4. *Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. IV.*
Die elektrische Leitfähigkeit;
von Albert Wigand.

Die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels ist bisher von Fousserreau¹⁾ und Monckman²⁾ untersucht worden. Fousserreau fand, daß der *Widerstand* des kristallisierten Schwefels beim Schmelzen auf $\frac{1}{40}$ seines Wertes fällt und dann im flüssigen Schwefel weiter abnimmt bis 150° im Verhältnis 9:1, um schließlich von 160° an mit zunehmender Temperatur zu wachsen. Nach Monckmann hat der Widerstand beim Schmelzpunkt (119°) einen etwa 3000mal größeren Wert als beim Siedepunkt (445°).

Das genauere Studium der Leitfähigkeit in dem Temperaturgebiete von 150—300°, wo die Anomalien der Viskosität, Oberflächenspannung und Ausdehnung auftreten³⁾, ist nicht ohne Interesse, zumal schon durch Fousserreaus Versuche auch für die elektrische Leitfähigkeit ein anomales Verhalten bei 160° angedeutet ist.

Versuchsanordnung,

Nach einigen Vorversuchen, die den Temperaturgang der Leitfähigkeit qualitativ bereits gut erkennen ließen, wurde, um zugleich den Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit studieren zu können, folgende endgültige Versuchsanordnung (Fig. 1) gewählt:

Als Thermostat diente ein beiderseitig offener *elektrischer Platinwiderstandsofen* von W. C. Heraeus (Hanau), der mit städtischem Wechselstrom von 110 Volt geheizt wurde und für 120° 6 Amp., für 450° 13 Amp. verbrauchte. Die Temperatur-

1) G. Fousserreau, Compt. rend. 97. p. 996. 1883.

2) J. Monckmann, Proc. Roy. Soc. 46. p. 186. 1889.

3) Vgl. Abhandlung I dieser Folge p. 4.

konstanz hatte sich bereits bei früheren Versuchen¹⁾ als gut ergeben.

In hinreichender Entfernung von den Ofenenden war in Asbestpackung ein *zylindrisches Glasgefäß* mit ebenem Boden,

Fig. 1.

von 4 cm Durchmesser und 16 cm Höhe, befestigt. Um die starke Verdampfung, Oxidation und leichte Entzündung des Schwefels zu verhindern, war das Gefäß mit einem eingeschliffenen *Glasstopfen* abgeschlossen, der vier nebeneinander eingeschmolzene *Glasröhren* trug²⁾; zwei waren für die Zuführung der Platindrähte zu den Elektroden (*a* und *b* in Fig. 1); das dritte (*c*), unten geschlossen, enthielt das Thermoelement; das vierte Rohr (*d*) reichte bis auf 1—2 cm oberhalb der Schwefeloberfläche herab und stellte die Verbindung mit der äußeren Atmosphäre her, so daß Druckdifferenzen vermieden wurden. Der oberste Teil des Schliffes ragte aus dem Ofen heraus,

so daß die Temperatur der Stelle, an der die einzelnen Röhren verblasen waren, 100° nicht überstieg. Bei dieser Anordnung war die Leitfähigkeit des Glases an der Verbindungsstelle und die etwaige Oberflächenleitung im Verhältnis zu der Leitfähigkeit des Schwefels zu gering, um einen Nebenschluß zwischen den Elektrodenglasröhren zu bewirken. Wie besonders angestellte Versuche ergaben, zeigte die Zelle ohne

1) Vgl. Abhandlung III p. 45.

2) Der Glasapparat wurde von dem Glasbläser C. Wiegand in Dresden-N. hergestellt.

Schwefelfüllung und mit erstarrtem Schwefel gefüllt keine Leitfähigkeit; und bei Füllung mit flüssigem Schwefel änderte sich die Leitfähigkeit *et. par.* entsprechend den Variierungen des Elektrodenabstandes.

Die kreisförmigen *Elektroden* von etwa 3 cm Durchmesser und die angeschweißten Zuleitungsdrähte waren aus Platin. Die untere Elektrode, aus Drahtnetz (um eine Belichtung des Schwefels von unten zuzulassen) von 0,25 mm Drahtstärke und etwa 100 Maschen pro Quadratcentimeter, lag direkt auf dem ebenen Gefäßboden auf; die obere aus Blech war in horizontaler Lage mit drei Drähten im Ende des Rohres *b* am Zuleitungsdrahte befestigt. Der Elektrodenabstand konnte durch Anziehen dieses Drahtes zwischen 2 und 10 mm variiert werden. Beim Erhitzen des Schwefels zum Siedepunkte erhielt das Platin eine schwarzbräunliche Anlaufarbe (jedenfalls infolge der Bildung einer sehr dünnen Schicht eines Platinsulfids), die durch Ausglühen mit dem Bunsenbrenner wieder entfernt werden konnte; bei niedrigerer Temperatur wurde das Platin vom flüssigen Schwefel nicht angegriffen.

Die Temperatur wurde mit einem von der P.-T. R. gezeichneten *Thermoelement* aus Silber-Konstantan und einem Drehspulenmillivoltmeter (Siemens & Halske) auf $\pm 1^\circ$ genau gemessen. Die beiden Drähte waren durch ein Porzellanrohr voneinander isoliert und steckten im Rohre *c* des Leitfähigkeitsgefäßes, das mit seinem unteren Ende bis dicht an die Blechelektrode reichte. Ein Quecksilberthermometer am Millivoltmeter zeigte die Temperatur der Anschlußenden an.

Um die Leitfähigkeit des Schwefels zu messen, wurde eine Pikkolo-*Akkumulatorenbatterie* durch die Schwefelzelle und ein Deprez-d'Arsonvalsches *Spiegelgalvanometer* geschlossen. Innerhalb des Proportionalitätsbereiches für Ausschlag und Stromstärke sind dann die Ausschläge den Leitfähigkeiten proportional. Da sich bei Variierung der angelegten Spannung von 10—120 Volt keine Abweichung vom Ohmschen Gesetze zeigte¹⁾, konnte die normale Spannung von 120 Volt bei den

1) Für Spannungen von 0,01 bis 0,5 Volt, wie sie durch Abzweigung von einem Rheostaten, an dessen Enden ein Akkumulator lag, erhalten wurden, war bei konstanten Temperaturen zwischen 350 und 450° der Galvanometerausschlag nicht mehr der angelegten Spannung genau pro-

höheren Temperaturen, wo die Ausschläge zu groß waren, durch eine kleinere Spannung ersetzt werden. Nach Umrechnung auf 120 Volt sind dann die am Spiegelgalvanometer abgelesenen Zahlen als relatives Maß der Leitfähigkeit anzusehen. Der Fehler der einzelnen Messungen ist etwa $\pm 0,1$ bis 0,5 Proz., für einige Beobachtungen bei den niedrigsten Temperaturen kann er wegen der kleinen Galvanometeraus schläge bis ± 3 Proz. betragen haben. Einem Ausschlage von 1 mm der Spiegel-skala entsprach eine Stromstärke von $1,72 \cdot 10^{-9}$ Amp. Der Widerstand der Schwefelzellen war 10^{12} bis $10^6 \Omega$.

Der untersuchte *Schwefel* war sulphur crist. puriss. von Gehe & Co. (Dresden), aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert. Er wurde in dem gut gereinigten Glasgefäß mit der Bunsen-flamme an der Luft geschmolzen und nach Einsetzung der Elektroden erstarren gelassen. Die Einstellung einer bestimmten Versuchstemperatur geschah teils von unten, teils von oben, indem meist längere Zeit bis zur definitiven Messung gewartet wurde, um das mit der Temperatur veränderliche Gleichgewicht $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ zwischen der in Schwefelkohlenstoff löslichen und der unlöslichen Modifikation des flüssigen Schwefels zu erreichen. Bei 120° sind etwa 7 Stunden, bei 140° etwa 2 Stunden, bei höherer Temperatur wesentlich kürzere Zeiten zur Einstellung des Gleichgewichts erforderlich.

Versuche und Resultate.

Für die Empfindlichkeit meiner Versuchsanordnung, die zu Leitfähigkeitsmessungen an *flüssigem* Schwefel eingerichtet war, ergab sich der Widerstand der Schwefelzellen bis dicht *unter* dem Schmelzpunkt als unmeßbar groß; einem Widerstand von $10^{12} \Omega$ hätte ein noch eben meßbarer Galvanometer-ausschlag entsprochen. Nach Threlfall, Brearley und Allen¹⁾ ist der spezifische Widerstand des *kristallisierten* Schwefels bei gewöhnlicher Temperatur 10^{28} C.G.S. und bei 75° $6,8 \cdot 10^{25}$ C.G.S. (d. h. $6,8 \cdot 10^{16} \Omega$ pro cm-Würfel).

portional; die größere Spannung ergab einen relativ zu kleinen Ausschlag, was vielleicht mit einer Polarisation der Elektroden oder der beobachteten Platinsulfidbildung zusammenhängt.

1) B. Threlfall, J. H. D. Brearley u. J. B. Allen, Proc. Roy. Soc. 56. p. 32. 1894.

Für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels von der Temperatur zeigte sich in zahlreichen Beobachtungsreihen der folgende interessante Verlauf: *Die Leitfähigkeit nimmt vom Schmelzpunkt an gleichmäßig zu bis zu einem Maximum bei 150°, fällt dann stark ab, um bei 160—170° durch ein Minimum zu gehen und schließlich bis zum Siedepunkte wieder anzusteigen.* Einige Versuchsreihen seien mitgeteilt; die Einheit der Leitfähigkeit ist in jeder Reihe eine andere. Die Kurve der Fig. 2 stellt beispielsweise die Reihe VIIId dar.

Fig. 2.

Reihe VI.

Temperatur	Leitfähigkeit	Einstellung der Temperatur
50°	0,00	von unten
131	0,89	„ oben
158	0,28	„ unten
163	0,32	„ „
186	0,81	„ oben
223	2,63	„ „
246	4,23	„ „
247	4,80	„ „

Reihe VIIb und c.

Temperatur	Leitfähigkeit	Temperatur	Leitfähigkeit
104°	0,00	84°	0,00
134	0,16	131	0,62
189	1,31	151	1,23
221	1,61	168	0,20
394	17,69	215	0,95
446	32,86		

Reihe VIIId.

Temperatur	Leitfähigkeit	Einstellung der Temperatur
148°	12,86	von oben
150	13,30	„ unten
152	13,35	„ „
153	13,00	„ „
154	12,22	„ „
156	8,00	„ oben
158	3,08	„ unten
178	3,74	„ „
201	9,89	„ „
225	24,82	„ „

Eine exakte Reproduktion der Leitfähigkeitswerte für gleiche Temperaturen in verschiedenen Versuchsreihen ist nicht möglich, da sich der flüssige Schwefel im Vergleich mit anderen Leitern (Metallen oder guten Elektrolyten) recht ungleichmäßig verhält und für gleiche Versuchsbedingungen mitunter sehr verschiedene Resultate ergeben kann. Jedoch reihen sich bei ein und derselben Zusammensetzung der Zelle die Leitfähigkeitswerte für von oben und von unten eingestellte Gleichgewichtstemperaturen in die nämliche Kurve ein, wie die einzelnen Zahlen der Reihen VI und VIIId zeigen. Wurde der Elektrodenabstand, ohne die Zelle zu öffnen, durch Anziehen des Zuleitungsdrahtes der oberen Elektrode verdoppelt, so stieg auch der Widerstand der Zelle etwa auf das Doppelte.

Erhitzt man den Schwefel längere Zeit auf hohe Temperatur oder läßt ihn siedend, so haben danach die Leitfähigkeitswerte für die Temperaturen nicht weit über dem Schmelz-

punkt bis zum zehnten Teil ihres ursprünglichen Betrages abgenommen, wie schon Fousserieau (l. c.) fand und ich auch für vollkommene Einstellung des Gleichgewichtes $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ bestätigen konnte. Bei lange andauernder Erhitzung auf konstante Temperatur nehmen die Leitfähigkeitswerte allmählich ab (vgl. die Tabelle auf p. 60).

Nimmt man an, daß sich die Netzelektrode wie ein Blech von gleicher Größe verhält, was annäherungsweise gestattet ist, so berechnet sich der *spezifische Widerstand* des flüssigen Schwefels aus Leitfähigkeit, Elektrodengröße und -abstand zu:

$$\begin{array}{l} 2 \cdot 10^{10} \text{ bei } 130^{\circ}, \\ 10^6 \text{ „ } 430^{\circ} \end{array}$$

(d. h. $10^6 \Omega$ pro Zentimeterwürfel). Diese Zahlen stellen ungefähr den Maximalwert der Temperaturabhängigkeit dar; in einem Falle (Reihe VIIb. vgl. p. 58) war nach sehr lange dauernder hoher Erhitzung der Widerstand bei 134° nur 200mal so groß wie bei 446° .

Der Gesamtverlauf der Leitfähigkeitskurve deutet darauf hin, daß nicht der Schwefel selbst die Leitung besorgt, sondern daß die *Ursache der Leitfähigkeit* in geringen *Beimengungen* zu sehen ist, die als Elektrolyte gelöst, die Leitfähigkeit mit positivem Temperaturkoeffizienten bewirken. Die sehr geringe Leitung des festen Schwefels nimmt daher erst beim Schmelzen größere Beträge an und wächst dann weiter bis zum Siedepunkte. Nur im Gebiete von 150 — 165° nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab. Das ist aber offenbar eine direkte Folge der großen *Viskosität*, die der Schwefel in diesem Temperaturintervalle bekommt, um sie bei höherer Temperatur jedoch wieder zu verlieren. Es tritt hier wegen des stärkeren Reibungswiderstandes eine Verminderung der Leitung ein, in Analogie zu anderen bekannten Fällen dieser Art.

Der ungewöhnliche Temperaturgang der Viskosität wurde in der ersten Abhandlung durch die Gleichgewichts-isomerie $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ erklärt. Vom Schmelzpunkte bis 150° nimmt die Zähigkeit wie bei normalen Flüssigkeiten ab. Der lösliche flüssige Schwefel geht aber mit steigender Temperatur mehr und mehr in die unlösliche Modifikation über, die bei 150° noch große Viskosität besitzt, und wird daher wieder zäher.

Erst bei höherer Temperatur, wenn die unlösliche Form überwiegt, nimmt die Viskosität wieder normalerweise mit steigender Temperatur ab. Mittelbar und im letzten Grunde ist daher auch die Faltenform der Leitfähigkeitskurve durch die Gleichgewichtsisomerie $S_{\text{lösl.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlösl.}}$ verursacht.

Als leitende Beimengungen kommen in erster Linie *Oxyd*-spuren in Betracht, die sich unvermeidlich bilden und im Schwefel lösen und auch, wie Smith, Holmes und Hall¹⁾ fanden, als negativer Katalysator bei der Umwandlung im flüssigen Schwefel eine wichtige Rolle spielen. Vielleicht ist auch noch ein kleiner Rest von Schwefelkohlenstoff als Überbleibsel vom vorangegangenen Umkristallisieren gelöst.

Für die Erklärung der Leitfähigkeit des Schwefels durch Beimengungen (gelöste Gase) sprechen noch einige andere Beobachtungen, die zum Teil schon erwähnt wurden: die Werte der Leitfähigkeit für die einzelnen Temperaturen sind nur in beschränktem Maße reproduzierbar. Man beobachtet, wenn die Temperatur lange Zeit konstant gehalten wird, und sogar wenn sie langsam ansteigt, dauernd eine langsame Abnahme der Leitfähigkeit, wie die Versuche der folgenden Tabelle zeigen; diese Erscheinung erklärt sich durch das allmähliche Abdestillieren der leitenden Bestandteile.

Temperatur	Leitfähigkeit	Erhitzungsdauer
124°	0,99	0 Stunden
126	0,93	1 "
128	0,86	2 "
129	0,75	3 "
130	0,66	4 "
131	0,62	5 "

Auch daß der Widerstand durch hohes Erhitzen für tiefere Temperaturen zunimmt, wird so verständlich, da der flüssige Schwefel bei hohen Temperaturen weniger Gas gelöst zu halten vermag und dann in reinerem Zustande zu den tieferen Temperaturen gelangt. Zu dem gleichen Resultat bezüglich des Entweichens der gelösten Oxyde kam Smith (l. c.) durch seine Versuche über den Einfluß von Katalysatoren.

1) A. Smith, W. B. Holmes u. E. S. Hall, Zeitschr. f. physik. Chem. 52. p. 602. 1905; 54. p. 257. 1908.

Um festzustellen, ob speziell das *Schwefeldioxyd* wesentlich sei, wurde in eine vorher untersuchte Schwefelzelle, ohne sie zu öffnen, durch eins der Elektrodenglasrohre ein langsamer Strom des getrockneten Gases (dargestellt durch Reduktion von konzentrierter Schwefelsäure mit Kupfer) eine halbe Stunde lang eingeleitet. Die Leitfähigkeit war danach bei derselben Temperatur auf das Doppelte gestiegen. Durch nachheriges Einleiten von Luft ging die Leitfähigkeit, wohl wegen der Entfernung von Schwefeldioxyd, wieder etwas zurück.

Versuche über den Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit.

Nach den Versuchen von Marc¹⁾ ist es wahrscheinlich, daß beim *festen Selen* ein mit der Temperatur verschiebbares Gleichgewicht zweier Modifikationen vorliegt, das sich unter dem Einflusse des Lichtes in dem gleichen Sinne wie durch Temperatursteigerung zugunsten der elektrisch besser leitenden Komponente verschiebt. Es wäre nun denkbar, daß auch beim flüssigen Schwefel, wo die analoge Gleichgewichts-isomerie $S_{\text{lösl.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlösl.}}$ vorliegt, ein solcher photoelektrischer Effekt nachgewiesen werden könnte, falls nämlich die unlösliche Modifikation einen wesentlich anderen elektrischen Widerstand hat als die lösliche. Denn das Licht bewirkt, wie in der zweiten Abhandlung dieser Folge gezeigt wurde, eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der unlöslichen Schwefelform. Wenn aber der flüssige Schwefel wirklich nur infolge der gelösten Beimengungen leitet, wird ein solcher Einfluß des Lichtes voraussichtlich nicht nachweisbar sein. Die mitzuteilenden Lichtversuche sind daher zugleich eine Probe auf diese Erklärung der Leitfähigkeit des Schwefels.

Die Messungen der Leitfähigkeit des *kristallisierten* Schwefels durch Monckman²⁾ hatten bei Zimmertemperatur einen geringen Lichteffect ergeben; doch konnte dies Resultat bei Wiederholung der Versuche durch Threlfall, Brearley und Allen³⁾ nicht bestätigt werden und ist wohl andersartigen Nebeneinflüssen zuzuschreiben. Auch fanden diese Forscher

1) R. Marc, Die physik.-chem. Eigenschaften des metallischen Selen, Hamburg und Leipzig 1907.

2) J. Monckman, l. c.

3) R. Threlfall, J. H. D. Brearley u. J. B. Allen, l. c.

bei gewöhnlicher Temperatur durch Beimischen von 3—88 Proz. unlöslichen amorphen Schwefels zu kristallisiertem keine wesentliche Änderung des Widerstandes.

Eine Entscheidung der Frage läßt sich aber nur durch Versuche mit *flüssigem Schwefel* herbeiführen, wo die Leitfähigkeit überhaupt erst gut meßbare und einigermaßen reproduzierbare Beträge erreicht, und man durch Belichtung eine Vermehrung der Konzentration von $S_{\text{unlös.}}$ bewirken kann, ohne gleichzeitig durch Temperaturänderungen die Leitfähigkeit zu ändern.

Die *Belichtung* der Schwefelzelle geschah mit einer Gleichstrombogenlampe von etwa 1500 Hefnerkerzen (58 Volt, 12 Amp.) durch die untere Öffnung des Ofenrohres mittels eines Spiegels, teils mit, teils ohne Kondensorlinse; der Lichtweg von der Lampe bis zum Gefäßboden betrug 95 cm. Auch mit einer 40 kerzigen *Nernstlampe* in 50 cm Abstand vom Gefäßboden und mit *Sonnenlicht* (am 20. Juni, nachmittags zwischen 3 und 4 Uhr) wurden einige Versuche gemacht. Die Sonnenstrahlen waren durch einen Heliostaten und zwei Spiegel in die erforderliche Richtung gebracht. Das Licht trat durch das Platinnetz direkt in die Schwefelschicht ein und durchdrang sie nach Reflexion an der Blechelektrode zum zweiten Male.

Die Versuche ergaben sämtlich, daß bei der Genauigkeit der Widerstandsmessung und der Intensität der verwendeten Lichtquellen ein Lichteinfluß auf das Leitvermögen des flüssigen Schwefels *nicht* beobachtet werden kann. Die Resultate einer Versuchsreihe (VIIb) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Temp.	Dauer der Belichtung mit Bogenlampe	Temperaturänderung während der Belichtung	Leitfähigkeit vor Belichtung	Leitfähigkeit nach Belichtung
1	134°	13 Min.	0°	0,16	0,16
2	189	10 „	—1	1,31	1,26
3	221	25 „	+7	1,61	1,63
4	394	5 „	+2	17,7	17,6
5	446	13 „	+4	32,9	34,0

Bei diesen Versuchen ist das Gleichgewicht $S_{\text{lös.}} \rightleftharpoons S_{\text{unlös.}}$ durch das Licht jedenfalls wesentlich verschoben worden, was man aus dem Ergebnis der zweiten Abhandlung dieser Folge schließen muß, und zwar besonders für die tieferen Tem-

peraturen, zumal das Verhältnis der bestrahlten Oberfläche zum Volumen des Schwefels hier außerordentlich viel günstiger ist.

Aus dem negativen Resultate der Versuche über den Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels folgt also, in Übereinstimmung mit den erwähnten Versuchen von Threlfall, Brearley und Allen, daß die Art der Schwefelmodifikation für die Leitung belanglos ist. Es sind vielmehr die unabhängig davon vorhandenen Beimengungen als die wahre Ursache der Leitfähigkeit anzusehen. Nur im Gebiete der großen Viskosität könnte vielleicht doch eine Lichtwirkung auf die Leitfähigkeit nachweisbar sein, da wahrscheinlich in diesem Temperaturintervall eine durch Belichtung hervorgerufene Zunahme der Menge von $S_{unl\ddot{o}sl.}$ durch Änderung der Viskosität indirekt auch die Leitfähigkeit ändern wird. Ein derartiger Effekt konnte jedoch bei der Empfindlichkeit meiner Beobachtungsmethode nicht bemerkt werden.

Zusammenfassung.

1. Die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels nimmt vom Schmelzpunkte an gleichmäßig zu bis zu einem Maximum bei 150° , fällt dann stark ab, um bei $160-170^{\circ}$ durch ein Minimum zu gehen und schließlich bis zum Siedepunkte wieder anzusteigen.

2. Der spezifische Widerstand ist bei 130° $2 \cdot 10^{10}$, bei 430° $10^6 \Omega$ pro Zentimeterwürfel.

3. Als Ursache der Leitfähigkeit werden elektrolytisch leitende Beimengungen angesprochen (besonders SO_2), wodurch im Zusammenhange mit den Viskositätsänderungen des flüssigen Schwefels die Anomalien sich leicht erklären lassen.

4. Eine Wirkung des Lichtes auf die Leitfähigkeit ließ sich nicht nachweisen. Die Art der Schwefelmodifikation ist für die elektrische Leitung belanglos.

Dresden, Physik. Institut der Technischen Hochschule,
im Februar 1909.

(Eingegangen 26. Februar 1909.)

Nachtrag bei der Korrektur: Nach Abschluß dieser Arbeit und vorläufiger Mitteilung an die Deutsche Physik. Gesellschaft