Über Elektrizitätsleitung in festen kristallisierten Verbindungen.

Vierte Mitteilung.

Das elektrische Leitvermögen von festen Schwefelsilber-Silber-Gemischen.

VON C. TUBANDT UND SOPHIE EGGERT.

Es wurde bereits in der voraufgehenden Mitteilung darauf hingewiesen, daß Gegenwart selbst geringer Mengen von metallischem Silber das elektrische Leitvermögen des Schwefelsilbers anscheinend gänzlich verändert. Verwendet man an der Luft geschmolzenes und wieder erstarrtes oder auch bei Luftabschluß längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitztes Schwefelsilber, so findet man, gemessen an dem Gewichtsverlust einer Silberanode, das FARADAYSche Gesetz auch beim α -Schwefelsilber niemals mehr vollständig erfüllt. Je länger und je höher die Verbindung über den Schmelzpunkt erhitzt wurde, um so mehr bleibt der Anodenverlust hinter dem Stromäquivalent zurück, bis schließlich überhaupt keine erkennbare elektrolytische Wirkung mehr, sondern nur metallische Leitung beobachtet wird. Das ursprünglich rein elektrolytische bzw. bei niedrigerer Temperatur gemischte Leitvermögen der Verbindung¹⁾ geht also infolge des voraufgehenden Erhitzens scheinbar allmählich in metallisches über. Man kann sich leicht überzeugen, daß diese Änderung des Leitvermögens bedingt ist durch einen mit der Dauer und der Höhe der Erhitzung zunehmenden Gehalt des Schwefelsilbers an freiem Silber; unter dem Mikroskop läßt sich dieses unschwer in Form kleiner, mehr oder minder gut ausgebildeter Kristalle in der umschließenden Schwefelsilbermasse erkennen.

Entgegen älteren Angaben lassen sich nach Untersuchungen von FRIEDRICH und LEROUX²⁾ und von JAEGER und VAN KLOOSTER³⁾

¹⁾ Bezüglich des Leitvermögens des reinen α - und β -Schwefelsilbers vgl. die voraufgehende 3. Mitteilung.

²⁾ *Metallurgie* 3 (1906), 361; 4 (1907), 485.

³⁾ *Z. anorg. Chem.* 78 (1912), 248.

Schwefelsilber und metallisches Silber nicht in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Von einer bestimmten Konzentration ab erfolgt im Flüssigkeitszustande Trennung in zwei Schichten, eine, die vorwiegend aus Schwefelsilber, und eine, die vorwiegend aus Silber besteht. Im Gebiete des Festen hat man mechanische Gemische von Ag_2S und Ag . Das Eutektikum liegt bei 94,8 Gew.-% Ag_2S und 806°. Bei 179° (Umwandlungspunkt des reinen Ag_2S) wird über das ganze Konzentrationsgebiet hinweg Umwandlung beobachtet. Irgendwelche Mischbarkeit im festen Zustande konnte bisher nicht nachgewiesen werden; sollte eine solche existieren, könnte es sich auf alle Fälle nur um eine sehr eng begrenzte handeln.

Über den Charakter des Leitvermögens der aus dem Schmelzfluß erstarrten festen Mischungen kann bei den silberreichen Gemischen, in denen das Metall die Grundmasse darstellt, ein Zweifel nicht bestehen. Selbst wenn beschränkte Mischkristallbildung vorhanden wäre, könnte bei der in jedem Falle nur geringen Konzentration der Mischkristalle an Ag_2S auch für diese nur metallische Leitung in Frage kommen. Von vornherein weniger gewiß könnte erscheinen, welche Art von Leitung die hauptsächlich aus Schwefelsilber mit einem geringen Gehalte an freiem Silber bestehenden Gemische aufweisen werden. Am nächsten liegt natürlich die Annahme, daß sie wie die reine Verbindung elektrolytisch bzw. gemischt leiten werden, es sei denn, daß bei zunehmendem Silbergehalt die Metallteilchen schließlich so dicht gelagert auftreten, daß sie sich in der Masse des umgebenden festen Elektrolyten zu einer Metallbrücke zusammenschließen, die dann allein oder als Nebenschluß die Stromleitung übernimmt. Soweit bisher Beobachtungen an analogen festen Gemischen von Elektrolyten mit Metallen vorliegen, scheinen sich diese tatsächlich vollständig dieser Annahme entsprechend zu verhalten: bei festem, durch Bleinebel gefärbten Bleichlorid und ebenso bei erstarrten, metallisches Kalium oder Natrium enthaltenden Schmelzen von KOH oder NaOH konnte nur elektrolytische, dagegen keine meßbare metallische Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Auch bei den durch Belichtung teilweise zersetzten, „freies“ Metall enthaltenden Silberhaloiden bleibt der elektrolytische Leitfähigkeitscharakter der reinen Stoffe erhalten.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen läßt bei den Schwefelsilber-Silber-Gemischen bei Untersuchungen nach unserem Kombinationsverfahren mit Jodsilber die Gegenwart von freiem Metall dem Anschein nach im Anodenvorgang einen Einfluß auf den

Charakter des Leitvermögens hervortreten, und zwar auch dann, wenn Silber nur in Spuren vorhanden ist und nach dem mikroskopischen Befund ein Zusammenschluß der wenigen vorhandenen Silberteilehen zu einer Metallbrücke zunächst nicht vorliegt. Stets findet man einen Teil des Stromes elektrolytisch, einen anderen metallisch geleitet.

Die zu diesen Versuchen verwendeten Gemenge von Schwefelsilber mit wenig freiem Silber wurden hergestellt, indem reines Schwefelsilber in einem 9 mm weiten, an einem Ende geschlossenen Porzellanrohr unter Luftzutritt geschmolzen, die durch teilweise Abröstung entstandene Lösung von Silber in Schwefelsilber zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Konzentration im reinen Stickstoffstrom noch einige Zeit in ruhigem Schmelzen erhalten und dann rasch zum Erstarren gebracht wurde. Die Zusammensetzung der so erhaltenen festen Mischung war zwar nicht in allen Teilen genau dieselbe, die unteren Schichten waren wesentlich silberreicher als die oberen; es ließen sich aber doch aus der oberen Schicht ohne Schwierigkeit kleine Zylinder von 0,5—1 cm Länge ausschneiden, für welche die Analyse zweier von den beiden entgegengesetzten Enden entnommener Proben einen annähernd gleichen Silbergehalt ergab. Die zu den folgenden Versuchen verwendeten Zylinder enthielten 87,40% Ag, entsprachen also einem Mischungsverhältnis von 97,99 Teilen Ag_2S zu 2,61 Teilen Ag.

Läßt man durch einen solchen, mit sorgfältig geschliffenen Endflächen zwischen eine Silberanode und eine Platinkathode gepreßten Zylinder bei gewöhnlicher Temperatur den elektrischen Strom hindurchfließen, so wird nicht das mindeste von einem Angriff der Silberanode bemerkbar. Das Gleiche ist der Fall, wenn man bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes arbeitet: der Zylinder leitet scheinbar rein metallisch. Die Kombination mit Jodsilber an der Kathodenseite läßt jedoch sofort erkennen, daß dieses metallische Leitvermögen wie bei dem reinen Schwefelsilber auch hier erst sekundär durch den Strom hervorgerufen wird, daß also, bei Fortlassung des Jodsilbers, zwischen den beiden Elektroden eine Metallbrücke gebildet wird, daß diese aber, offenbar unter Mitwirkung der bereits im Elektrolyten vorhandenen Metallteilchen, noch sehr viel rascher zustande kommt als in reinem Schwefelsilber und die vom Strom bewegten Silbermengen so gering sind, daß sie durch Wägung überhaupt nicht mehr festgestellt werden können. Wird diese Brückenbildung durch die erwähnte Maßnahme verhindert,

so findet wie bei reinem Schwefelsilber Elektrolyse statt, die Silberanode wird wie dort kräftig und wieder vollkommen gleichmäßig angegriffen.

Die quantitative Bestimmung des Gewichtsverlustes der Silberanode ergab jedoch, daß auch bei vollständiger Ausschaltung aller möglichen Störungen stets Werte erhalten werden, die — auch wenn die Versuchstemperatur oberhalb des Umwandlungspunktes liegt, wo reines Schwefelsilber rein elektrolytisch leitet — erheblich hinter dem Stromäquivalent zurückbleiben. Die folgende Zusammenstellung gibt die Resultate dreier solcher mit verschiedenen Zylindern bei 200° ausgeführter Versuche:

Tabelle 1.

Versuch	1	2	3
Stromstärke	0,005 Amp.	0,025 Amp.	0,020 Amp.
Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge	0,1908 g	0,1954 g	0,3252 g
An der Kathode abgeschiedene Silbermenge	0,1906 „	0,1951 „	0,3254 „
Gewichtsabnahme der Silberanode	0,1131 „	0,1168 „	0,2013 „
Elektrolytisch geleiteter Stromanteil	59,28%	59,77%	61,90%

Zwei Möglichkeiten sind vorhanden, die ein Verhalten, wie es hier beobachtet wird, herbeizuführen imstande wären: Entweder der Gehalt an freiem Silber macht auch das α -Schwefelsilber zu einem gemischten Leiter, wie ihn die β -Form schon in reinem Zustande darstellt. Oder bei rein elektrolytischer Leitung der Grundmasse, des Schwefelsilbers, wirken die Silberteilehen ausschließlich als Zwischenleiter, werden als solche vom Strome, indem sie an der einen Seite abgebaut werden, an der anderen wachsen, durch den festen Elektrolyten nach der Anode hin verschoben, erlangen schließlich Kontakt mit dieser und gehen dann an ihrer Stelle in „Lösung“.

Für die Annahme gemischten Leitvermögens könnte vor allem der Umstand sprechen, daß die Verteilung des Gesamtstromes auf elektrolytische und metallische Leitung bei allen drei mit verschieden großer Strommenge ausgeführten Versuchen einem annähernd konstanten Verhältnis entspricht, so wie es bei dem gemischt-leitenden reinen β -Schwefelsilber gefunden wurde. Da nach dem Befunde von FRIEDRICH und LEROUX das Zustandsdiagramm der Ag_2S -Ag-Gemische die Möglichkeit einer, wenn auch nur geringen, Mischbarkeit von Schwefelsilber und Silber im festen Zustande nicht ganz aus-

geschlossen erscheinen läßt, könnte man daran denken, in diesen Mischkristallen die Träger des gemischten Leitvermögens zu suchen. Beispiele solchen Leitvermögens in Mischkristallen aus einer metallisch und einer elektrolytisch leitenden Komponente haben sich zwar bisher noch nicht mit Sicherheit nachweisen lassen. Mancherlei spricht jedoch dafür, daß sie im belichteten Jodsilber, wo man nach **BAEDEKER**¹⁾ vermuten darf, daß bei der Belichtung entstehende feste Lösungen von freiem Jod in Jodsilber das von **SCROLL** angenommene gemischte Leitvermögen dieser Produkte bedingen, sowie nach unseren Beobachtungen²⁾ in den festen Lösungen von Kupfersulfid in Kupfersulfür tatsächlich vorliegen. Dieser Annahme steht auf der anderen Seite jedoch die Tatsache gegenüber, daß der Sulfidzylinder an der Berührungsfläche mit dem Jodsilber nicht den mindesten Angriff erleidet. Läge ein gemischter Leiter vor, so müßte er, so wie es beim β -Schwefelsilber gefunden wurde, in demselben Umfange als der elektrische Strom metallisch geleitet wird, dem Jodsilber gegenüber als „Lösungsanode“ wirken, an jenem Kontakt also, wie es beim β -Schwefelsilber geschieht, eine entsprechende Menge von Schwefel in Freiheit gesetzt werden. Tatsächlich wird aber keine Spur einer Schwefelabscheidung bemerkbar. Auch hierfür würde aber noch eine Erklärungsmöglichkeit bestehen: der Vorgang, an dem Kontakt des Jodsilbers mit dem als gemischter Leiter gedachten Schwefelsilber-Silbergemisch könnte sich in der Weise abspielen, daß das daran anfänglich freiwerdende Jod nicht mit dem Schwefelsilber, sondern nur mit dem darin gelösten metallischen Silber reagiert. Es würde dann an jenem Kontakt neben neugebildetem Jodsilber eine metallfreie und infolgedessen rein elektrolytisch leitende Schicht von Schwefelsilber entstehen, die dann weiter befähigt wäre, in ähnlicher Weise — indem nämlich jetzt aus der rein elektrolytisch leitenden Schwefelsilberschicht an dem gemischt leitenden Schwefelsilber-Silbergemisch primär frei werdender Schwefel das gelöste Silber in Schwefelsilber überführt — fortschreitend das Silber aus dem Gemisch herauszulösen. Dieser Prozeß müßte nach genügend langem Stromdurchgange schließlich dahin führen, daß alles freie Silber aus dem Gemisch verschwindet, mit seiner Umwandlung in reines Schwefelsilber der ganze Zylinder also zu einem rein elektrolytischen Leiter wird.

Genau der gleiche Effekt müßte aber auch im zweiten Falle

¹⁾ *Ann. d. Phys.* (IV), **29** (1909), 566.

²⁾ Vgl. die vorausgehende Mitteilung, S. 47.

auftreten, wenn also die im Anodenvorgang scheinbar zum Ausdruck gelangende teilweise metallische Leitung des Gemisches nichts anderes als eine Wirkung der nach der Anode sich verschiebenden Silber-
teilchen wäre; auch dann müßte aus dem Gemisch allmählich alles metallische Silber heraus elektrolysiert werden, und schließlich mit dessen völligem Verschwinden der rein elektrolytische Charakter des Leitvermögens auch im Anodeneffekt unverdeckt in die Erscheinung treten.

Nach den sehr sorgfältigen Untersuchungen von JAEGER und VAN KLOOSTER, welche ergeben haben, daß in den festen Schwefelsilber-Silbergemischen das Metall nicht in „fester Lösung“, auch nicht in Form irgendwelcher Komplexverbindung zwischen Sulfid und Metall, sondern in rein mechanischer Mischung mit dem Schwefelsilber vorliegt, ist nun aber die Wahrscheinlichkeit des Auftretens gemischter Leitung in diesen Gemischen tatsächlich von vornherein sehr gering. Im reinen α -Schwefelsilber erfolgt der Elektrizitäts-transport ausschließlich durch Ionen; daß daran die bloße Gegenwart von in der Salzmasse eingeschlossenen, voneinander getrennten Silberkriställchen etwas zu ändern vermöchte, ist ausgeschlossen. Dagegen haben die Untersuchungen an reinem Schwefelsilber gelehrt, daß in ihm Silber in Form feinsten Fäden mit außerordentlicher Geschwindigkeit bis zur Anode hinwächst, eine rasche Verschiebung einzelner Silberteilchen zur Anode auch durch verhältnismäßig lange Strecken von festem Schwefelsilber mit dem beobachteten Effekt also wohl möglich erscheint. Die weitere Prüfung dieser Vorstellung durch quantitative Verfolgung des Entsilberungsprozesses erbrachte die volle Bestätigung ihrer Richtigkeit.

Während bei den oben angeführten Versuchen von der Silberanode nur etwa 60% der für das Stromäquivalent berechneten Metallmenge an den Sulfidzylinder abgegeben wurde, trat durch die Berührungsfläche des letzteren mit dem Jodidzylinder genau wie bei Verwendung reinen Schwefelsilbers eine der durchfließenden Strommenge äquivalente Silbermenge — das Gewicht des Jodidzylinders hatte sich nach der Elektrolyse genau um das nach dem FARADAYschen Gesetz zu erwartende Gewicht des daran haftenden kathodisch abgeschiedenen Silbers vermehrt — von dem Sulfid in das Jodid über, ohne daß an den einander berührenden Flächen äußerlich irgendwelche Veränderung bemerkbar wurde. Der Sulfidzylinder dagegen, der demnach mehr Silber abgegeben als aufgenommen hatte, muß dementsprechend eine Gewichtsabnahme auf-

weisen; diese wurde vollkommen gleich dem Fehlbetrag gefunden, um welchen der Gewichtsverlust der Silberanode hinter dem nach dem FARADAYSchen Gesetz zu erwartenden Werte zurückblieb. Die folgende Zusammenstellung läßt die ganz vorzügliche Übereinstimmung der entsprechenden Werte erkennen.

Tabelle 2.

Versuch	1	2	3
Gewichtszunahme des Jodidzylinders (kathodisch abgeschiedene Silbermenge)	0,1906	0,1951	0,3254
Fehlbetrag des Gewichtsverlustes der Silberanode	0,0777	0,0786	0,1239
Gewichtsabnahme des Sulfidzylinders	0,0775	0,0786	0,1235
Gesamtgewicht des Sulfidzylinders	3,8807	3,0284	4,9890
Gesamtmenge des im Sulfidzylinder vorhandenen freien Silbers	0,1009	0,0790	0,1297

Da einerseits weder freier Schwefel abgeschieden wird, noch andererseits Jod in den Sulfidzylinder übertritt, muß die Gewichtsabnahme des Sulfidzylinders vollständig auf das darin enthaltene freie Silber fallen. Der Gewichtsverlust ist um so größer, je größer die durchgeflossene Strommenge ist, jedoch nicht genau proportional. Im zweiten und dritten Versuche erreicht er fast die Menge des in den Sulfidzylindern insgesamt vorhandenen freien Silbers. Bei wiederholtem Versuch mit einem dieser Zylinder mußte also das Silber bald ganz verschwinden, der Anodenverlust entsprechend dem rein elektrolytischen Leitvermögen des restierenden reinen Schwefelsilbers von da an dem FARADAYSchen Gesetz entsprechen. Der folgende Versuch, bei welchem noch zweimal hintereinander unter gleichen Bedingungen derselbe Zylinder, der schon zu Versuch 2 verwendet worden war, wieder benutzt wurde, erbringt die experimentelle Bestätigung dafür.

Tabelle 3.

Stromstärke	0,025 Amp.	0,025 Amp.
Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge . . .	0,4080 g	0,4313 g
Gewichtszunahme des Jodidzylinders (kathodisch abgeschiedenes Ag)	0,4078 „	0,4314 „
An der Kathode abgeschiedene Silbermenge (titriert)	0,4076 „	0,4316 „
Gewichtsabnahme der Silberanode	0,4070 „	0,4316 „
Fehlbetrag des Gewichtsverlustes der Silberanode	0,0009 „	—
Gewichtsabnahme des Sulfidzylinders	0,0006 „	0,0000 „

Während bei der erstmaligen Verwendung des Sulfidzylinders (Tabelle 1 und 2) der Gewichtsverlust der Silberanode um 40,23%

hinter dem Stromäquivalent zurückblieb, stimmen beim zweiten Gebrauch desselben die beiden Werte ganz nahe, beim dritten vollständig überein. Der Zylinder besaß also zuletzt rein elektrolytisches Leitvermögen, wie es reinem α -Schwefelsilber zukommt. Dementsprechend hat auch sein Gewicht nur noch um ein ganz geringes bzw. um nichts abgenommen. Der Sulfidzylinder wog vor seiner ersten Benutzung 3,0284 g und enthielt insgesamt 0,0790 g freies Silber; sein Gewichtsverlust bei der Elektrolyse betrug im ganzen 0,0792 g; der Unterschied zwischen dem Gewichtsverlust der Anode und dem Stromäquivalent betrug nach noch zweimaliger Verwendung zusammen 0,0796 g, d. h. also ebensoviel, als ursprünglich freies Silber vorhanden war. In voller Übereinstimmung damit ergab die Analyse des gebrauchten Zylinders genau den der reinen Verbindung entsprechenden Silberwert.

Dieses Resultat besitzt nebenher auch ein in mehrfacher Hinsicht bemerkenswertes praktisches Interesse; es zeigt, daß es möglich ist, feste Gemische von Schwefelsilber und Silber in einfachster Weise durch Elektrolyse vollständig zu entmischen und völlig metallfreies Schwefelsilber zu gewinnen. Auch die kleinsten Spuren von freiem Silber lassen sich im Schwefelsilber auf diesem Wege mit Sicherheit entdecken und entfernen. Wir haben des weiteren von der Beobachtung in der Richtung Gebrauch gemacht, daß wir sie benutzten, einen neuen direkten Beweis zu führen, daß im „ungeschützten“ reinen Schwefelsilber beim Stromdurchgange tatsächlich eine Metallbrücke entsteht, die die Ursache des scheinbar metallischen Leitvermögens darstellt. Zu diesem Zwecke wurden drei Sulfidzylinder (vgl. die voraufgehende Mitteilung S. 18 ff.), die zu Versuchen ohne Jodsilberschutz verwendet worden waren, mit Jodsilber kombiniert, bei 200° mit einem Strom von 0,020 Amp. untersucht. Dabei wurde gefunden, daß der Gewichtsverlust der Silberanode hinter dem Stromäquivalent um 0,0022, 0,0023 und 0,0097 g zurückblieb, die drei Zylinder also freies Silber in diesem Betrage enthielten. Das sind aber genau dieselben Werte, um welche sich früher infolge von Metallbrückenbildung die Gewichte der drei Zylinder (die Gewichtszunahme betrug damals 0,0023, 0,0022 und 0,0098 g) vermehrt hatten. Man hat es also in der Hand, die Metallbrücke aus den Sulfidzylindern, ohne letztere zu zerstören, mit Sicherheit wieder vollständig zu entfernen.

Unterbricht man den Strom, ehe das gesamte freie Silber verschwunden ist, so findet man bei der Analyse, daß die dem Jodid

anliegende Schicht des Sulfidzylinders aus reinem, vollkommen metallfreiem Schwefelsilber besteht und alles noch vorhandene Silber sich in der der Silberanode benachbarten Schicht vorfindet. Dreht man einen solchen durch Elektrolyse teilweise von seinem Metallgehalt befreiten Zylinder herum, so daß die ursprünglich der Silberanode anliegende Fläche mit dem Jodsilber in Berührung kommt, und läßt von neuem den Strom hindurchfließen, so hat sich scheinbar an dem Verhalten des Sulfidzylinders nichts geändert; der Anodenverlust bleibt wie vorher hinter dem bei rein elektrolytischer Leitung zu erwartenden Werte zurück und zwar im ganzen wieder um so viel, als nach dem erstmaligen Gebrauch noch freies Silber in dem Zylinder zurückgeblieben war. Da in diesem Falle die Silberanode mit reinem Schwefelsilber in Berührung stand und freies Silber erst in größerer Entfernung von der Berührungsfläche in dem Elektrolyten vorhanden war, kann das Rückbleiben des Anodenverlustes hinter dem vom FARADAYSchen Gesetze geforderten Werte nur dadurch erklärt werden, daß von der silberführenden Schicht her das Metall durch die silberfreie Schicht hindurch nach der Anode transportiert wird, um dort schließlich aufgebraucht zu werden.

Man kann den Nachweis der allmählichen von der Kathoden- zur Anodenseite fortschreitenden Reinigung des Sulfidzylinders von dem darin enthaltenen Silber schließlich auch in der Weise führen, daß man den Zylinder, ehe alles Silber aufgebraucht ist, in zwei Teile zerschneidet und jeden Teil von neuem prüft: der Teil, der dem Jodsilber angelegen hatte, erweist sich dann sofort als rein elektrolytischer Leiter, ist also silberfrei, während der andere Teil sich zunächst genau wie der ungeteilte Zylinder verhält.

Noch ausgesprochener traten die beschriebenen Erscheinungen bei silberreicheren Gemischen hervor. Wir benutzten zu diesen Versuchen einen 0,8 cm langen Zylinder, der aus dem unteren Teile eines längeren, in der oben beschriebenen Weise durch teilweise Abröstung von reinem Schwefelsilber hergestellten Zylinder herausgeschnitten wurde. Er hatte die Zusammensetzung 86,58 Teile Ag_2S und 13,42 Teile Ag, sein Gesamtgewicht betrug 3,9123 g, die Gesamtmenge des darin vorhandenen metallischen Silbers also 0,5250 g. Durch den Zylinder wurde in der Kombination mit Jodsilber zweimal hintereinander bei 200° ein Strom von 0,025 Amp. geleitet; dabei ergaben sich die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Resultate:

Tabelle 4.

	Beim ersten Strom- durch- gänge	Beim zweiten Strom- durch- gänge	Summe
Im Coulometer abgeschiedene Silbermenge	0,1041	0,4139	0,5180
Aus dem Jodsilber ab- geschiedene Silbermenge	Gewichtszunahme des AgJ- Zylinders titrimetrische Bestimmung 0,1036	0,4138	0,5174
Gewichtsabnahme des Sulfidzylinders			
Gewichtsabnahme der Silberanode	0,1033	0,4138	0,5171
Analytisch bestimmte Gesamtmenge des im Sulfid- zylinder enthaltenen freien Silbers	0,0000	0,0000	0,0000
	—	—	0,5250

Die Silberanode ließ bei beiden Versuchen keine Spur eines Angriffs erkennen, obwohl nach dem zweiten Stromdurchgange eine Strommenge den Zylinder durchflossen hatte, deren Äquivalent nur wenig hinter dem Gesamtgehalt des Zylinders an freiem Silber zurückbleibt, dieser also nur noch einen geringen Rest von metallischem Silber enthalten konnte. Die Stromleitung erfolgte im Unterschied zu den metallarmen Gemischen also auf der der Silberanode benachbarten Strecke bis zuletzt rein metallisch. Dieses unterschiedliche Verhalten liegt darin begründet, daß in den silberreichen Gemischen die Metallteile so dicht gelagert sind, daß sie von vornherein eine geschlossene Metallbrücke darstellen, oder sofort bei Stromschluß zu einer solchen zusammengeschlossen werden, die auf der Strecke, welche sie durchzieht, allein die Stromleitung besorgt. Alle übrigen Erscheinungen sind völlig analog den bei den silberarmen Mischungen beobachteten: anfänglich ausschließlich als „Lösungsanode“ wirkend, wandelt sich das Gemisch unter vom Jodsilber zur Anode fortschreitender Entsilberung in reines Schwefelsilber und damit von einem rein metallischen zu einem rein elektrolytischen Leiter um, so zwar, daß hier die Anode erst dann als „Lösungselektrode“ in Funktion tritt, wenn auch die letzte, ihr unmittelbar anliegende Schicht des Zylinders vollständig entsilbert worden ist. Wie bei den früheren Versuchen läßt sich der Vorgang auch hier analytisch genau verfolgen. Alles nach dem Stromdurchgang in dem Zylinder noch vorhandene metallische Silber fand sich in unmittelbarer Nähe der Anode. In 0,3041 g der der Anode unmittelbar anliegenden Schicht wurden insgesamt 0,2662 g Silber gefunden — das entspricht einem Gehalt von 0,0119 g freien Silbers — während der ganze übrige Zylinder aus reinem metallfreiem

Schwefelsilber bestand — 0,2036 g enthielten insgesamt 0,1772 g Ag, die Berechnung für Ag_2S ergibt exakt denselben Wert. Addition der im Zylinder zurückgebliebenen Silbermenge (0,0119 g) zu dem im Coulometer abgeschiedenen (0,5180 g) bzw. aus der Gewichtsabnahme des Sulfidzylinders sich ergebenden Menge Silber (0,5171 g) ergibt 0,5299 bzw. 0,5290 g, während nach der vor dem Stromdurchgange ausgeführten Analyse die Gesamtmenge des vorhandenen freien Silbers 0,5250 g betrug. Die bestehende geringe Differenz zwischen dem Ergebnis der Elektrolyse und der Analyse ist zweifellos dadurch bedingt, daß das freie Silber in dem Zylinder nicht völlig gleichmäßig verteilt war, die Analyse also eine etwas silberärmere Schicht erfaßt hatte. Nach der mechanischen Entfernung der letzten der Anode benachbarten silberhaltigen Schicht erwies sich der Zylinder bei nochmaliger Verwendung, wie nicht anders zu erwarten war, wieder als rein elektrolytischer Leiter: bei 0,3174 g im Coulometer abgeschiedenem Ag betrug der Gewichtsverlust der Anode 0,3177 g, während der Sulfidzylinder keine weitere Gewichtsabnahme erlitten hatte, also vollständig frei von metallischem Silber war.

Diese Versuche mit Schwefelsilber-Silbergemischen erbringen zugleich den Beweis, daß in diesen Gemischen alles Silber in Form einer grob mechanischen Beimengung vorhanden ist, Mischkristalle also tatsächlich nicht existieren. Nur aus grob mechanischen Gemischen läßt sich auf dem angegebenen Wege das Metall heraus- elektrolysieren. Gemische, in denen das Metall in molekularer Verteilung bzw. adsorptiv gebunden vorliegt, verhalten sich ganz anders. Wo Metall in beiden Erscheinungsformen vorliegt, geben sich diese nebeneinander zu erkennen und lassen sich scharf voneinander trennen. In einer folgenden Abhandlung wird das am Verhalten der Photohaloide bzw. der belichteten Haloide des Silbers gezeigt werden.

Halle a. S., Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, Februar 1921.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1921.