**7. Über Elektrizitätsleitung
in festen Elementen und Verbindungen. I.**

***Minima des Widerstandes,
Prüfung auf Elektronenleitung, Anwendung der
Dissoziationsformeln;***

von J. Koenigsberger und K. Schilling.

Erster Teil.

Die folgenden Untersuchungen haben ergeben, daß ein Minimum des elektrischen Widerstandes bei verschiedenen Elementen und Verbindungen vorkommt. Die Existenz eines solchen Minimums wurde früher¹⁾ theoretisch gefolgert und in einem Fall experimentell gefunden. Die neuen Widerstandsmessungen haben die früher abgeleitete Formel für die Widerstandsabhängigkeit für große Temperaturintervalle bestätigt und gezeigt, nach welcher Richtung hin in einzelnen Fällen eine Erweiterung vorgenommen werden kann. Die Prüfung, ob Elektronenleitung oder Ionenleitung vorliegt, wurde neuerdings sorgfältig auf verschiedene Art vorgenommen, und ergab, daß die erstere auch bei Verbindungen weit häufiger ist, als früher angenommen wurde. Die Analogie der Bildung freier Elektronen mit der thermischen Dissoziation hat sich als stichhaltig erwiesen, und theoretisch läßt sich diese Deutung des Vorganges auf verschiedene Art als höchstwahrscheinlich nachweisen, und der enge Zusammenhang mit optischen Erscheinungen verfolgen.

§ 1. Versuchsanordnung, Auswahl des Materials u. a.

Die Messung der Widerstände geschah mit der Drahtbrücke nach Wheatstone-Kirchhoff unter Anwendung der

1) J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, Physik. Zeitschr. 7. p. 570. 1906 und Jahrb. f. Elektronik 4. p. 158. 1907.

Brückenschaltung nach W. Thomson.¹⁾ Da wir zum Teil recht kleine Widerstände unter $0,1 \, \Omega$ über ein sehr großes Temperaturintervall von -180° bis $+800^\circ$ gemessen haben und, um guten Kontakt zu erzielen, ziemlich stark die Metallelektroden an die zu untersuchenden Stäbe pressen mußten, ist auch die Methode von W. Thomson nur in erster Annäherung zur Elimination der Zuleitungswiderstände geeignet, aber für unsere Zwecke keineswegs hinreichend. Wir haben deshalb den Widerstand der beiden Kontaktvorrichtungen bestimmt.

Die eine für Temperaturen unter 0° bestimmte Vorrichtung bestand aus Nickelschraube in großer aufgeschnittener Gewindemutter. Die eine Zuleitung war diese starke Nickelvorrichtung selbst, die andere Doppelzuleitung wurde mit Porzellan isoliert in die Gewindemutter eingekittet. Auf die Elektroden wurde ein dickeres Goldblatt gelegt, auf das Platinschwarz gestrichen wurde. Um den Gesamtwiderstand dieser Zuleitungen zu bestimmen, wurde ein dünnes, breites, gut gereinigtes Kupferblech, dessen Widerstand unter $\frac{1}{10000} \, \Omega$ lag, dazwischen gepreßt. Zwischen -180° und $+210^\circ$ ließ sich der ganze Widerstand gut durch die Formel

$$w = 0,0172(1 + 0,00275 \cdot t) \, \Omega$$

darstellen.

Für hohe Temperaturen war für die Einspannvorrichtung möglichst gute Isolation erforderlich. Eine von der Berliner Porzellanmanufaktur angefertigte Porzellanschraubenvorrichtung mit zentraler Durchbohrung der Schraube erlaubte auf

1) Andere Methoden, etwa Potentialmessung an zwei Punkten, sind bei der Kürze der Stäbe (bisweilen unter 2 mm) und bei dem großen Temperaturintervall (Einfluß des Ausdehnungskoeffizienten usw.) schwieriger und ungünstiger. Hinsichtlich der Anwendung der Methode von Thomson vgl. Jaeger, Lindeck und Diesselhorst, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1903. p. 63 u. 65. Ein Übergangswiderstand gegenüber Oxyden ist nicht vorhanden. Wir fanden bei oberflächlich oxydiertem Kupfer- oder Eisenblech als Zwischenlage bei Anpressen der Kontakte fast genau denselben Widerstand wie bei gereinigtem Metall. Der kleine Unterschied stimmte genau zu dem Widerstand, der sich aus der optisch bestimmten Dicke der Haut und dem spezifischen Widerstand des betreffenden Oxyds berechnen läßt.

beiden Seiten unmittelbar von den als Elektrode dienenden Platinplatten aus zwei dicke Platindrähte als Zuleitung zu verwenden. Anderes Material als Platin macht selbst im Stickstoffstrom bei Temperaturen über 700° Schwierigkeiten.¹⁾

Für viele Substanzen konnte als Zwischenschicht auf das Platin wieder weiches reines Gold gepreßt werden, das ganz vorzüglichen Kontakt gibt, da es sich nach 2—4 Stunden in alle Unebenheiten des Stabes bei Zimmertemperatur hineinpreßt. Nur für einige Halbmetalle, wie Silicium und Titan, die schon bei 400° anfangen sich mit Gold wie mit Platin zu legieren, ist eine weiche ausgeglühte Nickelzwischenlage, die allerdings nur bei starkem Anziehen der Schraube ganz sicheren Kontakt gibt, vorzuziehen. Mit dünnem Kupferblech zwischen Gold-Platin wurde auch hier der Widerstand der aus nicht ganz reinem Platin und Gold bestehenden Zuleitung zwischen 0° und 880° bestimmt; er läßt sich gut durch die Formel $w = 0,0112(1 + 0,00236 t - 0,0_{\text{e}}52 t^2)$ darstellen, für die Nickelzwischenlage ist er fast derselbe.

Der sogenannte Übergangswiderstand war stets kleiner als $0,0001 \Omega$. Ob Kupfer oder Eisen oder Silicium usw. zwischen die Elektroden eingespannt wurde, immer war der Widerstandswert *genau reproduzierbar*, und bei Verwendung von Kupfer, Gold, Eisen ließ sich berechnen, daß der Übergangswiderstand beim Zwischenpressen der Metalle kleiner als $0,0001$ sein mußte. Natürlich ist hierfür starkes Anziehen der Schraube erforderlich, und dies war, da einige Materialien wie Eisensulfide und Eisenoxyduloxyd nur kleine Bruchfestigkeit besitzen, eine erhebliche Schwierigkeit. Man verfährt am besten messend, indem man beobachtet, wann bei weiterem Anziehen der Widerstand nicht mehr abnimmt. Das ist dann bei Verwendung der obengenannten Materialien auch wirklich der richtige Wert, wie sich durch Verkupferung der Endflächen des Stabes und Messung bei gewöhnlicher Temperatur feststellen ließ.

Die Wheatstoneschen Meßdrähte, ebenso die benutzten Widerstände waren genau kalibriert worden.

1) Für Messungen unter 300° wäre Verkupferung stets vorzuziehen; doch hält diese beim Erhitzen häufig nicht gut, wenn nur die Endfläche verkupfert wird.

Um Oxydation und andere chemische Veränderungen zu vermeiden, wurde über Zimmertemperatur dauernd Stickstoff durch den elektrischen Ofen, der beiderseitig geschlossen war und nur Durchlaß für je zwei Platindrähte und eine Porzellanröhre hatte, geleitet; bei höheren Temperaturen wurde der Stickstoff vorgewärmt. Von etwa $+50^{\circ}$ bis zu den höchsten Temperaturen blieben dann außer Titan und Zirkon die anderen Substanzen auch oberflächlich fast unverändert. Titan und Zirkon bilden schon bei 600° Stickstoffverbindungen und wurden daher in einer Kohlensäureatmosphäre, die praktisch keine chemischen Reaktionen mit diesen Substanzen gab, erhitzt.

Die Temperaturmessung geschah mit dem Platinwiderstandsthermometer von W. C. Heraeus in Hanau. Dieses wurde zwischen 0° und 100° mit Normalthermometer verglichen. Da hierfür die Eichungskurve, die auf den Zahlen von Holborn¹⁾ beruht, gut stimmte, so kann man annehmen, daß die von Holborn angegebenen Formeln, die für 0° bis -189° und von 0° bis 472° gelten, auch sonst für dies Thermometer anwendbar sind. Das Widerstandsthermometer, ohne Eisenhülse gebraucht, stellt sich rasch, auf etwa $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}^{\circ}$ genau, auf die Temperatur des Ofens oder der Kältemischungen und flüssiger Luft ein. Es scheint uns das bequemste und sicherste Instrument, um Temperaturen von $200-800^{\circ}$ und von 0° abwärts bis -180° zu messen, solange eine Genauigkeit von $\frac{1}{3}-\frac{1}{2}^{\circ}$ genügt. Die weitere Einstellung bis zur vollständigen Übereinstimmung geht langsamer als mit dem Quecksilberthermometer und ist wegen der Wärmeableitung durch die Golddrähte doch nie ganz vollkommen.²⁾ Die Platinspirale wurde dicht neben den Stab geschoben; gleichwohl wird in einem solchen Luftbad die Temperatur eines Platinthermometers nicht genau die des Stabes sein. Bei ziemlich hohen und recht niedrigen Temperaturen haben Einspannvorrichtung und Stab etwas niedrigere bzw. höhere Temperatur als das weniger Wärme ableitende Platinthermometer. Mit größeren Mitteln hätten sich diese Fehler vermeiden lassen, aber wir hatten

1) L. Holborn, Ann. d. Phys. 6. p. 242. 1901.

2) Silberdrähte sind bei Benutzung für tiefe Temperaturen nicht zu empfehlen.

nur einen kleinen Heraeusofen und auch flüssige Luft nur während dreier Tage zur Verfügung. Die Fehler sind aber nicht groß und betragen im Maximum 2—3°, meist nur 0,2 bis 0,5°, wie sich feststellen ließ. Zur Vergleichung zwischen Platin- und Normalthermometer im Widerstandsofen (Luftbad) seien folgende Messungen gegeben. Die Temperatur nach der Eichungskurve des Platinwiderstandsthermometers = Pt, die nach Quecksilbern timer des Physikalischen Instituts mit Prüfungsschein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt = Hg.

Hg	Pt
0 °	0 °
15,7	16,0
18,7	18,3
99,6	99,2

Sorgfältige Isolation aller Drähte, sowie Abstellen des Heizstromes des elektrischen Ofens für den Moment der exakten Einstellung auf der Brücke war notwendig. Wir benutzten ein Arsonvalgalvanometer, das 1 mm Ausschlag für 1 m Skalenabstand und $2 \cdot 10^{-9}$ Amp. gab.

§ 2.

Besondere Sorgfalt erfordert die Auswahl des Materials, die für das Ergebnis der Messungen ebenso wichtig war, wie die vorher besprochenen Vorsichtsmaßregeln.

Die Elemente Silicium, Titan und Zirkon sind von der Firma E. de Haen in Seelze bei Hannover nach freundlicher Mitteilung „bei ca. 3600° in Tiegel und mit Elektroden von bestimmten Kohlsorten aus den reinen Oxyden auf elektrischem Wege“ (vermutlich Reduktion im Lichtbogen) hergestellt worden. Das Silicium wurde von uns in reiner Natronlauge gelöst; es enthält Spuren (unter 0,05 Proz.) Kohle und etwas (ca. 0,1 Proz.) Kieselsäure. Das Titan enthält etwas (ca. 0,1—0,2 Proz.) Eisen und Silicium und auch Spuren von Kohle. Der Zirkon enthält etwas mehr Kohle und Silicium. Die beiden ersten sind auch für elektrische Leitfähigkeitsmessungen als genügend rein zu bezeichnen. Bei Silicium stört nur die Porösität etwas; man muß die kompaktesten

Stücke aussuchen. Die Leitfähigkeit ist in der Mitte verschiedener Siliciumstücke ziemlich konstant und schwankt nur um etwa 10 Proz., bei Titan um ca. 50 Proz., entsprechend der geringeren Reinheit. Die größte Leitfähigkeit kann auch hier als Kriterium der Reinheit gelten.

Bei den Mineralien sind in erster Linie die Durchwachsungen von nicht oder schlecht leitenden Oxyden und die Risse schädlich; sie sind oft von minimaler Dicke und kaum bemerkbar. Oft sind gerade die äußerlich schönsten und scheinbar ganz homogenen Kristalle, wie der Pyrit von Traversella und der Hämatit von Elba, von Durchwachsungen und Rissen bis ins kleinste durchzogen.

Von Magnetit und Pyrit wurden viele Kristalle der verschiedensten Fundorte durchprobiert, bis wir brauchbare fanden. Auch hier gibt eine rohe Bestimmung der Leitfähigkeit am besten einen raschen Überblick über die homogenen Stellen des Kristalles. Man lötet an das eine Ende eines Kupferdrahtes eine Nadel und tastet nach entsprechender Schaltung mit Akkumulator, Milliampereometer und Widerstand von ca. $20\ \Omega$ die gut leitenden Stellen des Kristalles ab. Größere Kristalle werden zuerst mechanisch in kleinere Stücke zerschlagen, wobei die Risse und Durchwachsungen am leichtesten Außenflächen geben und dadurch gleich unschädlich gemacht werden.

Daß die chemische Zusammensetzung mancher Mineralien nicht genau der chemischen Formel entspricht, stört wenig. Ein Teil der fremden Substanzen sind gesondert als Durchwachsungen ausgeschieden und können nach obigem Verfahren eliminiert werden, andere sind als isomorphe Mischung zugegen. Diese verändern zwar etwas die chemische Leitfähigkeit, aber lange nicht in dem Maße wie bei Metallen. Der Grund ist § 12 angegeben. Übrigens waren viele von uns untersuchten Mineralien absolut chemisch rein (vgl. die Analysen p. 195 und 207).

Die Herstellung der Stäbe bietet keine besondere Schwierigkeit. Man probiert vorher aus, wie lang und breit etwa die Stäbe sein dürfen, um guten Kontakt durch Anpressen zu geben, ohne dabei zu zerspringen.

Beobachtungen.

§ 3. Die Prüfung auf Polarisation usw.

Alle hier untersuchten Substanzen wurden auf *Polarisation*, *Produkte der Elektrolyse*, *Unipolarität* und *Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes* geprüft.

Weder bei Eisensulfid, Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4), Ilmenit (Fe_2TiO_5), noch bei den Elementen Silicium, Titan, Zirkon war *Polarisation*, die größer als 0,0001 Volt war, bei irgend einer Temperatur vorhanden. Ebensowenig war eine Abscheidung von Produkten der Elektrolyse bei diesen oder bei PbS , Fe_2O_3 , FeS_2 nach Durchgang von einer Amperestunde = 3600 Coulomb nachzuweisen. Besonders sorgfältige Versuche haben wir mit Rücksicht auf Beobachtungen von C. Doelter an ganz reinem Adular¹⁾, dem Kalialumnosilikat von der Formel KAlSi_3O_8 , angestellt. Zur Messung der Polarisation wurde hier wie sonst sowohl das früher erwähnte Galvanometer wie ein Quadrantelektrometer nach F. Himstedt, das für 0,001 Volt noch 0,7 mm gab, verwandt. Die Isolation des Quadrantelektrometers war so gut, daß sein Leitungswiderstand über 10^{20} Ohm lag. Also war demgegenüber der Widerstand selbst des schlechtleitenden Adulars bei allen Temperaturen zu vernachlässigen.

72 Volt wurden durch einen Vorschaltwiderstand von etwa 200 Ω gesichert an die Elektroden der auf Polarisation zu untersuchenden Substanzen 1—10 Min. lang angelegt und dann sofort die Polarisation gemessen. Hierbei muß die eine Elektrode geerdet und, was sehr notwendig, der Heizstrom des elektrischen Ofens abgestellt werden. Die Ausschläge für Adular und die oben erwähnten Substanzen betrugen nur 1—2 mm, also ca. 0,001—0,003 Volt, und waren ebenso häufig in dem einer Polarisation entsprechenden Sinne wie umgekehrt, sind also als zufällige Fehler, wahrscheinlich sekundäre Thermo- und Peltier-Thermoeffekte aufzufassen.²⁾ Mit der Polarisation,

1) Fundort: Fort Bühl bei Andermatt.

2) Wir wollen hier nicht alle die Zahlen, die wir gemessen haben, mitteilen, möchten aber ausdrücklich mit Rücksicht auf eine Bemerkung von Hrn. Haber (Ann. d. Phys. 26. p. 929. 1908) erwähnen, daß wir

wie man sie bei Elektrolyten findet, haben sie nichts zu tun. Der Adular speziell wurde bei 1000° , wo sein spezifischer Widerstand 8240Ω beträgt, untersucht, und auch hierbei keine Polarisierung gefunden. Die gut leitenden Oxyde und Sulfide wurden, wie erwähnt, noch mit dem Galvanometer geprüft und hierbei festgestellt, daß die Polarisierung kleiner als $0,0001$ Volt sein muß.

Ebensowenig zeigt geschmolzenes Antimonsulfid Polarisierung. Aber da die Metallelektroden hierbei ziemlich stark angegriffen werden — am besten ist Nickel — und der Widerstand des nachher erstarrten Antimonsulfids auffallend gering ist, während die natürlichen Kristalle von Antimonglanz fast vollkommene Nichtleiter sind, so kann man die Art der elektrischen Leitung in Antimonsulfid noch nicht angeben.

Dagegen konnten wir in reinem flüssigen *Naphtalin* und *Anthracen*, die eine zwar sehr geringe aber doch meßbare Leitfähigkeit (vgl. p. 210 ff.) besitzen, *keine* Polarisierung nachweisen. Bekanntlich weist auch die chemische Konstitution (symmetrische Ringbildung) darauf hin, daß eine Ionisation äußerst unwahrscheinlich ist. Erst über 250° , wobei das Anthracen auch unter Luft- und Lichtabschluß sich zersetzte und braun färbte, tritt merkliche Polarisierung auf, die etwa $0,5$ Volt beträgt.

Deutliche Polarisierung und elektrolytische Leitung zeigen trotz sehr hohen Widerstandes die Verbindungen mit ausgesprochenem Salzcharakter wie z. B. BaSO_4 (Baryt). Schon bei 482° , wo der Widerstand 242000Ω beträgt, ist Polarisierung von $1,43$ Volt mit Quadrantelektrometer nachweisbar, und ist bei 907° , wo der Widerstand nur mehr 19300Ω ist, mit annähernd gleicher Größe: $1,49$ Volt vorhanden. Ebenso zeigt flüssiges *Alizarin*¹⁾, das wir ganz rein der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* verdanken, bei 233° eine Polarisierung von $1,4$ Volt.

ein statisches Zahlenmaterial darüber beibringen können. Wir haben an neun Substanzen bei je 2—5 verschiedenen Temperaturen die Polarisierung mit Quadrantelektrometer und Galvanometer gemessen.

1) Alizarin wie viele sublimierbaren organischen Substanzen schmelzen, wenn ihr Dampf nicht entweichen kann, schon bei geringem Dampfdruck.

§ 4. Unterschiede zwischen Elektronen- und Ionenleitung
in festen und flüssigen Körpern.

Die Unterschiede zwischen Ionen- und Elektronenleitung sind folgende: Bei Ionenleitung muß Transport von Masse und Abscheidung elektrolytischer Produkte an den Stromzuleitungsstellen vorhanden sein. Die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes ist eine grundlegende Voraussetzung für die Elektrolyse. Die Elektronenleitung dagegen geht ohne Transport wägbarer Masse vor sich.

Bei den erwähnten untersuchten Oxyden und Sulfiden waren nach Durchgang von etwa einer Amperestunde gleich 3600 Coulomb noch nicht einmal 0,005 g eines elektrolytischen Produktes nachweisbar, obgleich die empfindlichsten Methoden angewandt wurden, während man z. B. bei kristallisiertem BaSO_4 sehr bald ein Mattwerden der Elektrodenoberflächen bemerkt und durch geeignete Mittel SO_4 nachweisen kann. Analoge Versuche sind für Metalle von E. Riecke¹⁾, S. Skaupy²⁾ und J. Kinsky³⁾ angestellt worden: es konnte hierbei kein Transport von Materie nachgewiesen werden. Will man für die eben gemachten Fälle Elektronenleitung nicht zugeben, so sind nur zwei Annahmen möglich. Man kann mit W. Nernst annehmen, daß in festen Körpern die Diffusion, der Reststrom, welche die Produkte der Elektrolyse zu beseitigen sucht, außergewöhnlich, etwa 10000 mal größer ist als bei Elektrolyse in Wasser oder flüssigen Salzen. Diese an sich mögliche Annahme ist jetzt nicht mehr aufrecht zu erhalten, nachdem sich durch die genauere Untersuchung fester wirklicher Elektrolyte, wie BaSO_4 , BaCl_2 usw. gezeigt hat, daß dort der Reststrom bei hohen wie niedrigen Temperaturen recht klein ist. Es verschwindet, wie wir fanden, die Polarisierung im BaSO_4 bis auf etwa 5 Proz. erst nach 8 Minuten.⁴⁾ Bekanntlich geht auch die Diffusion von Gasen durch feste Körper recht langsam vor sich, und speziell Oxyde können Gase nur in sehr geringer Menge aufnehmen. Bei einigen Silikaten, die bei höherer

1) E. Riecke, Zeitschr. f. Elektrochem. 35. p. 110. 1908.

2) S. Skaupy, Physik. Zeitschr. 7. p. 570. 1906; 9. p. 347. 1908.

3) J. Kinsky, Jahrb. f. Radioakt. 4. p. 158. 1907.

4) Vgl. p. 213.

Temperatur Spuren ($< 0,01$ Volt) von scheinbarer Polarisation zeigen, müßte man sogar annehmen, daß der Reststrom mit sinkender Temperatur auf das 10—100fache steigt, während doch die Reibung usw. im Innern eines festen Körpers in demselben Betrage wächst, also genau das Gegenteil statthaben müßte.

Die zweite Annahme wäre, daß in den Oxyden und Sulfiden usw. die Leitung von Metallteilen übernommen wird. Dagegen spricht erstens, daß bei hoher Temperatur auch Substanzen, die bei tiefer Temperatur absolut klar und optisch leer sind, wie Quarz, Adular usw., metallisch leiten. Meistens sind natürlich, der elektromagnetischen Lichttheorie entsprechend, die gute Elektronenleitung besitzenden Substanzen undurchsichtig und erst bei ganz tiefer Temperatur, wo die Leitfähigkeit sehr abnimmt, könnte untersucht werden, ob dieselben homogen, optisch leer sind. Aber es sind da noch andere Gründe vorhanden, die gegen die Leitung durch vereinzelte Metallpartikel sprechen. PbS, der als Bleiglanz kristallisiert vorkommt, hat schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Leitfähigkeit, die etwa $\frac{1}{50}$ von der des reinen Bleies ist; man müßte also mindestens 2 Proz. reines Pb darin nachweisen können; aber analytisch sind noch nicht 0,05 Proz. freies Blei zu finden. Ferner müßte dann der Widerstand je nach der Darstellung bzw. dem Fundorte des PbS verschieden sein, das ist nicht der Fall. Ferner dürfte dann der Widerstand, z. B. bei Fe_2O_3 usw. nicht so enorm mit der Temperatur abnehmen, sondern müßte zunehmen. Des weiteren sollten, wenn die Hypothese der leitenden Metallpartikel richtig wäre, die metallischen Na oder K in reichem Maße bis zu 25 Proz. enthaltenden Lösungen¹⁾ von NaOH bzw. KOH erstarrt, metallisch leiten; dieselben haben nach freundlicher Mitteilung von G. von Hevesy äußerst geringe, vermutlich elektrolytische Leitfähigkeit. Ebenso wenig zeigen die durch Nebel von metallischem Blei dunkel gefärbten Stücke von Bleichlorid, die uns Hr. Prof. Lorenz freundlichst überließ, meßbare metallische Leitfähigkeit. Auch Paraffin mit feinstem Eisenpulver zeigt nichts davon. Die Metallnebel enthaltenden

1) G. v. Hevesy, Inaug.-Diss. Freiburg 1908.

flüssigen Elektrolyte¹⁾ zeigen vielmehr Elektrolyse und Polarisation genau nach dem Faradayschen Gesetze. Beide Annahmen sind also nicht wahrscheinlich, und schon deshalb muß wohl Elektronenleitung angenommen werden, wenn gar keine Produkte als Elektrolyse sich nachweisen lassen.

Die elektromotorischen Kräfte, die dauernd in einer Kombination *A, B, C* zwischen *A* und *C* auftreten, sind auch kein Beweis, wie das noch vielfach angenommen wird, daß eine der drei Substanzen Ionenleitung besitzt, wenigstens solange diese Kräfte kleiner als 0,1 Volt sind. Sie können oft nur scheinbar sein und durch sekundäre Peltier-Thermoeffekte verursacht sein.

Durch elektromotorische Kräfte über 0,1 Volt, sicherer noch durch Nachweis von Produkten der Elektrolyse, deren Menge mehr oder minder dem Gesetz von Faraday entsprechen sollte, kann Ionenleitung in kristallisierten Körpern festgestellt werden. Die chemische Konstitution gibt an sich schon Anhaltspunkte dafür, wann Ionenleitung auftritt. Es ist auch sehr wohl möglich, daß bei gemengten Oxyden, die Salzcharakter besitzen, und deren Säure- bzw. Baseneigenschaft, deren chemische Affinität also, sich mit zunehmender Temperatur steigert, wie z. B. bei Al_2SiO_5 , KAlSi_3O_8 u. a., die Elektronenleitung durch Ionenleitung ersetzt wird. In einem gewissen Temperaturintervall werden beide nebeneinander bestehen, und dann übernehmen bei geringer Stromstärke die Elektronen die Leitung, bei hoher Stromstärke und Spannung wird gemengte Leitfähigkeit da sein und sich in gewaltigen Polarisationskräften von vielen 1000 Volt und Rückstands- ladungen im Innern kundgeben können. Die großen Unterschiede zwischen Gleichstrom und Wechselstromwiderstand mancher Isolatoren sind vielleicht hierauf zurückzuführen.

§ 5. Halbmatalle.

Silicium.

Silicium von der Firma de Haen in Seelze bei Hannover bezogen (Analyse vgl. p. 183) wurde zwischen -190° und

1) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Gase II. p. 39. 1905.

+ 850° untersucht. Wir haben an verschiedenen Stücken zahlreiche Messungen bei zu- und abnehmender Temperatur angestellt und namentlich auch die Umwandlungspunkte möglichst sicher zu stellen gesucht. Die in der Tabelle und auf

Silicium α .

Silicium.

der Kurve gegebenen Zahlen sind Mittelwerte auf ein Stück möglichst reinen Siliciums bezogen. Die Stäbe waren 2—6 mm lang und mit einem Querschnitt von 0,3—0,4 qcm. Sie bestehen aus kleinen (unter 1 mm) regulären Kristallen, zeigen aber bisweilen einige Lücken und Poren. Schon aus diesem

Grunde ist der absolute Widerstand etwas zu groß. Wir schätzen auf Grund unserer Erfahrungen den Widerstand des ganz reinen kompakten Siliciums um 10—20 Proz. niedriger als unsere Werte. Doch ist aus theoretisch leicht erklärlichen Gründen (vgl. § 12) die Gestalt der Kurven nicht verschieden und auch die Lage der Umwandlungspunkte usw. für kompaktes Silicium nicht verschieden. *Sogar für Silicium, das erheblich größere Beimengungen hatte, ließ sich die Kurve durch einfache Parallelverschiebung längs der Ordinatenachsen mit den anderen nahezu zur Deckung bringen.*

Die drei Modifikationen sind mit α , β , γ bezeichnet. *Es ist stets der absolute Widerstand pro 1 ccm angegeben.*

α -Silicium		β -Silicium		γ -Silicium	
— 189 °	0,290	210 °	0,162	440 °	0,100
— 116	0,185	242	0,156	503	0,083
— 72	0,144	327	0,110	545	0,068
— 30	0,113	355	0,102	695	0,039
+ 15	0,0895	415	0,087	835	0,022
+ 73	0,0660	435	0,085		
+ 97	0,0595				
+ 129	0,0500	Der zufällige Fehler einer Messung ist etwa $\pm 0,002$; er verschwindet gegen die systematischen Fehler, die wir auf etwa 0,005—0,01 schätzen.			
+ 178	0,0415				
+ 210	0,0390				
+ 217	0,0385				

Die Umwandlungen sind sämtlich reversibel und verlaufen ziemlich rasch. So geht α in β (bis auf 95 Proz.) bei 215° in etwa 1 Stunde über, die Rückumwandlung erfordert etwas mehr Zeit.

Polarisation ist nicht vorhanden, und Silicium folgt jedenfalls in weiten Grenzen (wir prüften von 1 Amp. bis 0,0001 Amp.) dem Ohmschen Gesetz.

Silicium ist eine Ausnahme von der Regel, daß die bei höherer Temperatur stabile Modifikation kleineren Widerstand hat. Der Einfluß der Umwandlungen auf den Gang der spezifischen Wärme ist bisher noch nicht berücksichtigt.

Versucht man den Widerstand des Siliciums durch die § 6 begründete Formel (I), die nur *eine* ganz willkürliche Konstante hat, darzustellen, so hat man

$$q = 800, \quad \alpha = 0,003682, \quad \beta = -0,0000084$$

für Silicium α .

t	beob.	ber.
-189	0,290	0,294
-116	0,185	0,190
-30	0,113	0,114
+15	0,090	0,090
+73	0,0660	0,0660
+97	0,0595	0,0585
+129	0,0500	0,0510
+178	0,0415	0,0420
+210	0,0390	0,0390

Für Silicium γ ergibt sich

$$q = 3000, \quad \alpha = 0,00504, \quad \beta = -0,0000031.$$

t	beob.	ber.
440	0,100	0,100
503	0,083	0,080
545	0,068	0,064
695	0,039	0,038
835	0,022	0,024

Die Differenzen liegen fast alle innerhalb der Fehlergrenzen unserer Messungen.

Titan.

Titanmetall wurde von der oben erwähnten Firma (vgl. p. 183) bezogen und zwischen -190° und $+800^{\circ}$ untersucht. Wir haben an mehreren Stäben Messungen vorgenommen. Da das Material nur in kleineren Stücken gewonnen wird und von der Oberfläche aus vor dem Erstarren im elektrischen Bogen viel Beimengungen, namentlich Sauerstoff eingedrungen

ist, kann man schwer an verschiedenen Stäben übereinstimmende Werte des absoluten Widerstandes erhalten.¹⁾ Dagegen sind der Verlauf der Kurven und die Lage der Umwandlungspunkte auch bei Titan nur wenig von den Beimengungen abhängig.²⁾ Der absolute Wert des Widerstandes von reinem Titan wird aber vielleicht erheblich kleiner sein, vielleicht nur die Hälfte oder

Titan.

ein Drittel des hier gegebenen betragen. Die Stäbe waren etwa 2 bis 6 mm lang, mit einem Querschnitt von 0,008 bis 0,05 qmm. Sie bestehen aus sehr kleinen (unter 0,1 mm) regulären Kristallen.

Auch Titan existiert in drei metallischen Modifikationen α , β , γ , die aber bedeutend langsamer reversibel sind als bei Silicium, obwohl die Umwandlungspunkte bei höheren Temperaturen liegen. Auch hier sind Mittelwerte an verschiedenen Stäben gemessen gegeben; nur wenn die Werte zu sehr auseinanderfielen, sind für eine Temperatur mehrere angegeben; hierbei ist I Wert eines Stabes, II von zwei Stäben.

1) Bezüglich der Reinheit des Materials vgl. p. 183.

2) Eine Erklärung für diese Tatsache ist § 12 gegeben.

α -Titan.

-191	0,000627	Der zufällige Fehler einer Messung ist etwa $\pm 0,000003$; der systematische Fehler dürfte höchstens $\pm 0,000020$ betragen. Die absoluten Werte hängen natürlich vom Material ab.
- 70	425	
- 31	397	
+ 17	358	
+ 59	330 (I)	
+ 75	335 (II)	
+ 98	295	
+140	276 (I)	
+140	307 (II)	
169	280 (I)	
172	302 (II)	
197	327	
200	353	
234	435	
275	560	

Die Umwandlung von α in β verläuft sehr träge. Daher ist die zugehörige Temperatur nicht genau festzustellen. Doch ließ sich aus verschiedenen Messungen in beiden Richtungen entnehmen, daß die Umwandlungstemperatur etwa 310° ist und der zugehörige absolute Widerstand von Titan $\alpha = 0,00065$, von Titan $\beta = 0,00037$ sein dürfte.

 β -Titan.

435	0,000540
500	675
560	815

Auch die Umwandlung von β in γ erfolgt langsam; aus mehreren Messungen erhielten wir für die Umwandlungstemperatur etwa 590° und $w_\beta = 0,00095$, $w_\gamma = 0,00064$, und die Rückumwandlung bei Abkühlung war so träge, daß wir die Widerstandskurve der γ -Modifikation bis 0° verfolgen konnten.

 γ -Titan.

15°	0,00109	565°	0,00065
125	0,00093	580	64
225	88	650	60
300	80	700	56
450	70	870	55

Wie bei Silicium ist $q_\alpha < q_\beta < q_\gamma$. Die Anwendung von Formel (I) auf Titan p. 226 diskutiert.

Zirkonmetall hat einen äußerst kleinen Widerstand, ist auch sehr teuer; daher konnten wir nur zwei kürzere Stäbe untersuchen, deren Widerstand kleiner als derjenige der Einspannvorrichtung war. Letzterer war allerdings genau untersucht (vgl. die Werte p. 180 u. 181); aber gleichwohl sind die Differenzen, aus welchen sich dann der Widerstandswert des Zirkon ergibt, nicht sehr zuverlässig. Die Kurve, die wir l. c.¹⁾ gegeben haben, mag immerhin den Widerstandsverlauf ungefähr darstellen; der Absolutwert dürfte erheblich kleiner sein, da das von de Haën bezogene Zirkonmetall nicht rein war. Vielleicht dürfte länger geglühtes Zirkon aus den Glühlampen für eine Untersuchung geeignet sein.

Sulfide und Oxyde.

Eisensulfid (FeS).

Reiner Magnetkies, wie der von uns untersuchte in kompakten Kristallen von Morro Velho in Brasilien, entspricht genau der chemischen Formel von Schwefeleisen FeS. Hr. Prof. W. Autenrieth ließ durch Hrn. cand. chem. Randebrok zwei Analysen (I und II) ausführen; wir sind beiden Herren zu bestem Dank verpflichtet. Es ergab sich die Abwesenheit von SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 usw. (weniger als 0,1 Proz.).

	I	II	theoret.
Fe	63,39	63,43	63,54
S	35,85	36,12	36,46

Der Unterschied zwischen den Analysenzahlen und den theoretischen Zahlen liegt in den Fehlergrenzen, die bei der in diesem Fall schwierigen Schwefelbestimmung möglich sind. Das Material ist als sehr rein zu bezeichnen, wie es bei Mineralien und künstlichen Präparaten nur selten vorkommt. Eine genaue Untersuchung schien schon deshalb wünschenswert, weil seine magnetischen Eigenschaften eingehend von P. Weiss²⁾ studiert worden sind. Die Substanz kristallisiert

1) J. Koenigsberger u. K. Schilling, Phys. Ztschr. 9. p. 348. 1908.

2) P. Weiss, Journ. de phys. (4) 4. p. 469 u. 829. 1905.

scheinbar hexagonal mit äußerst schwacher Spaltbarkeit nach der Basis, also „pyrrhotines normales“ von P. Weiss. Die optische Untersuchung¹⁾ ergab, daß Zusammensetzung aus Zwillingseindividen von einer anderen Symmetrie recht wohl möglich ist. Für die vorliegende Untersuchung ist das jedoch ohne Belang.

Auch hier werden mehrere Stäbe aus verschiedenen Kristallen, die übrigens fast frei von Durchwachsungen sind, untersucht. Die absoluten Werte des Widerstandes sind bis zu 30 Proz. verschieden, doch der Verlauf der Kurve ist bei allen nahezu der gleiche; die Lage des Minimums des Widerstandes und des Umwandlungspunktes war nur um einige Grade verschieden. Die technischen Schwierigkeiten sind bei diesem Material erheblich, da die Festigkeit des Materials recht gering ist. Wir haben schließlich Stäbe von möglichst kleinem Querschnitt, deren Länge dann entsprechend klein sein konnte, hergestellt. Die Stäbe waren etwa 0,2—0,6 cm lang mit einem Querschnitt von 0,01—0,04 qmm.

Magnetkies $\perp$ c-Achse.

Auch hier sind wieder Mittelwerte gegeben; die Einzelwerte waren genügend übereinstimmend, nur für einen Stab I sind von -70 bis -150° etwas abweichende Werte erhalten worden.

α -Schwefeleisen.

-189°	0,000802	* nur an einem Stab gemessen
-95	66? *	
-68	500	
-63	453 (I)	
-25	450	
	408 (I)	Der zufällige Fehler ist etwa $\pm 0,000005$, der systematische vielleicht $\pm 0,00001$. Die absoluten Werte für ganz reines kristallisiertes Schwefeleisen $\perp$ Achse sind möglicherweise um 30 Proz. kleiner.
$+19$	423	
	400 (I)	
$+71$	370	
$+104$	355	
$+126$	335	
$+155$	325	
$+217$	280	
$+242$	263	
$+256$	260	
$+277$	256	
$+310$	262	

1) Centralbl. f. Min. 1908. p. 729.

Zwischen 310 und 400° sind uns ganz zuverlässige Messungen nicht gelungen. Der Umwandlungspunkt liegt zwischen 350 und 360°. Pierre Weiss fand den plötzlichen Abfall

Magnetkies $\perp$ Achse. Morrho Velho.

des Ferromagnetismus bei 348°. Die Widerstände bei 360° sind für beide Modifikationen nahezu gleich; w_α mag um 0,00003 größer sein als w_β .

w_β ist recht schwierig zu bestimmen, da nach der Umwandlung der Stab brüchig ist und selten guten Kontakt gibt. Wir können daher auch nicht sagen, ob die Umwandlung reversibel ist. Nur die folgenden zwei Werte sind einigermaßen zuverlässig.

β -Schwefeleisen.

417°	0,000250
463	250

Magnetkies $\parallel$ c-Achse.

Die Werte für verschiedene Stäbe stimmen recht gut überein, wenn man mit einem konstanten Faktor multipliziert und so z. B. auf den Stab geringsten Widerstandes reduziert; die absoluten Werte sind fast um ein Drittel voneinander verschieden; wir haben alle auf den Stab mit geringstem Widerstand bezogen.

Magnetkies $\parallel$ Achse. Morrho Velho.

α		
- 188°	0,00107	Die zufälligen und systematischen Fehler sind ungefähr so groß wie $\perp$ Achse.
- 100	0,00069	
- 73	645	
+ 18	535	
+ 67	508	
+ 165	430	
+ 200	425	
+ 235	405	
+ 300	395	
+ 350	387	

Die Umwandlung tritt bei etwa 350° (P. Weiss 348°) ein. Der Widerstand der β -Modifikation läßt sich bis etwa 450° messen.

+ 350°	0,000380
+ 400	380
+ 445	375

Wir können nach Formel (I) eine Übereinstimmung erzielen, wenn

$$q = 610, \quad \alpha = 0,00475, \quad \beta = -0,00000265$$

gesetzt wird.

t	beob.	ber.	
- 188°	0,00107	0,00107	Die Konstanten der β -Modifikation sind nur wenig verschieden
- 73	0,000645	0,00068	
- 27	625	642	
+ 18	535	540	
+ 67	500	497	
+ 165	430	425	
+ 200	425	412	
+ 235	405	404	
+ 300	395	392	
+ 350	387	385	

Ob die Umwandlung von Magnetkies α in β reversibel ist, konnten wir nicht feststellen; jedenfalls ist sie von einer erheblichen Volumänderung begleitet, welche starke Spannungen im Innern des Stabes zur Folge hat, die dann bei weiterem

Erhitzen oder Abkühlen den Stab sprengen. Wir wissen auch nicht, wie Eisensulfid in dieser β -Modifikation kristallisiert. Doch geben uns Versuche von Guinchant¹⁾ über den mittleren Widerstand der β -Modifikation zwischen 13° und 868° Auskunft. Guinchant hat nämlich Stäbe aus künstlichem aus dem Schmelzfluß erstarrten Eisensulfid untersucht. Bei der Schmelztemperatur kann aber wohl nur die β -Modifikation stabil sein; solche Stäbe bestehen dann aus sehr kleinen Kristallen, man mißt also den Mittelwert des Widerstandes für die verschiedenen Richtungen. Da die Umwandlung von β in α nur sehr langsam oder wahrscheinlich gar nicht vor sich geht, hat Guinchant diese β -Modifikation bis hinunter zu 13° untersuchen können. Die absoluten Werte von Guinchant und von uns müßten daher von ca. 350° aufwärts stimmen. Wir fanden z. B. für 465° im Mittel $w = 0,00032$; Guinchant = 0,00086. Der Größenordnung nach stimmen die Zahlen; der Unterschied deutet darauf, daß wir wohl etwas reineres FeS gehabt haben, wahrscheinlich deshalb, weil bei Guinchant durch Erhitzen bis zur Schmelztemperatur ein Teil des Schwefels verloren ging. Nach dem früher Dargelegten bedingen aber derartige Unterschiede des absoluten Widerstandes noch keine Veränderung der Widerstandskurve. Wir fanden den Minimalwert von w_β bei etwa 450°; Guinchant in zwei Messungsreihen an demselben Stab einmal bei 500°, das zweitemal bei 380°; im Mittel also bei 460°, was in Anbetracht der Genauigkeit eine genügende Übereinstimmung ist, und jedenfalls angenähert das gleiche Verhalten der natürlichen und künstlichen β -Modifikation des Schwefeleisens bestätigt. Bei genauer Messung im Schwefelwasserstoffstrom würde sich wohl vollkommene Übereinstimmung ergeben.

Wir wollen die Diskussion der theoretischen Formeln wie bei Titan auf einen späteren Abschnitt verschieben.

Schwefelblei (PbS).

Diese Substanz ist besonders interessant, weil hier eine Verbindung vorliegt, deren elektrisches Verhalten ganz dem der Metalle gleicht. *Auf elektrolytische Leitfähigkeit untersucht*

1) J. Guinchant, *Compt. rend.* 134. p. 1225. 1902.

zeigt PbS nicht die mindeste Abscheidung von Blei. 1 mg Blei läßt sich chemisch noch ganz sicher und leicht nachweisen. Man kann durch Schwefelblei wegen seines geringen Widerstandes leicht Ströme von 10 Amp. stundenlang durchschicken, kann aber in den Quecksilberelektroden nachher keine Spuren von Blei nachweisen. Ebenso wenig ist Polarisierung vorhanden. Der absolute Widerstand des aus Schmelzfluß erstarrten Bleisulfids, das eine andere Modifikation von PbS als Bleiglanz ist, beträgt nach Guinchant¹⁾ bei 18° etwa $0,000298 \Omega$, und läßt sich zwischen -25° und $+920^\circ$ gut durch die Formel

$$w = w_0 (1 + 0,00501 t - 0,00000123 \cdot t^2)$$

darstellen.

Aus den Messungen von van Aubel²⁾ läßt sich entnehmen, daß der Minimalpunkt des Widerstandes zwar unter -189° liegt, daß aber die Form der Kurve schon von -25° deutlich auf einen solchen hinweist. Man kann q etwa $= 50$ schätzen, wohl der kleinste Wert, der bisher für Verbindungen bekannt ist.

Die kristallisierte, jedenfalls bei niedrigerer Temperatur stabile Modifikation, der Bleiglanz, hat nach O. Reichenheim³⁾ einen spezifischen Widerstand von $0,00243 \Omega$ bei 0° ; der Widerstand hat einen ähnlichen Temperaturkoeffizient wie die andere Modifikation, nämlich etwa $0,00524$, und zeigt bis -180° untersucht auch klar, daß ein Minimalwert unter -200° vorhanden sein muß; q wäre etwa $= 60$ zu schätzen.

Eisentitanoxyd (Fe_2TiO_5).

Der untersuchte hexagonale *Ilmenit von Miask* entspricht nicht genau der Formel Fe_2TiO_5 , sondern ist eine isomorphe Mischung von Fe_2TiO_5 und Fe_2O_3 .

Doch sind solche Mischungen von Komponenten mit Elektronenleitung, die keinen Salzcharakter zeigen, denselben physikalischen Gesetzen hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit unterworfen, wie die Verbindungen selbst. Verschiedene Stäbe hatten nahezu gleichen Widerstand.

1) J. Guinchant, Compt. rend. 134. p. 1224. 1902.

2) E. van Aubel, Compt. rend. 135. p. 734. 1902.

3) O. Reichenheim, Inaug.-Diss. p. 5. Freiburg 1906.

Stäbe senkrecht zur c -Achse. α -Eisentitanoxyd.

- 188°	2100000	97°	40,2
- 154	1250000	125	23,5
- 104	13900	160	14,8
- 74	3850	200	9,0
18	218,7	315	3,6
65	69		

Bei etwa 215° findet langsam eine Umwandlung der α - in die β -Modifikation statt; bei raschem Erwärmen ließ sich noch für 315° w_α angenähert messen.

Noch viel langsamer ist die Umwandlung von β in α ; damit diese Umwandlung bei Zimmertemperatur zu etwa 50 Proz. stattfindet, sind mehrere Wochen, bis zu 80 Proz. mehrere Monate erforderlich. Bei 210° erfordert sie auch noch etwa einen Tag. Wir konnten daher ganz bequem den Widerstand von β bis zu Zimmertemperatur hinab messen, und so w_β von 20—900° verfolgen. Allerdings können die Werte unter 200° nicht ganz richtig sein, weil die Messungen doch viele Stunden beanspruchten.

 β .

19°	19,1°	367°	0,424°
45	7,25	541	0,225
186	2,11	600	0,182
205	1,115	635	0,150
215	1,00	723	0,103
287	0,595	890	0,085

Wenden wir auf diese Messungen Formel (I) § 6 an, so erhalten wir für *Ilmenit* α mit $q = 2750$, $\alpha = 0,00534$, $\beta = -0,0000072$ folgendes:

t beob.	w beob.	t ber.
-154°	1250 000	-154°
-104	13 900	- 98
- 74	3850	- 69
		w ber.
18	218,7	218,7°
65	69	68,7
97	40,2	38,0
125	23,5	24,0
160	14,8	15,1
200	9,0	8,9
315	3,6	3,3 (teilweise Umwandlung in β).

Die Übereinstimmung ist so gut, wie man sie bei der Größe der zahlreichen systematischen Fehler (Temperatur des Stabes nicht genau gleich der des Platinthermometers, Umwandlung usw.) erwarten darf. Wie bei allen Substanzen mit großem q (über 500) genügt hier Formel (I).

Ilmenit, $\perp$ Achse und $\parallel$ Achse, β -Modifikation.

Für *Ilmenit* β erhält man nach Formel (I) für $q = 2430$, $\alpha = 0,00544$, $\beta = 0,0000038$ folgende Übereinstimmung:

	t	w beob.	w ber.		t	w beob.	w ber
instabil	19°	19,1	16,0		367°	0,424	0,410
	45	7,25	9,05		541	0,225	0,200
	136	2,11	2,19		600	0,182	0,171
	205	1,115	1,116		635	0,150	0,145
	215	1,00	1,00		723	0,103	0,110
	287	0,595	0,610		890	0,085	0,084

Unter 210° findet denn auch langsam die Umwandlung von β in α , das einen sehr viel größeren Widerstand besitzt, statt; eine genaue Übereinstimmung ist daher da nicht zu erwarten. Sonst liegen unserer Ansicht die Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung innerhalb der Grenzen der systematischen Fehler unserer Messungen. Formel (I) genügt vollkommen.

Stäbe $\parallel$ zur c -Achse.

Verschiedene Stäbe ergaben nahezu gleiche Werte des absoluten Widerstandes, die dann durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor auf den Stab geringsten Widerstandes reduziert wurden. Die dann erhaltenen Mittelwerte sind folgende:

Ilmenit, $\parallel$ Achse, α und β .

t	α -Ilmenit	t	α -Ilmenit
-69°	3650	125°	63
-34	1180	175	37
17	324	192	32
30	251	225	24,7
45	185	250	20,0
80	180	270	18,5
87	95		

instabil

Der Umwandlungspunkt bei diesen Stäben schien zwischen 215° und 220° zu liegen. Da aber hierfür die kristallographische Richtung keinen Unterschied bewirken kann, so dürfte nach der Messung an den Stäben $\perp$ Achse zu urteilen, 215° der richtige Wert sein. Wegen des trägen Verlaufs ist eine genaue Messung sehr zeitraubend und hat noch vorläufig gar kein Interesse.

β -Ilmenit.

Auch hier konnten wir wegen der langsamen Umwandlung bis zu Zimmertemperatur hinab messen. Wie sich kristallographisch optisch der Einfluß der Umwandlung äußert, haben wir nicht verfolgt, da es uns hier nur auf die Gesetze der Elektronenleitung ankam.

50°	15	287°	0,81
75	7	360	0,58
100	4	553	0,27
150	2,5	629	0,22
175	2,0	720	0,15
200	1,5		
250	1,08		

Wenden wir auf diese Messungen Formel (I) an, so erhält man für Ilmenit α parallel zur Achse für $q = 2150$, $\alpha = 0,00534$, $\beta = -0,0000072$:

t beob.	w beob.	t ber.
-69°	3650	-67°
-34	1180	-34
		w ber.
17	324	324°
30	251	256
45	185	187
80	108	108
125	63	61
175	34	37
192	32	32
225	24,7	24,7
250	20,0	20,4

Für Ilmenit β erhält man mit $q = 2230$; $\alpha = 0,00544$,
 $\beta = -0,0000038$ folgende Werte:

t	w beob.	w ber.
50°	15	9) instabil
75	7	6) Umwandlung!
100	4	4
150	2,5	2,3
175	2,0	1,8
200	1,5	1,49
250	1,08	1,01
287	0,81	0,81
360	0,58	0,56
555	0,27	0,28
629	0,22	0,23
720	0,15	0,16

Zwischen 620° und 750° dürfte ein Umwandlungspunkt liegen, den wir aber nicht genauer verfolgt haben und der dem des Eisenoxys bei 620° entspricht. Letzterer mag wieder zu dem des α -Eisens bei 720° in Beziehung stehen.

Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4).

Magnetit von *Moravicz*a (Siebenbürgen) in regulären Kristallaggregaten wurde untersucht. Aus vielen Kristallaggregaten

× Magnetit, *Moravicz*a
 ⊗ Magnetit, *Moriah Mine* - - - -
 (auf denselben absoluten Wert reduziert).

wurden Stücke ausgewählt, die möglichst wenig Durchwachsungen zeigen. Doch entspricht chemisch dieser Magnetit nicht genau der Formel Fe_3O_4 , sondern enthält noch TiO_2 .

Es wurden zwei Stäbe untersucht, deren absoluter Widerstand um 30 Proz. verschieden war, deren Widerstandskurven aber durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor (dem Widerstandsverhältnis bei irgend einer Temperatur) zur Deckung zu bringen waren. Wir haben alle Werte auf den Stab mit geringstem Widerstand bezogen. Die Festigkeit der Stäbe ist gut, aber sie sind gegen Temperaturänderungen sehr empfindlich. Das Ohmsche Gesetz ist innerhalb sehr weiter Grenzen für Stromstärken von $1 \cdot 10^{-4}$ bis 10 Amp. gültig.

α .

-186	9,1	+ 60	0,0310
-166	1,88	+ 71	0,0302
-106	0,093	+ 92	0,0294
- 61	0,051	+111	0,0288
- 38	0,049	+128	0,0284
- 17,5	0,0422	+160	0,0279
+ 21	0,0360	+190	0,0277

Leider vertrug keiner der Stäbe eine höhere Erhitzung ohne zu zerspringen; doch sieht man aus Zahlen und Kurven, daß das Widerstandsminium sehr nahe bei 200° , vielleicht 210 — 220° liegen muß.

Magnetit von anderen Fundorten hat meist zu viele Durchwachsungen von Quarz und ferner Risse, die von getrocknetem Eisenhydroxyd ausgefüllt sind. Es ist, ähnlich wie bei Eisenglanz u. a., gar nicht leicht, brauchbare Kristalle zu erhalten. Äußerlich schöne Kristallflächen bürgen durchaus nicht für Homogenität des Innern. Bezüglich der Auswahl vgl. p. 184.

Magnetit von Moriah Mine, Port Henry, Essex County N. Y. U. S. A. entspricht fast genau der Formel Fe_3O_4 . Hr. Prof. Autenrieth ließ auch hiervon durch Hrn. cand. chem. Randebrok zwei Analysen (I und II) ausführen. Der Glühverlust, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO usw. waren nicht wägbare; die Substanz besteht also nur aus Fe und O.

	I	II	theoret.
Fe	71,5	71,75	72,5

Es ist wie bei den meisten Magnetiten etwas mehr Fe_2O_3 als FeO vorhanden. Dieser Überschuß ist an verschiedenen Stellen des Kristalles etwas variabel; je kleiner er ist, um so besser die Leitfähigkeit. Die Proben zur Analyse waren einer größeren Menge Material entnommen. Der von

Magnetit, Moriah Mine.

uns gefundene geringste Wert des Widerstandes dürfte tatsächlich dem ganz reinem Fe_3O_4 entsprechen. Wir haben einzelne Oktaeder von über 2 cm Größe erhalten, die frei von Durchwachsungen waren.

Drei Stäbe aus verschiedenen Kristallen zeigten Werte des absoluten Widerstandes, die bis zu 40 Proz. verschieden waren. Doch ließen sich auch hier wieder die Kurven durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor, der durch das Widerstandsverhältnis für irgend eine Temperatur gegeben war, zur Deckung bringen. Messungen bei einer Temperatur an weiteren Stäben zeigten, daß für diesen Magnetit der von uns gefundene Wert wirklich nahezu der Minimalwert ist.

α -Eisenoxyduloxyd (Magnetit).

15°	0,00794	280°	0,00446
63	0,00632	310	0,00500
82	0,00582	315	0,00518
124	0,00520	347	0,00555
150	0,00468	410	0,00770
179	0,00452	415	0,00820
192	0,00446	470	0,0103
221	0,00434	485	0,0112
240	0,00435		

Der Minimalwert liegt für Magnetit unabhängig vom Material bei 220°.

Bei etwa 530° findet eine Umwandlung des Magnetits in eine andere Modifikation, β -Eisenoxyduloxyd, statt. Ob dieser Vorgang reversibel ist, wissen wir nicht sicher, da stets bei der Abkühlung die Stäbe sprangen. Doch konnten wir aus qualitativen Versuchen ersehen, daß der Vorgang, wenn überhaupt, jedenfalls nur langsam reversibel ist.

Die Umwandlung, die wir bei 530° fanden, ist von P. Curie¹⁾ durch Beobachtungen über den Paramagnetismus des Magnetit bei 536°, von P. Weiss²⁾ ebenfalls durch magnetische Messungen und durch Bestimmung der spezifischen Wärme bei 585° gefunden. Der Unterschied gegen diesen letzteren Wert dürfte wohl im Material zu suchen sein. Magnetit kann mitunter erhebliche Mengen Titan und diisomorphe Beimengungen von Fe_2O_3 enthalten, welche den Umwandlungspunkt heraufsetzen und dem des Ilmenits (vgl. p. 205) nähern. Angaben der chemischen Zusammensetzung wären daher zur Beurteilung sehr erwünscht.

Für das β -Eisenoxyduloxyd³⁾ gelten etwa folgende Werte des elektrischen Leitvermögens:

1) P. Curie, Ann. de chim. et phys. (7) 5. p. 289. 1895.

2) P. Weiss, Journ. de phys. 7. p. 18. 1908.

3) Um dies genau zu untersuchen, würde man am besten an dem früheren Material der Griesheimer Elektroden, das β -Eisenoxyduloxyd sein mußte, messen. Die durch Umwandlung aus Magnetit α entstandene β -Modifikation ist für exakte Messungen zu brüchig.

550°	0,0069	815°	0,0054
605	0,0068	840	0,0055
660	0,0064	870	0,0057
710	0,0059	905	0,0060
755	0,0056		

Das Widerstandsminimum liegt also bei etwa 820°.

Mit Rücksicht auf Beobachtungen von R. v. Hasslinger¹⁾ sei nochmals ausdrücklich erwähnt, daß wir bis etwa 400° keine Polarisation des Fe_3O_4 zwischen Platinelektroden nachweisen konnten, und bei Zimmertemperatur, bei der man leicht viele Amperestunden durch Magnetit schicken kann, absolut kein metallisches Eisen in einer Hg-Elektrode fanden.

Daß über 400° elektrolytische Leitung eintritt, glauben wir nicht, doch haben wir keine einwandsfreien Versuche über 400° ausgeführt. Die von R. v. Hasslinger über 400° gefundenen elektromotorischen Kräfte der Kombination Eisen–Eisenoxyduloxyd–Platin kann man auch anders als durch Elektrolyse deuten. Wirklich beweisend für Elektrolyse ist wohl nur der Nachweis von elektrolytischer Abscheidung, deren Menge durch das elektrochemische Äquivalent bestimmt ist.

Benzolderivate.

Angeregt durch Untersuchungen von J. Stark²⁾, die sich mit Absorption, Fluoreszenz, photoelektrischem Effekt von Benzolderivaten beschäftigen, haben wir die Leitfähigkeit einiger Benzolderivate, fest und flüssig, untersucht.

Anthracen.

Die chemische Konstitution dieses Körpers weist auf die Möglichkeit von Elektronenleitung hin; denn eine Bildung von Ionen ist wegen der gleichförmigen Verteilung der CH-Gruppen im Benzolring äußerst unwahrscheinlich.

Wir untersuchten Anthracen depurat. sublim. von E. Merck in Darmstadt, Schmelzpunkt 213°, Siedepunkt 351°. Die Substanz wurde in eine Hartglasröhre gefüllt. In diese wurden

1) R. v. Hasslinger, Wiener Ber. 116. Abt. IIa. p. 1521. 1906.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. 8. p. 81. 1907; J. Stark u. W. Steubing, Physik. Zeitschr. 9. p. 481. 1908 u. a.

zwei ebene Nickelelektroden von 0,37 qcm Durchmesser und 0,3 cm Abstand nebst zuführenden Platindrähten, die durch Porzellanröhren isoliert waren, mit einer Mischung von Wasserglas—Calciumcarbonat gekittet und fast luftdicht sowie lichtdicht abgeschlossen. Dann wurde erhitzt; der Anthracendampf verdrängte die Luft und darauf wurde ganz zugekittet. Bei Temperaturen über 250° drang etwas Anthracendampf trotzdem durch den porösen Verschuß, so daß mit Asbestwasserglas völlig abgedichtet werden mußte. Sicher meßbare Leitfähigkeit ist erst im flüssigen Zustand vorhanden; immerhin ließ sich die Leitfähigkeit im festen Zustand qualitativ feststellen. Bei der Berechnung ist hier die Streuung der Stromlinien zu berücksichtigen; doch ist die dadurch bedingte absolute Widerstandsverminderung nur klein und kann bei derartigen qualitativen Versuchen auch vernachlässigt werden.

t	w abs. in Ω	Polarisation in Volt
+ 20°	∞	—
200	1 $\cdot 10^8$	0
212	2 $\cdot 10^7$	0
flüssig:		
222°	7 $\cdot 10^6$	0,1
234	6 $\cdot 10^6$	0,15
280	4 $\cdot 10^6$	0,15
302	2,6 $\cdot 10^6$	0,51

Die Polarisation war mit Quadrantelektrometer gemessen; eine Spannung von 72 Volt wurde 5 Min. lang angelegt. Wir halten die Polarisation bis 280° für sekundär. Der viel größere Wert bei 302° könnte dagegen mit einer Zersetzung zusammenhängen. Man erhält annähernd gleiche Werte des Widerstandes, wenn man erhitzt oder abkühlt, aber 305° dürfen nicht überschritten werden, da sonst die Zersetzung zu stark wird und rein elektrolytische Leitung eintritt.

Naphtalin.

Auch diese Verbindung (puriss. von Merck) hat eine Konstitution, die nicht auf Ionenbildung hinweist. Sie ist außer-

dem viel stabiler als Anthracen; eine Zersetzung findet kaum statt, und daher war auch mit ganz empfindlichem Quadrant-elektrometer gar keine Polarisierung zu beobachten. Die *Elektrizitätsleitung in Naphthalin* erfolgt demnach durch *Elektronen*, ist aber nur im flüssigen Zustand merklich. Die ganze Versuchsanordnung war ähnlich der bei Anthracen. Die Platinelektroden von 0,72 qcm hatten 0,5 cm Abstand. Die Werte sollen nur die Größenordnung veranschaulichen.

t	w abs. in Ω
60°	∞
103	$1 \cdot 10^8$
114	$4 \cdot 10^7$
174	$1 \cdot 10^7$

Alizarin.

Alizarin ließ seiner Konstitution als salzbildendes Dioxanthrachinon nach Ionisation erwarten; in der Tat war auch im flüssigen Zustand der Widerstand klein und eine starke Polarisierung vorhanden. Die Versuchsanordnung wie oben; die Dämpfe konnten nicht entweichen, daher mußte das Alizarin schmelzen.

t	w in Ω	Polarisation
233°	$6,9 \cdot 10^5$	1,5 Volt

Hier war also *Ionenleitung* vorhanden.

Antimonsulfid.

Das als Antimonglanz rhombisch kristallisierende reine¹⁾ Antimonsulfid (Sb_2S_3) von Shikoku (Japan) hat im festen Zu-

1) Die von uns untersuchten Antimonglanzkristalle waren, wenn man ein von Durchwachsungen freies Stück aus dem Innern herauslug, zu etwa 99,5 Proz. reines Sb_2S_3 , der nur etwas Eisen und Spuren von Zink und Arsen enthielt.

stand im Dunkeln nur eine äußerst geringe Leitfähigkeit; der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur ist etwa von der Größenordnung 10^8 , nimmt mit steigender Temperatur ab, bleibt aber bis in die Nähe des Schmelzpunktes recht hoch. Wir haben dann gepulvertes Antimonsulfid im Porzellantiegel luftdicht abgeschlossen, nachdem vorher isolierte Nickelelektroden (Platin wird angegriffen) eingeschmolzen und ein Thermoelement eingesetzt worden war. Der Abstand war 0,3 cm, der Querschnitt 0,37 qcm. Das aus Schmelzfluß erstarrte wie das flüssige Antimonsulfid sind gute Leiter, ohne daß irgendwelche Polarisation nachweisbar wäre. Die ganze Vorrichtung war mit Rücksicht auf die interessanten Beobachtungen von F. M. Jaeger¹⁾ lichtdicht abgeschlossen. Quantitativ sind unsere Zahlen nicht verwertbar, da mit der Zeit bei höherer Temperatur sich eine sehr gut metallisch leitende Substanz bildet, deren chemische Natur wir nicht weiter untersucht haben. Wir wissen auch nicht, ob diese Substanz nicht irgendwie zersetzt war; sie leitet auch nach der Abkühlung sehr gut.

		Polarisation
510°	2,74	$< 1 \cdot 10^{-4}$ Volt
545	1,58	„
560	1,11	„
584	0,25	„
614	0,26	„
570	0,25	„

Beim Abkühlen betrug dann bei 27° der Widerstand nur 0,16 Ω .

Aus diesen Beobachtungen läßt sich nun entnehmen, daß das rhombisch kristallisierte Antimonsulfid ein sehr schlechter Leiter ist, während das ungeschmolzene Sb_2S_3 gut metallisch leitet. Eine genauere Untersuchung der letzteren Modifikation bei höheren Temperaturen müßte im Schwefelwasserstrom vor-

1) F. M. Jaeger, Zeitschr. f. Krist. **44**. p. 45. 1907.

genommen werden, wozu uns die Einrichtungen fehlen. Doch doch können wir soviel sagen, daß keinesfalls eine Ähnlichkeit mit dem amorphen roten Schwefelantimon, kaum mit dem von Fuchs und von Rose durch rasche Abkühlung aus der Schmelze erhaltenen Schwefelantimonglas vorhanden ist.

Bariumsulfat.

Das rhombisch als *Baryt*¹⁾ kristallisierende *Bariumsulfat* wurde in Platten senkrecht zur *b*-Achse (010) untersucht; die Leitfähigkeit also parallel der *b*-Achse gemessen. Das Verhalten der Bariumsalze ließ erwarten, daß Ionenleitung vorhanden ist. In der Tat zeigte die Substanz *auch bei sehr hohem Widerstand sofort Polarisation in der zu erwartenden Größe*. Wir wollen zunächst die Zahlen geben.

Der mit Wechselstrom gemessene Widerstand ist wie stets auf 1 cm berechnet, die Polarisation in Volt angegeben. Die Dicke der Platte war 0,138 cm, die Fläche 0,0728 qcm.

<i>t</i>	<i>w</i>	Polarisation
+ 726 °	$1,5 \cdot 10^5$	1,0
759	$9,7 \cdot 10^4$	1,0
793	$7,8 \cdot 10^4$	1,03
800	—	1,09
907	$1,9 \cdot 10^4$	1,40
963	$1,0 \cdot 10^4$	1,38

Bei 800° wurde genauer untersucht, in welcher Zeit die Polarisation verschwindet. Polarisiert wurde mit

$$\frac{72}{7 \cdot 10^4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Amp. während 7 min.}$$

	1 sec	2	4	6	8	10	12 min
Volt	1,09	0,3	0,17	0,80	0,06	0,02	—

1) Der Baryt stammt von einem englischen Erzgang; der nähere Fundort ist uns unbekannt. Er ist reines BaSO₄.

Diese Zahlen beweisen, daß *Reststrom und Diffusion nur sehr gering sind* und sicher nicht die Ursache sein können, warum Oxyde und Sulfide keine Spur von Polarisation zeigen. Bei festen Substanzen ist eine rasche Wanderung von Ionen usw. gar nicht zu erwarten, vielmehr findet wahrscheinlich ein Austausch der Ionen von Molekül zu Molekül statt, der nur sehr langsam vor sich geht. *Wo daher Polarisation fehlt*, da ist nicht rasche Rückdiffusion und ein starker Reststrom die Ursache, *sondern dann ist eben Elektronleitung vorhanden*.

Die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur läßt sich analog wie bei Wasser durch die Formel von Arrhenius-Kohlrausch-Heydweiller darstellen.

Kaliumaluminosilikat.

Die sehr stabile Verbindung von Kalium, Kieselsäure und Tonerde, die durch die Formel KAlSi_3O_8 dargestellt wird, kristallisiert monoklin als Orthoklas.

Über die Leitfähigkeit des Orthoklas hat zuerst C. Doelter¹⁾ sehr interessante Versuche angestellt. Die ersten Versuche von C. Doelter beziehen sich auf gepulverten Orthoklas, bei dem die Kohärerwirkungen noch sehr stören. Deshalb sind die folgenden Versuche an der erstarrten Schmelze des Orthoklaspulvers am wichtigsten. Hier zeigt sich zunächst, was wir auch am Antimonsulfid (vgl. oben) bemerkten, das viel bessere Leitvermögen der glasigen²⁾ Substanz gegenüber der kristallinen oder kristallisierten. Die Widerstandskurve des amorphen Silikats hat einen Verlauf, der den Minimalpunkt bei etwa 1380° vermuten läßt, während er für das kristallisierte Silikat etwa 200° höher liegen dürfte. Später hat Doelter Versuche an Adular von St. Gotthard angestellt; er erwähnt die zahlreichen Schwierigkeiten, die sich hierbei einer genauen Messung entgegenstellen. Nach unseren Erfahrungen ist es

1) C. Doelter, Wiener Ber. 116. Abt. I. p. 1263. 1907 u. 117. Abt. I. p. 849.

2) Dieser Unterschied ist sehr bemerkenswert und spricht für die von O. Lehmann betonte Differenz des amorphen vom kristallisierten Zustand, wonach ersteres nicht ein submikroskopisches Gemenge kleiner Kristalle, sondern eher eine Flüssigkeit von sehr großer Reibung ist.

noch ganz besonders schwer, eine Kristallplatte zu finden, die sich über 500° erhitzen läßt, ohne Sprünge zu bekommen. Das hängt mit den Wasser- und Kohlensäureeinschlüssen in den Kristallen zusammen. Die Risse lassen dann den spezifischen Widerstand viel zu groß erscheinen, dagegen kann die Temperaturabhängigkeit gleichwohl richtig gefunden werden. Wir glauben, daß der Unterschied der letzten Messungen von Doelter gegenüber den ersten so erklärt werden kann.

Doelter hat auch den Adular bei 1000° auf Polarisation untersucht und Polarisationsströme von der Größenordnung 10^{-6} Amp. gefunden; demgemäß dürften die elektromotorischen Gegenkräfte auf etwa $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ Volt(?) zu schätzen sein. Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, haben wir auch eine ähnliche Größenordnung erhalten. Da diese geringen elektromotorischen Kräfte bei uns aber abwechselnd im Sinne des Polarisationsstromes oder entgegengesetzt waren, sind es offenbar Ausschläge infolge von Peltierthermoeffekten oder anderen sekundären Störungen. Die früher erwähnten Versuche an BaSO_4 , an Alizarin bewiesen uns, wie leicht und sicher Polarisation bei festen und flüssigen Körpern, die wirklich Ionenleitung zeigen, zu finden ist. Auch bei den früheren Messungen von F. Haber und St. Tolluczko¹⁾ und den neueren von F. Haber²⁾ hat sich bei festen Elektrolyten gegen feste Elektroden Polarisation leicht feststellen lassen; die Größenordnung war etwa 0,2 bis 1 Volt.

Wir untersuchten ganz reinen Adular von Fort Bühl bei Andermatt. Ein großer klarer Kristall wurde auf Rotglut erhitzt, die klarsten Bruchstücke wurden ausgewählt und nochmals hoch erhitzt. Hierdurch erhielten wir eine Platte $\perp$ zur *b*-Achse, die frei von Sprüngen war und Erhitzung vertrug. Die Dicke der Platten war 0,8—2 mm, der Querschnitt 0,143—0,249 qcm; die Platte wurde zwischen die zwei Platinelektroden der Einspannvorrichtung geklemmt. Da der Abstand der Elektroden sehr klein war, durfte namentlich bei höheren Temperaturen nur mit ganz niedrig gespanntem

1) F. Haber u. St. Tolluczko, Zeitschr. f. anorg. Chemie 41. p. 407. 1904.

2) F. Haber, Ann. d. Phys. 26. p. 927. 1908.

Wechselstrom gearbeitet werden. Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen konnten wir über 600° nur ganz wenige zuverlässige Messungen anstellen, da Wehneltteffekt des Ofens, Richardsoneffekte der Elektroden bei Messung so großer Widerstände sehr stören. Zu höherer Erhitzung über 1000° , wo die Widerstände erheblich kleiner sind, war die Apparatur nicht geeignet. Dagegen ließ sich die Untersuchung auf Polarisierung genau durchführen und ergab, daß sie bis 1000° , wie schon erwähnt, kleiner als 0,1 Volt und von wechselndem Zeichen, also bis 1000° nicht vorhanden ist.

Abs. Widerstand bei	800°	8500Ω
	1000	800

Daß gleichwohl vielleicht primär bei derartigen gemengten Verbindungen (Isolatoren), die schon Salzcharakter haben, ein Unterschied zwischen Gleichstrom und Wechselstromwiderstand vorhanden sein kann, ohne daß bei Gleichstrom merkliche Polarisierung auftritt, wollen wir a. a. O. darlegen. In solchen Fällen wird der Gleichstrom nur durch Elektronen, der Wechselstrom durch Elektronen und Ionen geleitet.

§ 6. Ableitung der Widerstandsformeln für Elektronenleitung.

Elektronenleitung.

Wenn wir annehmen, daß im festen Körper die Leitungselektronen sich von dem Metallatom durch ähnliche kinetische Vorgänge lostrennen, wie bei der Dissoziation des Calciumcarbonats die Kohlensäure von dem Calciumoxyd oder wie das Kristallwasser als Dampf vom Kristall abdissoziiert, so ergibt die Gleichung der Reaktionsisochore für die Elektronenzahl:

$$\log \frac{U}{N} = \frac{Q}{RT},$$

woraus

$$N = U \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Hierin bedeutet U die Gesamtzahl der Elektronen, N die Zahl der freien Elektronen, T ist die absolute Temperatur.

Wendet man diese Gleichung auf die variable Temperatur T und eine bestimmte Temperatur T_0 an und dividiert die Gleichungen, so erhält man:

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}.$$

Hierbei ist Q in g-cal. zunächst pro 1 g-Atom Elektron, wie E. Riecke¹⁾ mit Recht hervorhebt, oder was wohl meist angenähert dasselbe ist²⁾, pro 1 g-Atom Metall gemessen, und R demnach = 1,98.

N/N_0 ist ein Zahlenverhältnis, das auf den ccm bezogen werden kann. Die Elektronentheorien ergeben dann für die Leitfähigkeit

$$\sigma = A \frac{e^2 \cdot N \cdot l \cdot v}{\alpha t},$$

worin A nach E. Riecke = $1/3$, nach P. Drude = $1/4$, nach J. J. Thomson = $1/4$, nach H. A. Lorentz

$$= \sqrt{\frac{2}{3\pi}} = \frac{1}{2,17}.$$

Wir erhalten demnach:

$$\sigma = \frac{\sqrt{2} \cdot A \cdot e^2 U_1 e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot l}{\sqrt{T \alpha m}}.$$

Hierbei ist e , in elektromagnetischem Maß gemessen, nach Rutherford und Millikan = $1,56 \cdot 10^{-20}$. e/α ist nach der Berechnung von M. Reinganum = $7,74 \cdot 10^{-5}$. m ist für diese geringen Geschwindigkeiten = $8,80 \cdot 10^{-28}$ nach Classen. U_1 ist auf den ccm zu beziehen, wenn σ absolute Leitfähigkeit ist, und die Molekülzahl ist für 1 g Mol. H_2 = $2 \text{ g } H_2 = 6,17 \cdot 10^{23}$ (Rutherford-Planck). U_1 ist vermutlich ein ganzes Multiplum p der Anzahl der Metallatome, ist also $p \cdot 6,17 \cdot 10^{23}$. d/M , wenn d die Dichte, M das Atomgewicht des Metalles oder das Molekulargewicht der Verbindung bedeutet, p die Anzahl Elektronen pro Atom oder Molekül, wahrscheinlich stets nahezu 1.

1) E. Riecke, Physik. Zeitschr. 10. p. 508. 1909.

2) Wie a. a. O. gezeigt wird, dissoziiert etwa ein Elektron pro Atom bzw. Molekül ab.

Wir kennen dagegen in der Formel für σ nicht die Größe und Temperaturabhängigkeit von l und Q .

1. Annahmen über die Temperaturabhängigkeit von l haben E. Riecke¹⁾ und der eine²⁾ von uns gemacht. Man kann l umgekehrt proportional $\sqrt{T}$ setzen $= l_0 / \sqrt{T}$. Man tut dies, weil bei allen fast ganz dissoziierten Substanzen, so bei Metallen, für die Q nahezu $= 0$ oder bei Verbindungen in hohen Temperaturen, für die Q/RT sehr klein, die Leitfähigkeit angenähert T und nicht, wie alle elektronentheoretischen Formeln es verlangen, $\sqrt{T}$ umgekehrt proportional ist. Wir erhalten dann die Formel:

$$\sigma = \frac{A \cdot \sqrt{2} \cdot e^2 U_1 e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot l_0}{T \sqrt{\alpha m}}.$$

In erster Annäherung würde das, wie gezeigt werden soll, das Verhalten der Metalle und ihrer Verbindungen richtig darstellen, aber exakter muß man annehmen, daß l in etwas komplizierter Weise von T abhängt. Dem kann man etwa durch folgende Formel Rechnung tragen:

$$\sigma = \frac{A \cdot \sqrt{2} \cdot e^2 U_1 e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot l_0}{(1 + \alpha t \pm \beta t^2) \sqrt{\alpha m}}.$$

Nimmt man jetzt den reziproken Wert, den Widerstand bei t_0 , und dividiert ihn durch den Widerstand $t_0^\circ \text{C.}$, so ist

$$(I) \quad w = w_0 \frac{1 + \alpha t \pm \beta t^2}{1 + \alpha t_0 \pm \beta t_0^2} e^{+q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}.$$

Hierin ist $q = Q/R$ als positive Konstante betrachtet; die Formel enthält die empirischen Größen α , das zwischen $+0,0025$ und $+0,0055$, und β , das zwischen $+0,000009$ und $-0,000009$ liegen muß. Wenn $\alpha = 0,00365$ und $\beta = 0$ wäre, so würde dann l genau $= l_0 / \sqrt{T}$ sein.

2. Eine zweite Annahme wäre die, daß l entsprechend der geringen Ausdehnung der festen Substanzen nur sehr wenig variiert, daß aber Q variabel ist und zwar auch bei Metallen,

1) E. Riecke, l. c.

2) Jahrb. f. Elektronik 4, p. 182. 1907.

wo es bei tiefer Temperatur sehr klein ist. Letzteres ist auf zwei verschiedene Weisen abzuleiten, nämlich thermodynamisch und elektrostatisch. Wenn man irgend einen Dissoziationsvorgang bei variabler Temperatur durch die Wärmetönung darstellen will, so muß, wie das G. Kirchhoff zuerst angenähert gezeigt und W. Nernst¹⁾ vervollständigt hat, die Differenz der spezifischen Wärmen und die Änderung dieser mit der Temperatur berücksichtigt werden. Ist die Wärmetönung sehr groß, so können diese Änderungen vernachlässigt werden, ist dagegen die Wärmetönung sehr klein, so wird, wie z. B. bei Jodwasserstoff, die Dissoziation wesentlich vom Verhalten der spezifischen Wärmen abhängen können. Daher ist¹⁾

$$\log \frac{U}{N} = \frac{Q_0}{RT} - \frac{\alpha'}{R} \ln T - \frac{\beta'}{R} T - \frac{\gamma' T^2}{2R} +$$

zu setzen und

$$N = U e^{-\frac{Q_0}{RT} \left(1 - \frac{\beta' T^2}{Q_0} - \frac{\gamma' T^3}{2Q_0}\right) T^{\frac{\alpha'}{R}}}.$$

Die allgemeinere Widerstandsformel wäre also, konstante Weglänge vorausgesetzt,

$$(II) \quad w = w_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot e^{\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{\beta'}{R} (T - T_0) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\alpha'}{R}}}.$$

Wenn $R=1,985$ ist, so ist Q_0 (positiv) hier die gewonnene Vereinigungswärme von 1 g-Atom oder Mol. von Elektron und positivem Ion bei 0° K. α' ist die Differenz der Summe der spezifischen Wärmen von Elektron und Ion minus spezifische Wärme des neutralen Moleküls oder Atoms. β' ist die Zunahme dieser Differenz mit steigender Temperatur. Man könnte, um Proportionalität mit T zu erhalten, dann die Annahmen machen, daß $\alpha' \approx 1$, daß also die spezifische Wärme von 1 g-Mol. neutralem Metall oder Metallverbindung bei der absoluten Temperatur 0° um eine Einheit größer ist als die von positivem Ion und negativem Elektron zusammen. Doch ist eher das um-

1) Vgl. z. B. W. Nernst, Theor. Chemie p. 659. Stuttgart 1907. Wir schreiben, um Verwechslungen mit den oben erwähnten, von den Physikern allgemein mit α und β bezeichneten Widerstandskoeffizienten zu vermeiden, diese α, β, γ mit Indizes.

gekehrte wahrscheinlich. Die Atomwärmen der Elemente bei tiefen Temperaturen auch im festen Zustand sind überaus verschieden. Es sei nur beiläufig angeführt, daß diese für Diamant bei -220° im Mittel nach Dewar 0,052, für Graphit 0,160, für Eisen bei -85° im Mittel 4,8 nach Behn, für Blei 6,1 ist. Doch zeigt die vielfach recht gute Übereinstimmung von Formel (I), daß α *jedenfalls nie größer als ± 1* . Also besitzt ein festes leitendes Metall, das aus positivem Ion und freiem Elektron besteht, im wesentlichen keine größere spezifische Wärme als der feste Körper ohne freie Elektronen. Zu dieser Schlußfolgerung ist schon F. Richarz¹⁾ gelangt. Vielleicht kann diese Tatsache und das sehr starke Anwachsen der Atom- und Molekularwärmen mit steigender Temperatur von etwa 2 für Isolatoren bzw. 5 für Leiter bei -180° (bei Diamant sogar 0,05) bis über 9 bei 800° C. und mehr einfach dadurch erklärt werden, daß mit steigender Temperatur die Starrheit des festen Körpers und des Verbandes mit den in ihm schwingenden Elektronen abnimmt. Man könnte die Theorie von F. Richarz vielleicht dahin vervollständigen, daß man annimmt, daß in Leitern bei 0° K. nur die Atomwärme der freien Elektronen in Betracht kommt. Diese ist, wenn alle (pro Atom je eins) abdissoziiert sind, = 3,004, in Isolatoren = 0. Mit steigender Temperatur kommt die kinetische Energie der Atome (im Maximum 6,01) und die der gebundenen Elektronen (je nach der Schwingungsdauer) hinzu. Was letztere anlangt, so ist folgendes zu sagen: Ein Elektron, das abdissoziieren kann, ist an sich schon nicht sehr stark gebunden und wird sich praktisch den Freiheitsgraden des gasförmigen nähern. Die statistische Mechanik scheint uns in dieser Hinsicht nicht ganz den Tatsachen zu entsprechen. Die Energie, die ein schwingendes System aufnimmt, dürfte von seiner Schwingungsdauer abhängen, sowie die Schwingungsdauer klein und die Dämpfung durch außer- und innermolekularen Stoß erheblich ist.²⁾ Hierbei ist noch

1) F. Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chemie 58. p. 157. 1908.

2) Daß die Dämpfung der schwingenden gebundenen Elektronen innermolekular erfolgt, geht aus der kontinuierlichen selektiven Absorption fast aller Dämpfe im Temperaturintervall von -30° bis $+500^{\circ}$ auch bei geringster Dichte, durch noch nicht publizierte, von Hrn. Kupperer festgestellte Versuche hervor. Nur ganz wenige, und zwar nur die che-

folgendes zu bedenken. Das noch nicht abdissoziierte gebundene Elektron besitzt eine Energie von unregelmäßigen Schwingungen, wie aus dem optischen Wert von e/m folgt¹⁾; aber dieselbe wird auch kaum größer sein als die des freien Elektrons. Deswegen wird man α' nicht gern verschieden von Null annehmen. Man wird also eher versuchen aus der Abhängigkeit der Differenz der spezifischen Wärmen von der Temperatur, d. i. aus β' Folgerungen zu ziehen. Wir können zunächst den Ausdruck $e^{+\frac{\beta' T}{R}}$ gesondert für kleine $\frac{\beta' T}{R}$

$$= 1 + \frac{\beta' T}{2} + \frac{\beta'^2 T^2}{4}$$

entwickeln, oder

$$= e^{\frac{\beta' 273}{R}} \left(1 + \frac{\beta' t}{2} + \frac{\beta'^2 t^2}{4} \right).$$

Nehmen wir β' negativ, so würde der Wert $\beta' = -1/300$ schon genügen, damit die Leitfähigkeit unter Berücksichtigung des aus der Elektronentheorie sich herleitenden $T^{-1/2}$ angenähert mit T^{-1} abnimmt. Andererseits ist aber auch sehr wohl möglich, daß gleichzeitig die mittlere Weglänge sich ändert.

Daher scheint uns, bis die Diskussion der Thermokräfte und Thomsonwärmen weitere Schlüsse ermöglicht, daß man zunächst am besten unter Berücksichtigung, daß die mittlere Weglänge sich etwas ändert, daß α' kleiner als 1, β' klein aber doch von Null verschieden ist, die Formel für den Widerstand folgendermaßen schreibt:

$$(III) \quad \left\{ \begin{aligned} w &= w_0 \frac{1 + \alpha t + \beta t^2}{1 + \alpha t_0 + \beta t_0^2} e^{\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{\beta'}{R} (T - T_0)} \\ &= w_0 \frac{1 + \alpha t + \beta t^2}{1 + \alpha t_0 + \beta t_0^2} e^{\frac{Q}{R} \left[\frac{1 - \beta' T^2}{T} - \frac{1 - \beta' T_0^2}{T_0} \right]}. \end{aligned} \right.$$

In drei verschiedene Erscheinungen, von denen zwei beliebige als völlig voneinander unabhängig aufgefaßt werden

misch dissoziierten, noch im kinetischen Gleichgewicht befindlichen Gase und Dämpfe, wie Jod, Brom, Stickstoffdioxid usw. bilden für einzelne Teile des Spektrums eine Ausnahme.

1) Vgl. J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Ann. d. Phys. 28. p. 889. 1910.

können, geht die *Elektronenzahl* ein, ohne daß die mittlere *Weglänge* bekannt zu sein braucht: nämlich *Thermokraft*, *Thomsonkraft*, *Peltierwärme*. Außerdem wird die Größe der *mittleren Weglänge* angenähert durch die *optischen Erscheinungen* und ihre Temperaturabhängigkeit durch die des Gültigkeitsbereiches der Formel von Maxwell festgelegt. Abgesehen von der *Leitfähigkeit* sind also vier verschiedene Daten gegeben, um Elektronenzahl und mittlere Weglänge zu prüfen. Das genügt, um jede Willkürlichkeit auszuschließen und in Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit einer oder mehrerer dieser Phänomene zu sehen, inwieweit die eben besprochene thermodynamische Erweiterung der Dissoziationsformel in Betracht kommt.

Die Variabilität von q nimmt auch W. Dittrich¹⁾ auf Grund zahlreicher genauer Messungen der Leitfähigkeit elektrischer Isolatoren an.

§ 7. Die elektrostatische Begründung der Erweiterung der Dissoziationsformel.

Den thermodynamischen Beweis für die Erweiterung der Dissoziationsformel kann man durch ein elektrostatisches Bild plausibel machen.

Die Bindung des Elektrons an eine bestimmte Stelle im Atom kommt durch elektrostatische Kräfte zustande. Wir wollen diese zuerst von Nagaoka²⁾, J. J. Thomson³⁾ und W. Voigt⁴⁾ präzisierten Annahmen etwas zu vervollständigen suchen.

Liegt das Elektron ziemlich weit außerhalb vom Atom, so werden benachbarte Atome als Dipole durch ihre Dielektrizitätskonstante wie an einzelnen Stellen als Ionen infolge ihrer positiven Ladung das Feld erheblich schwächen, so daß das Gleichgewicht des Elektrons indifferent wird, daß es also leicht mit zunehmender kinetischer Energie, d. i. bei höherer Temperatur, von seiner

1) W. Dittrich, Über die Leitfähigkeit elektrischer Isolatoren. Inaug.-Diss. Göttingen 1909.

2) H. Nagaoka, Nature 69. p. 392. 1904.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. 7. p. 237. 1904.

4) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik p. 68. Leipzig 1908.

Stelle am Atom sich entfernen kann; dies trifft für die Metalle im festen Zustand zu. Sind die benachbarten Atome weiter entfernt, d. i. also bei größerem spezifischen Volumen z. B. im flüssigen Zustand, in geringerem Maß aber schon durch Ausdehnung im festen Zustand bei Temperaturerhöhung, so wird zwar einerseits die freie Weglänge etwas zunehmen können, in viel stärkerem Maß aber die elektrostatische Anziehung vom positiven Ion auf das Elektron zunehmen und dadurch die Elektronenzahl abnehmen. Die Größe der Atome und daher die mittlere Weglänge könnte in beiden Zuständen die gleiche sein. Nur wegen der elektrostatischen Wirkung könnte bei den Metallen, die im flüssigen Zustand geringere Dichte als im festen haben, auch die Leitfähigkeit geringer sein. Wismut, das flüssig schwerer als fest ist, leitet auch geschmolzen besser. Diese Wirkung hat P. Lenard¹⁾ die Nähewirkung genannt. Einen allerdings schwerwiegenden Einwand gegen diese Auffassung hat J. J. Thomson²⁾ vorgebracht, worauf a. a. O. auf Grund von Versuchen von Hrn. J. Weiss näher eingegangen werden soll. Im Gaszustand ist der Abstand der anderen Atome (bei Metallen) und damit die elektrostatische Anziehung so groß, daß die Elektronen nur durch starke elektrische Störungen gezwungen werden können, ihre Gleichgewichtslage zu verlassen. Im gasförmigen Zustand bei Temperaturen bis etwa 1000° ist daher das Elektron elektrostatisch so fest an das Atom gekettet, daß seine kinetische Energie für die spezifische Wärme nicht in Betracht kommt (Hg-Dampf).

Also kann elektrostatisch leicht erklärt werden, daß die Dissoziationswärme mit steigender Temperatur etwas zunimmt, mit sinkender abnimmt, wie das auch tatsächlich der Fall ist. Die thermodynamische Begründung ist nur ein anderer Ausdruck für diese Tatsache.

Eine interessante, mit obigen Betrachtungen zusammenhängende Folgerung ist die bezüglich der absoluten Ladung der Erde. Die Messungen des Potentialgefälles an der Erde genügen nicht, um darüber etwas Sicheres auszusagen. Das,

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. p. 244. 1905.

2) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie p. 74. Braunschweig 1908.

was wir elektrisch neutralen Zustand bzw. Potential 0 nennen, ist wohl nur eine bestimmte Sättigung der positiven Atome mit negativen Elektronen, ein bestimmter Partialdruck derselben, der auf anderen Himmelskörpern anders sein und andere chemische Affinitäten derselben Elemente bewirken könnte. Es ist sogar, allerdings nur bei ganz schlecht leitenden Substanzen von etwa 1 Mill. Ω spezifischem Widerstand, der Einfluß einer Aufladung (d. i. eine Hinzuführung oder Wegnahme von Elektronen) auf + bzw. - 300 Volt auf die Elektrizitätsleitung bereits von der Größenordnung der Beobachtungsfehler.

§ 8. Diskussion der Formeln an Hand der Versuche.

Bei allen Substanzen mit kleinem q gestaltet sich die Berechnung, da schon die Formel (I) stets auf transzendente Gleichungen führt, etwas umständlich. Auf folgende Art kann die Berechnung vereinfacht werden. Bei Substanzen mit großem q ist bei tiefen Temperaturen die Widerstandskurve eigentlich nur durch den Wert von q bestimmt, so daß man diese zur angenäherten Berechnung verwertet, und aus den Messungen bei höherer Temperatur dann noch α und β berechnet, indem man den gefundenen Wert von q zugrunde legt. Eine zweite Durchrechnung für die tiefen Temperaturen mit diesen Werten von α und β ergibt dann einen genauen q -Wert, mit dem dann wieder α und β nachkontrolliert werden. Sollte auch q von der Temperatur abhängen, was nach den Auseinandersetzungen von §§ 6 und 7 wahrscheinlich ist, so haben die hinzukommenden Glieder einen geringen Einfluß, da sie der Größenordnung nach für alle Substanzen ähnlich sein werden und jedenfalls nicht von der Größe von q abhängen. Wir haben denselben Fall wie bei der chemischen Dissoziation von Körpern: Für die Zersetzung von Calciumcarbonat in Calciumoxyd und Kohlensäure, die eine sehr große Wärmetönung erfordert, können die Differenzen und Temperaturänderungen der spezifischen Wärmen in erster Annäherung vernachlässigt werden. Dagegen ist für die Dissoziation des Jodwasserstoffs das Verhalten der spezifischen Wärmen von größtem Einfluß. Dieser Unterschied von gebundener und freier Energie ist ja auch von Helmholtz

für die Berechnung elektromotorischer Kräfte hervorgehoben worden.

Das ist wohl der Grund, warum wir jetzt und früher für Substanzen mit großer Dissoziationswärme stets gute Übereinstimmung mit Formel (I) für ein großes Temperaturintervall erhalten haben. So bei Eisenglanz¹⁾ von -185° bis $+300^{\circ}$, für Markasit²⁾ von -130° bis 250° , für Ilmenit $\alpha^3)$ $\parallel$ und $\perp$ Achse von -154° bis $+300^{\circ}$, für Ilmenit $\beta^4)$ von $+100^{\circ}$ bis 890° , für Silicium γ von 440° bis 835° , auch noch genügend für Magnetkies $\parallel$ Achse von -188° bis $+300^{\circ}$; für Silicium $\alpha^5)$ von -189° bis 210° usw. Hingegen läßt sich für Substanzen wie Magnetkies $\perp$ Achse, Titan, Magnetit, Pyrit nur eine rohe Übereinstimmung nach Formel (I) erzielen, die zeigt, daß $q < 600$ ist, aber die Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung haben deutlichen, wenn auch unter Umständen geringen Gang. Wir wollen das zunächst an Magnetkies $\perp$ Achse prüfen. Das empirische Material weist auf einen Minimalwert des Widerstandes bei 310° . Für den Minimalwert ist $(dw/dt)_{t=t_0} = 0$ und daraus (nach Formel (I))

$$q = \frac{\alpha + 2\beta t_0}{1 + \alpha t_0 + \beta t_0} T_0^2.$$

Nimmt man noch zwei weitere möglichst auseinanderliegende Widerstandswerte hinzu, so kann man leicht prüfen, ob durch Formel (I) die Widerstandskurve überhaupt dargestellt werden kann; denn ganz willkürlich ist nur q , α und β müssen innerhalb enger Grenzen bleiben. Wir wollen hier nur einige Ausrechnungen geben, die zeigen, daß Formel (I) nicht genügen kann.

Mit $q = 510$, $\alpha = 0,00422$, $\beta = -0,0000048$ erhält man eine zahlenmäßig leidliche Übereinstimmung, z. B.

-67° :	$w(\text{beob.}) = 0,000500$,	$\text{ber.} = 0,000499$;
$+155^{\circ}$:	$\text{beob.} = 0,000328$,	$(\text{ber.}) = 0,000306$;
273° :	$\text{beob.} = 0,000256$,	$\text{ber.} = 0,000275$;
358° :	$\text{beob.} = 0,000257$,	$\text{ber.} = 0,000257$.

1) Jahrb. f. Radioakt. 4. p. 167 u. 168. 1906.

2) Ebenda p. 169.

3) Vgl. diese Abhandlung § 5.

4) Ebenda § 5.

5) Ebenda § 5.

Doch ist das wesentliche der Widerstandskurve, der Minimalpunkt bei 310° , durch diese Konstanten nicht wiedergegeben; sie genügen nicht der oben gegebenen Beziehung für q . Nimmt man hingegen Konstanten, die der Beziehung entsprechen und also einen Minimalwert bei 310° ergeben, so stimmen die numerischen Werte nicht. So z. B. $q = 365$, $\alpha = 0,00390$, $\beta = -0,0000030$ gibt:

- -189° : w beob. = 0,000802, w ber. = 0,00128;
 $+19^{\circ}$: w beob. = w ber.;
 $+155^{\circ}$: w beob. = 0,000328, w ber. = 0,00384;
 310° : w beob. = 0,000262, w ber. = 0,000381;
 358° : w beob. = 0,000257, w ber. = 0,000383.

Man sieht, daß hier systematische Differenzen vorliegen, die durch keine Wahl der Konstanten beseitigt werden können.

Ähnlich verhält es sich bei Titan. Nehmen wir z. B.

- a) $q = 200$; $\alpha = 0,00359$; $\beta = -0,000000365$,
 b) $q = 200$; $\alpha = 0,00338$; $\beta = -0,00000023$,
 c) $q = 400$; $\alpha = 0,00335$; $\beta = -0,0000001$.

t	w beob.	ber. a)	ber. b)	ber. c)
-190°	0,000627	0,000574	0,000661	0,00388
-70	0,000425	0,000338	0,000347	0,000469
17	0,000358	0,000358	0,000358	0,000358
$+98$	0,000295	0,000380	0,000386	0,000332
$+140$	0,000285	0,000410	0,000405	0,000330
$+200$	0,000330	0,000439	0,000432	0,000331
$+250$	0,000475	0,000462	0,000455	0,000338

Man sieht die systematischen Differenzen. Bei Annahme etwas größerer q kann bei niedrigen Temperaturen, mit etwas kleineren q bei den mittleren und hohen Temperaturen keine Übereinstimmung erreicht werden. Nur wenn man q als variabel, nämlich mit steigender Temperatur wachsend annimmt, kann den Beobachtungen genügt werden.

Ganz ähnlich verhält es sich mit Magnetit. Sowie die Dissoziationswärmen klein sind, kommen gerade so, wie das z. B. H. v. Helmholtz für die Berechnung elektromotorischer Kräfte aus der Neutralisationswärme gezeigt hat, die Differenzen und die Änderungen der spezifischen Wärmen der nicht dissoziierten und dissoziierten Bestandteile in Betracht.

§ 9. Elektronenleitung, photoelektrischer Effekt, Emission, Absorption in festen Körpern.

J. Stark¹⁾ unterscheidet zwischen Valenzelektronen und Ringelektronen, P. Lenard²⁾ zwischen lichtelektrischen Elektronen, Emissionselektronen und Valenzelektronen. P. Lenard stellt die freien Elektronen in den Metallen mit den lichtelektrischen zusammen, J. Stark nimmt die Valenzelektronen in Metallen als teilweise frei an. P. Lenard schreibt die Serienlinien den Emissionselektronen im neutralen Atom bzw. positiven Ion zu, J. Stark den Ringelektronen im positiven Ion. Das Bandenspektrum würde dagegen nach J. Stark von den Valenzelektronen des neutralen Atoms ausgehen. J. J. Thomson³⁾ hat 1907 seine Anschauungen etwa dahin formuliert: Die Ringelektronen emittieren die Serienlinien. Die negativen Elektronen, die dem Ring entzogen werden können, ohne daß er seine Stabilität verliert, sind die elektropositiven Valenzen. Ein Teil der Valenzelektronen kann dann wohl frei sein und die elektrische Leitfähigkeit hervorrufen.

Wir glauben, daß man *vorläufig vielleicht* für den *festen* Zustand homogener Substanzen folgende Unterscheidungen machen könnte, die, wie man sieht, teilweise zu dem stimmen, was die obengenannten Forscher ausgesprochen haben.

1. Valenzelektronen, von denen im Maximum je eins als freies Elektron von Atom oder Molekül abdissoziieren kann. Diese im Maximum acht Valenzelektronen bewirken durch ihren Übergang auf ein anderes Atom die elektropositive Valenz des Atoms, das sie verlassen haben.

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 9. p. 85. 1908.

2) P. Lenard, Sitzungsber. der Heidelberger Akad. der Wissensch. 1909. Abt. 3. p. 20, Anm. 1.

3) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie. Braunschweig 1908 (Cambridge 1907).

Valenzelektronen sind ferner auch die festhaftenden Elektronen, die entweder für sich oder mit einem Teil des Moleküls verbunden (Ionen) Schwingungen ausführen können. Diese Schwingungen bewirken die selektive Absorption, für welche e/m den Wert des Elektrons oder, wie P. Drude zeigte, des Ions besitzt. Diese geben dann bei höherer Temperatur eine der selektiven Absorption genau entsprechende nicht diskontinuierliche Emission. Mit steigender Temperatur nimmt die Stärke der Bindung, die quasielastische Kraft der Valenzelektronen¹⁾, ab und die kinetische Energie der gebundenen Elektronen und damit die spezifische Wärme des ganzen Moleküls zu.

2. *Oberflächenelektronen*, die wohl durch die elektrostatischen Kräfte in der Oberfläche fest gebundenen Valenzelektronen sind. Die äußersten Elektronen sind ganz starr mit den Metallionen zu der von H. v. Helmholtz postulierten Doppelschicht verbunden. Die etwas weiter davon befindlichen Elektronen haben je nach ihrer Lage eine bei einatomigen Substanzen wie Metallen an Intensität nach innen allmählich abnehmende Bindung und können daher in allen Perioden schwingen. Das wären die lichtelektrischen Elektronen. Wegen der ziemlich starren Bindung ist ihre kinetische Energie noch nicht sehr groß und daher noch wenig von der Temperatur abhängig; die von den längsten Wellen entsandten müßten am ehesten eine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die Elektronen des Richardseffektes würden aus dem Innern durch diese etwa 0,1—15 $\mu\mu$ dicke starre Schicht hindurch schlagen. Diese Schicht gibt dem Metall in feiner Verteilung die schwarze Farbe und bewirkt die kontinuierliche Emission mit der Resonatorverteilung nach M. Planck. Man muß bedenken, daß experimentell der schwarze Körper nur durch sehr fein verteiltes Metall oder Oxyde hergestellt werden kann. Im Innern eines Metalles haben die freien Elektronen eine ganz andere Energieverteilung als der schwarzen Strahlung entspricht. Außerdem sind in der äußeren Schicht immer noch die anderen an sich auch im Innern fest gebundenen Elektronen vorhanden,

1) J. Koenigsberger u. K. Kilchling, Ann. d. Phys. 28. p. 889. 1909.

welche die selektive Absorption der Metalle und Verbindungen bewirken.

Beachtenswert ist, daß die Isolatoren, die im Innern Elektronenleitung zeigen, wie Quarz, Anthracen, Metallsulfide usw., auch an der Oberfläche nach den Untersuchungen von Rohde, Reiger u. a. photoelektrisch empfindlich sind¹⁾, während dies bei den Ionenleitern, den Salzen, nicht der Fall zu sein scheint.

Ergebnisse.

1. Für Elemente und Verbindungen konnte die Existenz eines Minimalwertes des Widerstandes in leicht zugänglichen Temperaturintervallen nachgewiesen werden.

2. Dieser Minimalwert kann elektronentheoretisch unter der Annahme einer Dissoziation der Elektronen vom Atom oder Molekül abgeleitet werden. Er hat nichts mit den Umwandlungspunkten oder Änderungen der Korngröße usw. zu tun, da er an großen einheitlichen Kristallen festgestellt wurde.

3. Die Umwandlungspunkte der verschiedenen festen Modifikationen von Elementen und Verbindungen geben sich durch einen Sprung der Widerstandskurve kund. Die Umwandlungspunkte sind bei derselben Temperatur gelegen, bei welcher die Magnetisierung verschwindet, und die spezifische Wärme einen Sprung erfährt.

4. *Der Transport der Elektrizität* erfolgt, wie durch elektrometrische und galvanometrische Untersuchung auf Polarisierung, durch chemische Analyse auf elektrolytisch ausgeschiedene Substanzen u. a., bei den *untersuchten festen Elementen, Oxyden, Sulfiden*, sowie einigen flüssigen Derivaten der Benzolreihe nur durch *Elektronen*, bei festen Verbindungen mit ausgesprochen Salz-, Basen- oder Säurecharakter dagegen durch *Ionen*.

5. Auf Grund thermodynamischer Betrachtungen können zwei Formeln für den Widerstand in festen Körpern bei

1) Vgl. die zusammenfassende Darstellung von R. Ladenburg, *Jahrb. f. Elektronik* 6. p. 464. 1909. Auch die inneren photoelektrischen Effekte in Phosphoren, die P. Lenard u. S. Saeland gefunden haben, stehen, wie P. Lenard, *Heidelb. Sitzungsab. l. c.* p. 34 angibt, mit der von uns gefundenen Elektronenleitung in Metallsulfiden in Zusammenhang.

Elektronenleitung aufgestellt werden. Die erste schon früher abgeleitete Formel ist für den Fall großer Dissoziationswärme geeignet, und vermag, wie gezeigt, die Beobachtungen recht gut darzustellen. Bei kleinen Dissoziationswärmen müssen die Differenzen der spezifischen Wärmen und deren Änderung mit der Temperatur berücksichtigt werden.

6. Bei einheitlichen Elementen und Verbindungen gilt das Gesetz von Ohm; unipolare Leitung ist nur bei Durchwachsungen vorhanden.

Freiburg i. B., Math.-phys. Inst., den 10. Februar 1910.

(Eingegangen 11. Februar 1910.)