man kann unbegrenzte Mengen von Silber durch das Jodid hindurchtreiben, ohne daß der Zylinder seine Gestalt oder seine Lage zur Silberanode verändert. Es liegt hier offenbar eine ganz analoge Erscheinung vor, wie sie zuerst von WARBURG und TEGETMEIER bei der Elektrolyse des Glases und Quarzes beobachtet wurde, wonach Na und Li durch diese Substanzen nach Maßgabe des FARADAYSchen Gesetzes hindurchwandern, eine einseitige Ionenwanderung, wie sie seitdem von dem einen von uns bei einer ganzen Reihe kristallisierter Stoffe durch Überführungsmessungen nachgewiesen worden ist.

Kupferjodür.

Die mit dieser Verbindung von uns vorgenommenen Untersuchungen haben noch keinen Abschluß erreicht, da es uns bisher nicht gelungen ist, sie in solcher Reinheit herzustellen, wie sie zu einem abschließenden Urteil über die Natur ihres Leitvermögens erforderlich ist. Mit Rücksicht auf die von K. BÄDEKER¹⁾ durch-

¹⁾ *Ann. d. Phys.* [IV] 22 (1907), 756; 29 (1909), 566; vergl. auch RUDERT, *Ann. d. Phys.* [IV] 31 (1910), 559; K. STEINBERG, *Ann. d. Phys.* [IV] 35 (1911), 1009

geführten Untersuchungen scheinen uns aber auch die bisher gewonnenen Resultate des Interesses nicht zu entbehren. Das in der üblichen Weise dargestellte Kupferjodür besitzt schon bei Zimmertemperatur ein sehr hohes Leitvermögen. Dieses ist nach BÄDEKER jedoch nicht der reinen Verbindung eigen — diese verhält sich fast wie ein Isolator —, sondern wird hervorgerufen durch die Anwesenheit von freiem Jod und ist von dessen Dampfdruck abhängig. Seine Größe, der negative Temperaturkoeffizient, das Fehlen von Polarisationserscheinungen, die Beobachtung, daß Kombinationen von Kupferjodürschichten verschiedenen Jodgehaltes mit Platinelektroden kein stromlieferndes Element geben, und endlich das Auftreten des Halleffektes charakterisieren das Leitvermögen als metallisches.

Der Verdacht, daß dieses metallische Leitvermögen in ähnlicher Weise, wie wir es bei anderen Substanzen (Ag_2S , Cu_2S , PbJ_2 u. a.) einwandfrei nachweisen konnten, durch Metallfadenbildung hervorgerufen sein könnte, hat sich in diesem Falle nicht bestätigt gefunden. Leitet man durch das System Silber-Kupferjodür-Silberjodid-Platin bei 150° den elektrischen Strom (ca. 0.1 Amp.) so hindurch, daß das Silber die Anode darstellt, so macht sich sehr bald eine beträchtliche Widerstandszunahme bemerkbar. Diese rührt davon her, daß an der Kontaktfläche beider Salzzylinder aus dem Jodsilber freies Jod abgeschieden wird. Die gegen Einwirkung dieses freien Jods geschützte Silberanode wies dagegen an der Berührungsstelle mit dem Kupferjodür kein deutlich erkennbares Zeichen elektrolytischen Angriffs auf. Wird das Kupferjodür zwischen zwei Jodsilberschichten geschaltet, so wirkt dementsprechend die eine Seite des Kupferjodürs als Kathode, an der sich aus dem Silberjodid das Metall abscheidet. Die quantitative Bestimmung der am Kupferjodür abgeschiedenen Silbermenge ergab 96 bis 97% der dem Stromäquivalent entsprechenden Menge. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß eine teilweise Rückverwandlung des abgeschiedenen Silbers durch das an der Gegenseite des Kupferjodürzylinders sich entwickelnde Jod nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, die fehlenden 3 bis 4% also höchstwahrscheinlich hiermit im Zusammenhang stehen.

Das in der üblichen Weise dargestellte, wohl niemals ganz reine Kupferjodür ist also unbestreitbar ein metallischer Leiter. Damit ist freilich noch nicht gesagt, daß das — nach BÄDEKER äußerst geringe — Leitvermögen des wirklich völlig reinen Kupferjodürs un-

bedingt metallischer Natur sein müßte. Es bleibt also immer noch die Möglichkeit bestehen, daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen könnten, wie beim hexagonalen Jodsilber, das in reinem Zustande, wie von uns bewiesen wurde, ein rein elektrolytischer Leiter ist, durch Gegenwart von freiem Jod jedoch, ganz wie das Kupferjodür, eine beträchtliche Steigerung seines Leitvermögens erlangt, das nach SCHOLL sich dann ebenfalls als metallisches charakterisiert. Es bleibt abzuwarten, ob es möglich sein wird, ein unzweifelhaft reines Präparat von Kupferjodür zu gewinnen und damit die Frage experimentell vollends zur Entscheidung zu bringen.

Halle, *Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, November 1919.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1919.