

Über Elektrizitätsleitung in festen kristallisierten Verbindungen.

Zweite Mitteilung.

Überführung und Wanderung der Ionen in einheitlichen festen Elektrolyten.

VON C. TUBANDT.

Der Durchgang des elektrischen Stromes durch die Lösung eines Elektrolyten vollzieht sich in der Weise, daß durch jeden Querschnitt des Leiters gleichzeitig bestimmte Mengen positiver und negativer Elektrizität, die von den beiden entgegengesetzt geladenen Ionenarten getragen werden, sich hindurchbewegen. Dabei kann die Verteilung des Elektrizitätstransportes auf Kation und Anion bei den verschiedenen Elektrolyten unendlich verschieden sein; sie kann alle möglichen Werte zwischen den beiden idealen Grenzfällen aufweisen, daß entweder nur die Kationen oder nur die Anionen wandern, die andere Ionenart dagegen ihre Stellung nicht verändert. Der Bruchteil des Gesamtstromes, den jede der beiden Ionenarten mit sich führt, die HITTORFSche Überführungszahl, ergibt sich experimentell aus den Konzentrationsveränderungen, welche der Kathoden- und der Anodenteil der Lösung infolge der Wanderung der Ionen beim Stromdurchgange erfahren. Diese Methode ist naturgemäß nicht anwendbar auf einheitliche Elektrolyte, bei denen Konzentrationsverschiebungen beim Elektrizitätstransport ausgeschlossen sind; sie ist insbesondere auch nicht brauchbar, bei den festen Elektrolyten. Da andere, allgemeiner anwendbare, auch feste Körper umfassende Methoden zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeit nicht existieren, sind unsere Kenntnisse über das Verhalten der elektrolytischen Ionen in festen Stoffen noch äußerst gering. Diese Lücke erscheint um so empfindlicher, als man angesichts der bei festen Stoffen anzunehmenden einfacheren Verhältnisse klarer durchsichtige Gesetzmäßigkeiten anzutreffen erwarten darf, als unter dem komplizierten Einfluß des Lösungsmittels bei den Lösungen erkennbar werden.

Nur in einem Falle ist es bisher möglich gewesen, die Überführungsverhältnisse bei einem festen Körper, und zwar bei

einer festen Lösung klarzulegen. WARBURG¹⁾ und TEGETMEIER haben schon frühzeitig erkannt, daß bei der Elektrolyse des erhitzten Glases und Quarzes nur das Natrium des in diesen Körpern in fester Lösung vorhandenen Natriumsilikates mit dem Strome wandert und daß wie Natrium auch Lithium sich in beliebiger, dem FARADAYSchen Gesetze entsprechender Menge durch sie hindurch elektrolysieren läßt, während die Silikationen an dem Stromtransport keinen erkennbaren Anteil nehmen. Es ist bei dieser äußerst interessanten Tatsache besonders bemerkenswert, daß sie gleicherweise bei einem in der Hauptsache amorphen wie auch bei einem kristallisierten Körper angetroffen wurde. Wenn seitdem nun aber wiederholt in der Literatur die Vorstellung vertreten wird, daß bei festen Elektrolyten immer nur die Kationen mit dem Strome zu wandern vermögen, die Anionen dagegen an feste Lagen gebunden sind, so entbehrt eine solche Annahme bisher, ausgenommen allein Glas und Quarz, der gesicherten experimentellen Grundlage. Es möge hier sogleich hinzugefügt werden, daß sie, wie unten gezeigt werden wird, in dieser Form wenigstens, auch nicht zutrifft.

Bei ausgedehnten Untersuchungen über die Elektrizitätsleitung in festen Metallverbindungen habe ich auch dieser Frage näher zu treten versucht. Die Ergebnisse der darüber angestellten Untersuchungen, soweit sie sich auf reine kristallisierte Schwermetallverbindungen beziehen, bilden den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die angewandte Arbeitsmethode beruht auf der Überlegung, daß in analoger Weise wie bei Lösungen aus den Konzentrationsverschiebungen das Überführungsverhältnis der Ionen in festen Stoffen sich ergeben muß aus den Gewichtsänderungen, welche zwei mit geschliffenen Flächen aneinander gepreßte Platten oder Zylinder des zu untersuchenden festen Elektrolyten infolge des durch den Strom bewirkten Ionentransportes durch den von der Schlifffläche dargestellten Querschnitt hindurch erfahren müssen. Die praktische Durchführbarkeit der Methode ist an zwei Bedingungen geknüpft: 1. daß die Massenverschiebung keine Verkittung der beiden Teile zur Folge hat und nach der Elektrolyse eine völlig glatte Trennung derselben möglich ist; 2. daß die Elektrodenprodukte in einer Form zur Abscheidung gelangen, die ihre quantitative Bestimmung und damit den Nachweis ermöglicht, daß Störungen, wie

¹⁾ WARBURG, *Wied. Ann.* **21** (1884), 622; WARBURG u. TEGETMEIER, *Wied. Ann.* **35** (1888), 455; TEGETMEIER, *Wied. Ann.* **41** (1890), 18.

sie bei der Elektrolyse fester Stoffe durch diese Produkte in mannigfaltiger Weise hervorgerufen werden können, ferngehalten wurden.

Die erste Bedingung hat sich bei allen bisher untersuchten Verbindungen überraschend gut erfüllt gefunden. Selbst plastische Körper wie die Silberhaloide und das Schwefelsilber lassen sich nach dem Stromdurchgange wieder leicht in die einzelnen Teile zerlegen. Meist fallen diese beim Öffnen der Presse ganz von selbst auseinander; wo dieses nicht der Fall war, genügte gewöhnlich ein leichter seitlicher Druck, um sie voneinander zu trennen. Bei guten Kontakten lassen die Schlißflächen nach der Trennung äußerlich keinerlei Veränderung erkennen. Das hat allerdings zur Voraussetzung, daß das Versuchsmaterial von tadelloser Reinheit ist. Andernfalls, und zwar schon bei Gegenwart der geringsten Spuren von Beimengungen, kann es leicht geschehen, daß infolge teilweiser Schmelzung bereits bei verhältnismäßig niederen Temperaturen Verwachsung der beiden Teile eintritt, die den mit solchen unreinen Präparaten ohnehin nicht einwandfreien Versuch dann völlig wertlos macht. In einzelnen Fällen, wenn einmal doch eine leichte Verkittung der beiden Zylinder eingetreten ist, gelingt gleichwohl eine glatte Trennung, wenn man den einen vorsichtig in den Schraubstock spannt: schon nach leichtem Anziehen desselben läßt sich dann der zweite Zylinder leicht und ohne merkliche Verletzung der Schlißflächen abheben.

Weit schwieriger liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Erfüllung der zweiten Bedingung, der nachweisbaren Ausschließung jeder Art von Störungen, welche die Elektrolyse fester Körper zu begleiten pflegen. Welcher Art diese sind und wie ihnen wirksam begegnet werden kann, ist bereits in der ersten Mitteilung¹⁾ ausführlicher besprochen worden. Letzteres geschieht dadurch, daß man als Anode ein Metall wählt, das mit den freiwerdenden Anionen eine beständige, rein elektrolytisch leitende Verbindung bildet, und den zu untersuchenden festen Elektrolyten an der Kathodenseite mit reinem regulärem Jodsilber kombiniert. Während durch die erstere Maßnahme alle konvektiven und isolierenden Wirkungen seitens der Anodenprodukte ausgeschlossen werden, verhindert die Kombination mit regulärem Jodsilber mit Sicherheit das bei den meisten Schwermetallsalzen sonst unvermeidliche, äußerst rasche Durchwachsen feiner Metallfäden von der Kathode her, die von dem Augenblick an,

¹⁾ TUBANDT u. EGGERT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1920), 200ff.

wo sie die Berührungsfläche der beiden Salzzylinder durchdringen, infolge ihrer Wirkung als metallischer Kurz- oder Nebenschluß dem Versuch für die Bestimmung des Überführungsverhältnisses jeden Wert nehmen würden. Durch Bestimmung des aus dem Jodsilber kathodisch ausgeschiedenen Metalles sowie des Gewichtsverlustes, welchen die angreifbare Metallanode — wegen seiner leichten Behandelbarkeit kommt als Anode in erster Linie Silber in Frage — erleidet, ist bei dieser Versuchsanordnung zugleich die Möglichkeit zu einer genauen Prüfung des FARADAYschen Gesetzes und damit eine sichere Kontrolle des ungestörten Verlaufes der Elektrolyse gegeben. Um völlig sicher zu gehen, kann man, entsprechend der neutralen Mittelschicht bei Lösungen, zwischen die beiden Salzzylinder noch einen oder mehrere Mittelzylinder einschieben. Haben diese bei der Elektrolyse ihr Gewicht nicht verändert, so ist jeder Irrtum bei der Bestimmung des Überführungsverhältnisses ausgeschlossen. Daß bei dieser Kombinationsmethode die Bildung eutektischer Schmelzen unbedingt vermieden werden muß und hierzu nötigenfalls, wenn wegen zu geringen Leitvermögens der untersuchten Verbindung die Temperatur höher gewählt werden muß, noch ein geeigneter dritter Elektrolyt eingeschoben werden kann, auch darauf wurde schon in der ersten Mitteilung hingewiesen. Besondere Maßnahmen, die bei einzelnen Verbindungen nötig werden, sind an der betreffenden Stelle angegeben. Trotzdem im Einzelfalle nicht selten Schwierigkeiten der verschiedensten Art auftreten können, hat die Methode sich gut bewährt und es ermöglicht, in größerem Umfange die Ionenüberführung bei festen Elektrolyten zu studieren und dabei Resultate zu erzielen, die auch weitgehenden Anforderungen an Exaktheit genügen. Die Kenntnis der Überführungszahlen gestattet es schließlich auch, aus zuverlässigen Werten der Leitfähigkeit und unter der Annahme, daß die elektrolytische Dissoziation in den Kristallen tatsächlich eine vollständige ist, die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in festen Elektrolyten zu berechnen.

Die praktische Durchführung der Überführungsmessungen geschah in folgender Weise. Als Versuchsmaterial dienten Zylinder von 10 mm Durchmesser und je nach der Leitfähigkeit der Verbindung bemessener Länge von 2—30 mm, die in einer Stahlform unter starkem Druck aus den mit aller Sorgfalt hergestellten Salzen gepreßt und zur Erzielung guter Kontakte an ihren Endflächen sorgfältig poliert wurden. Je zwei oder drei dieser Zylinder wurden auf-

einandergesetzt und gemeinsam mit einem Silberjodidzylinder an der Kathodenseite (wo nötig mit zwischengeschaltetem Hilfselektrolyten) in einer kleinen Schraubenpresse fest zwischen den Elektroden aneinandergedrückt. Als Anode diente ein Feinsilberblech von 12 mm Kantenlänge und 1 mm Dicke, dem der Strom durch ein darunterliegendes Platinblech zugeführt wurde; ein Platinblech bildete die Kathode. Zur Isolierung waren hinter den Elektroden Glimmerplättchen eingeschoben und hinter diesen zur Aufrechterhaltung eines federnden Kontaktes Asbestscheiben. Sämtliche Salzzylinder und die Feinsilberanode wurden vor und nach der Elektrolyse genau gewogen. Da infolge von Mischkristallbildung usw. der Silberjodidzylinder häufig mit dem anliegenden Salzzylinder fest zusammenwächst, ist es vorteilhaft, an Stelle nur eines Jodidzylinders zwei aneinanderliegende anzuwenden. Man kann dann, da diese sich nach erfolgtem Stromdurchgange stets glatt voneinander trennen, die Bestimmung des kathodisch abgeschiedenen Silbers einfach durch Wägung des Kathodenzylinders, an dem das abgeschiedene Metall fest haftet, während es sich von der glatten Platinkathode restlos ablöst, vornehmen. Der zweite Zylinder wird dann gemeinsam mit dem an ihm festhaftenden Salzzylinder gewogen, so daß Verluste, die bei gewaltsamer Trennung beider leicht eintreten könnten, vermieden werden. — Das ganze System war in ein verschließbares, im Deckel mit den erforderlichen Durchlässen versehenes Porzellangefäß eingebaut, durch welches zur Vermeidung der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit auf die erhitzten Salze ein langsamer Strom von trockenem Stickstoff oder Kohlendioxyd hindurchgeleitet wurde. Die Erhitzung auf die Versuchstemperatur erfolgte im elektrischen Widerstandsofen. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Silbercoulometer mißt die durchfließende Strommenge, ein über dieses und die Versuchszelle geschaltetes Voltmeter die Spannung, deren dauernde Überwachung jede etwa eintretende Störung des Elektrolysenverlaufes an eintretenden starken Schwankungen sicher erkennen läßt.

1. Reguläres Jodsilber.

Am leichtesten, und ohne daß man Störungen irgendwelcher Art zu befürchten hat, lassen sich Überführungsmessungen an dem regulären Jodsilber durchführen. Die Tatsache, daß aus dieser Verbindung das Metall bei der Elektrolyse in ziemlich kohärenter Form und ohne Neigung zur Dendritenbildung zur Abscheidung gelangt,

während es bei allen anderen bisher untersuchten Schwermetallverbindungen in feinsten Fäden durch den Elektrolyten hindurchwächst und meist sehr rasch die Bildung eines metallischen Kurzschlusses zwischen den beiden Elektroden herbeiführt, ist es, die uns bei der Untersuchung anderer fester Elektrolyte zu dem dabei benutzten Kombinationsverfahren¹⁾ geführt hat. Die bei der Elektrolyse des Jodsilbers auftretenden Erscheinungen sowie die analytische Behandlung der Aufgabe sind im einzelnen bereits in der ersten Mitteilung, wo die strenge Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes bei der Elektrolyse der meisten auch hier behandelten Stoffe nachgewiesen wurde, beschrieben. Bei den vorliegenden Überführungsversuchen wurde genau wie dort verfahren, nur daß an Stelle nur eines drei aufeinander gestellte, vorher gewogene Jodidzylinder zwischen die Elektroden geschaltet wurden. Nach erfolgtem Stromdurchgang trennten sich die einzelnen Zylinder beim Öffnen der Presse wieder ganz von selbst voneinander. Der störende Einfluß, den hierbei kleinste Mengen von Verunreinigungen ausüben können, läßt sich gerade beim Jodsilber besonders gut beobachten. Bei Versuchen mit einem Präparate, das aus Silbernitrat mittels Jodkalium bei Überschuß des ersteren gefällt wurde, hafteten die einzelnen Zylinder, im Gegensatz zu den anderen auf umgekehrtem Wege erhaltenen Präparaten, fester aneinander. Es rührt dies offenbar daher, daß so gewonnenes Jodsilber sehr hartnäckig Silbernitrat festhält, nicht allein durch Adsorption sondern hauptsächlich wohl infolge Bildung schwer auswaschbarer Komplexverbindungen, die schon bei sehr niedriger Temperatur teilweise Schmelzung herbeiführen. Die Gewichtsbestimmung des Jodidzylinders an der Kathode kann nach der Elektrolyse nur in der Weise erfolgen, daß man ihn zusammen mit dem fest daran haftenden, meist ein wenig hineingewachsenen kathodisch abgeschiedenen metallischen Silber wägt; da dessen Menge nach zahlreichen Bestimmungen genau dem FARADAYSchen Gesetze entspricht bzw. durch titrimetrische Bestimmung ermittelt werden kann, so ist das Gewicht des Jodidzylinders dann als Differenz beider Werte gegeben. Auch das Gewicht des Jodidzylinders an der Anode wird zweckmäßig, um mögliche Verluste zu vermeiden, als Differenz aus der Gewichtssumme von Jodidzylinder und Silberanode und des Gewichtes der nach Lostrennung des Jodidzylinders von etwa haftenbleibenden Salzresten

¹⁾ TUBANDT u. EGGERT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1920), 201.

gereinigten Silberanode bestimmt. Die Überführungsversuche ergaben folgendes:

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5
Temperatur	150°	150°	160°	200°	300°
Stromstärke in Milliamp.	5	40	20	20	20
Im Coulometer abgeschiedenes Silber in Gramm	0,8337	0,5871	0,6477	0,3199	0,2906
Kathodisch abgeschied. Silber in Gramm (titriert)	0,8339	0,5874	0,6476	0,3196	0,2908
Gewicht des Jodidzylinders an der Kathode	4,9178	4,3336	4,3918	3,8884	4,0243
{ vor der Elektrolyse					
{ nach „ „	4,9175	4,3338	4,3919	3,8883	4,0244
Gewicht des Mittelzylinders	2,1371	2,6374	2,5334	2,7175	2,1943
{ vor „ „					
{ nach „ „	2,1373	2,6374	2,5332	2,7176	2,1942
Gewicht des Jodidzylinders an der Anode	3,7753	4,0083	3,9973	2,8744	3,7037
{ vor „ „					
{ nach „ „	3,7754	4,0081	3,9972	2,8743	3,7036
Gewichtsabnahme der Silberanode	0,8338	0,5874	0,6479	0,3197	0,2910

Die Gewichte der einzelnen Silberjodidzylinder bleiben also beim Stromdurchgange vollkommen unverändert, während an den der Anode anliegenden Zylinder von jener Silber in dem Stromäquivalent entsprechender Menge abgegeben, aus dem der Kathode anliegenden Zylinder Silber in gleicher Menge abgeschieden wird. Daraus folgt, daß durch die Berührungsfläche je zweier Jodidzylinder, mithin durch jeden Querschnitt des festen Elektrolyten eine der gesamten hindurchgeflossenen Elektrizitätsmenge genau äquivalente Menge von Silberionen in der Richtung des positiven Stromes hindurchgewandert ist, während eine Verschiebung von Jod nicht stattgefunden hat, dieses also an der Stromüberführung überhaupt keinen Anteil nimmt. Andernfalls hätte notwendigerweise der Anodenzyylinder eine Gewichtszunahme, der Kathodenzyylinder eine Gewichtsabnahme aufweisen müssen. Wir sehen also bei dem festen Jodsilber einen der oben erwähnten Grenzfälle realisiert, indem nur die Kationen mit dem Strome wandern, während die Anionen an feste Lagen gebunden bleiben.¹⁾

Aus den bekannten Leitfähigkeitswerten²⁾ des regulären Jodsilbers läßt sich nun auch die absolute Wanderungsgeschwindigkeit

¹⁾ Eine solche Annahme für das reguläre Jodsilber ist bereits von O. LEHMANN [*Ann. d. Phys.* **24** (1885), 1 und **38** (1889), 396] auf Grund mikroskopischer Beobachtungen gemacht worden; der exakte Nachweis ihrer Richtigkeit, wie er durch obige Messungen erbracht wird, stand jedoch bisher noch aus.

²⁾ TUBANDT u. E. LORENZ, *Z. phys. Chem.* **87** (1914), 523.

des Silberions berechnen. Sie beträgt bei der Temperatur des Umwandlungspunktes (145°) $0,55 \cdot 10^{-3}$ cm/sec — das ist ungefähr derselbe Wert, den das Silberion in wäßriger Lösung bei 18° aufweist — bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes (552°) erhöht sich dieser Wert auf das Doppelte, $1,1 \cdot 10^{-3}$ cm/sec.

2. Bromsilber.

Die außerordentliche Geschwindigkeit, mit welcher bei der Elektrolyse des festen Bromsilbers das kathodisch sich abscheidende Metall in Form feinsten Fäden zur Anode hinwächst und schon nach Durchgang minimaler Strommengen zur Bildung einer geschlossenen Metallbrücke führt, macht es unbedingt erforderlich, bei Durchführung von Überführungsmessungen die Verbindung in der oben beschriebenen Weise an der Kathodenseite mit regulärem Jodsilber zu kombinieren. Da das niedrigst schmelzende Gemisch von Brom- und Jodsilber erst bei 380° schmilzt, festes Bromsilber aber auch bei weit niedriger liegender Temperatur noch ein verhältnismäßig guter Leiter ist, bereitet die Anwendung dieser Kombination bei den Überführungsmessungen keine Schwierigkeiten. Die Bromidzylinder lösten sich nach dem Stromdurchgange wieder ganz allein ohne merkliche Veränderung ihrer Berührungsflächen voneinander. Jodid- und anliegender Bromidzylinder sind infolge Mischkristallbildung leicht miteinander verkittet, so daß das Gewicht des letzteren nach der Elektrolyse zuverlässig nur als Differenz der Gewichtssumme beider aneinander haftender Salzzylinder und des unveränderten Gewichtes des Jodidzylinders bestimmt werden kann. Um auch das kathodisch abgeschiedene Silber direkt durch Wägung bestimmen zu können, ist es zweckmäßig,¹⁾ nicht nur einen, sondern zwei aneinanderliegende Silberjodidzylinder zwischen Bromid und Kathode einzuschieben. Tabelle 2 enthält die gewonnenen Resultate.

Man sieht, daß beim festen Bromsilber die Stromüberführung in genau derselben Weise erfolgt wie beim regulären Jodsilber: die einzelnen Salzzylinder behalten ihr Gewicht unverändert bei, während durch ihre Berührungsflächen Silber in genau dem FARADAYschen Gesetze entsprechender Menge hindurchtransportiert wird. Es wandern mit dem Strome also nur die positiven Silberionen, während die Anionen unbeweglich sind.

¹⁾ Vgl. S. 109.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	1	2	3
Temperatur	170°	170°	200°
Stromstärke in Milliamp.	5	5	10
Im Coulometer abgeschiedenes Silber in Gramm	0,1106	0,1211	0,1723
Kathodisch abgeschiedenes Silber in Gramm	0,1108	0,1211	0,1725
Gewicht des Bromidzylinders { vor der Elektrolyse	3,0608	3,1787	3,4443
an der Kathodenseite { nach „ „	3,0611	3,1786	3,4443
Gewicht des Mittelzylinders { vor „ „	2,9717	2,0123	2,0718
{ nach „ „	2,9714	2,0123	2,0716
Gewicht des Bromidzylinders { vor „ „	3,4924	3,0994	3,4143
an der Anode { nach „ „	3,4922	3,0995	3,4146
Gewichtsabnahme der Silberanode	0,1103	0,1212	0,1726

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Silberionen im festen Bromsilber ist erheblich kleiner als in regulären Jodsilber, sie erreicht einige Grade unter dem Schmelzpunkte (422°) den Wert $0,15 \cdot 10^{-3}$ cm/sec.

3. Chlorsilber.

Für das feste Chlorsilber gilt mit Bezug auf die Form der Metallabscheidung an der Kathode dasselbe wie für das Bromsilber. Auch hier ist hinreichend lange Elektrolyse unter Ausschluß von Metallbrückenbildung zwischen den beiden Elektroden nur möglich durch Einschaltung von regulärem Jodsilber an der Kathodenseite. Dabei entsteht nun aber insofern eine gewisse Schwierigkeit als das Salzpaaar AgCl, AgJ ein schon bei 215°, d. h. bei so niedriger Temperatur liegendes Eutektikum bildet, unterhalb deren reines Chlorsilber nur sehr wenig leitet, Überführungsversuche also nur mit ganz kleinen Stromstärken durchgeführt werden können. Anwendung möglichst geringer Stromstärken ist bei Verbindungen mit hohem elektrischen Widerstand um so mehr geboten als hier die JOULESche Wärme, wenn man durch hohe Spannungen größere Stromstärken erzwingt, leicht zur Bildung feiner Schmelzrinnen führt, die dann fast allein die Stromleitung übernehmen, auch wenn die Ofentemperatur weit unterhalb der in Frage kommenden Schmelzpunkte liegt. Man kann sich hier helfen, indem man zwischen Jod- und Chlorsilberzylinder noch einen Bromidzylinder einschiebt. Da das niedrigst schmelzende Gemisch AgJ, AgBr erst bei 380°, das niedrigst schmelzende Gemisch AgCl, AgBr erst bei 413° schmilzt, kann man dann, ohne Schmelzung befürchten zu müssen, bei Temperaturen arbeiten, bei denen auch das Chlorsilber ein leidlich guter Leiter ist, die angedeutete Gefahr also stark vermindert ist. Noch günstiger als das Bromsilber wirkt

reines Schwefelsilber, das bei außerordentlich geringem eigenen Widerstand den Schmelzpunkt der Silberhaloide überhaupt nicht merklich beeinflusst. Wenn die in Tabelle 3 angeführten Versuche trotzdem bei möglichst niedriger Temperatur und mit entsprechend geringer Stromstärke ausgeführt wurden, so geschah das, um vor jeder, auch spurenweisen Verflüssigung der gegen mancherlei Einflüsse empfindlichen Silberhaloidsalze völlig sicher zu sein.

Die Chloridzylinder hafteten nach dem Stromdurchgange etwas fester aneinander, ließen sich aber doch durch seitlichen Druck voneinander trennen, ohne an den Berührungsflächen merkliche Spuren einer stattgehabten Verkittung aufzuweisen. Von den drei in der folgenden Tabelle angeführten Versuchen wurde der erste ohne, die beiden anderen mit zwischengeschalteten Bromidzylinder ausgeführt. Das Gewicht des nach der Kathode zu liegenden Chloridzylinders nach der Elektrolyse konnte, da er mit dem Jodid- bzw. Bromidzylinder durch Mischkristallbildung fest verwächst, hierbei wieder nur durch Differenzwägung ermittelt werden.

Tabelle 3.

Versuchs-Nr.	1	2	3
Temperatur	190°	190°	200°
Stromstärke in Milliamp.	1—3	1	2
Im Coulometer abgeschiedenes Silber in Gramm	0,1377	0,1169	0,2093
Kathodisch abgeschiedenes Silber in Gramm	0,1377	0,1166	0,2097
Gewicht des Chloridzylinders { vor der Elektrolyse	1,9347	2,0163	4,9981
an der Kathodenseite { nach „ „	1,9346	2,0160	4,9984
Gewicht des Mittelzylinders { vor „ „	1,3216	1,5357	—
an der Kathodenseite { nach „ „	1,3216	1,5358	—
Gewicht des Chloridzylinders { vor „ „	2,7474	2,2717	3,1917
an der Anode { nach „ „	2,7475	2,2719	3,1916
Gewichtsabnahme der Silberanode	0,1379	0,1172	0,2095

Das Ergebnis ist das gleiche wie bei den beiden anderen Silberhaloiden: auch im festen Chlorsilber sind bei der elektrolytischen Leitung nur die positiven Metallionen beweglich.

Der höchste Wert der Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions dicht vor dem Schmelzpunkt erreicht mit $0,030 \cdot 10^{-3}$ cm/sec nur etwa den 40. Teil des entsprechenden Wertes beim regulären Jodsilber.

4. Bleichlorid.

Bleichlorid besitzt in reinem, kristallisiertem Zustand auch bei höherer Temperatur ein nur geringes elektrisches Leitvermögen;

dieses ist, wie durch den Nachweis der strengen Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes bewiesen wurde¹⁾, rein elektrolytischen Charakters. Das bei der Elektrolyse sich abscheidende Blei wächst nicht, wie bei den Silberhaloiden das Silber, in Form einzelner Metallfäden nach der Anode hin, sondern es verbreitet sich, wenn man die aus dem Schmelzfluß erstarrte Salzmasse mit eingeschmolzener Platinelektrode als Elektrolyt verwendet und mit ganz kleinen Stromstärken arbeitet, in dieser von der Kathode aus in Form sehr feiner, sich äußerst weit verzweigender Kristallnadelchen, so daß die ganze Salzmasse schließlich wie von einem schwarzen Metallnebel erfüllt erscheint. Man kann infolge dieser weitgehenden Verteilung des Metalles verhältnismäßig große Metallmengen zur Abscheidung bringen, ehe zwischen den Elektroden eine Metallbrücke entsteht. Diese erstarrten Schmelzen sind jedoch äußerst spröde und können nicht ohne weiteres zu Überführungsversuchen, die zur Erziehung hinreichend guter Kontakte ein kräftiges Zusammenpressen der verschiedenen aneinandergereihten Salzzylinder erfordern, verwendet werden. Benutzt man zu den Versuchen nun aber die kleinen, gut getrockneten, jedoch nicht bis zum Schmelzen erhitzten Kristallnadelchen, wie sie bei der Kristallisation von Bleichlorid aus wäßriger Lösung entstehen, so verbreitet sich das kathodisch abgeschiedene Metall in der Salzmasse bei weitem nicht so stark wie in einer erstarrten Schmelze, sondern wächst in einzelnen Fäden rasch zur Anode hin und durchdringt bei den Überführungsversuchen die Berührungsfläche der beiden Bleichloridzylinder, an der die überführte Stoffmenge gemessen werden soll, auch wenn Zylinder von mehreren Zentimetern Länge angewendet werden, noch ehe eine für eine genaue Messung hinreichende Strommenge diese durchflossen hat. Um die Metallbrückenbildung auszuschließen, wurde wieder wie bei den Silber-salzen zu der Kombination mit Jodsilber gegriffen. Da diese nun aber im Gefolge hat, daß bei der Elektrolyse an der Grenze Silberjodid-Bleichlorid ein leicht schmelzbares und leicht zersetzliches Salzgemisch entsteht, ist es weiter erforderlich, zwischen beide Salze noch einen dritten, die Zersetzung verhindernden Elektrolyten einzuschalten. Wählt man, wie nahe liegt, dazu Silberchlorid, so tritt wieder an der Grenze Silberjodid-Silberchlorid schon bei 215° Schmelzung ein; man ist also gezwungen, bei Temperaturen zu arbeiten, die unterhalb dieses Punktes liegen. Das Leitvermögen des Bleichlorids wie auch das des als Hilfselektrolyten dienenden

¹⁾ Vgl. 1. Mitteilung S. 225.

Silberchlorids ist bei so niederen Temperaturen zwar sehr gering, reicht aber aus, um mit den Überführungsmessungen bei vorsichtigem Arbeiten zum Ziele zu gelangen. Die beiden ersten in Tabelle 4 verzeichneten Versuche sind in dieser Weise durchgeführt worden. Ein Arbeiten bei höherer Temperatur und mit größerer Stromstärke wird möglich, wenn man zwischen das Silberjodid und das Silberchlorid noch einen Zylinder von Schwefelsilber einschiebt. Da hierdurch das binäre System AgJ , AgCl mit seinem niedrigen Eutektikum aus der Kombination verschwindet, erhöht sich die maximal anwendbare Temperatur auf 314° , die Schmelztemperatur des Eutektikums der PbCl_2 - AgCl -Gemische. Die Versuche 3 und 4 wurden in dieser Anordnung ausgeführt.

Schließlich wurde gefunden, daß man auch bei Anwendung gepreßter Salzzylinder ohne die Kombination mit Jodsilber auskommen kann, wenn man die Zylinder aus geschmolzenem Bleichlorid preßt. Die Verteilung des sich abscheidenden Bleis in der Salzmasse ist dann zwar auch nicht so weitgehend wie bei ungepreßtem Schmelzen mit eingeschmolzenen Elektroden, die Abscheidung erfolgt andererseits aber auch nicht in einzelnen Fäden, wie bei Bleichloridzylindern aus ungeschmolzenem Salz in der Regel beobachtet wird. Bei oft wiederholten Versuchen zeigte sich, daß bei 20 mm Zylinderlänge etwa 0,1—0,15 g Blei elektrolytisch abgeschieden werden können, ehe das in breiten Adern durch die Salzmasse hindurchwachsende Metall die Gegenseite des Zylinders erreicht. Die Versuche 5—7 in Tabelle 4 stellen Beispiele dieser Versuchsanordnung dar. Daß es entgegen naheliegender Vermutung keinen Vorteil bietet, bei Temperaturen oberhalb des Bleischmelzpunktes (327°) zu arbeiten, wurde schon früher erwähnt¹⁾: das flüssige Metall verhält sich bei der Elektrolyse genau wie das feste.

Als Anodenmaterial wurde auch bei diesen Versuchen immer Silber verwendet. Das dabei an der Anode entstehende Silberchlorid wächst wohl zuweilen strahlenförmig in das Bleichlorid hinein; man kann sich jedoch bei Aufspaltung des Zylinders an der bei Belichtung auftretenden Färbung der silberhaltigen Teile überzeugen, wie weit das Silberchlorid eingedrungen ist, und dadurch bei den Überführungsmessungen jeden Irrtum ausschließen. Die angewendeten Temperaturen dürfen bei Verwendung von Silberanoden jedoch 300° nicht überschreiten, da andernfalls durch Bildung eutektischer Schmelze (314°) Störungen des Elektrolysenverlaufes

¹⁾ TUBANDT u. EGGERT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1920), 227.

herbeigeführt werden. Aus dem gleichen Grunde müssen größere, die JOULESche Wärme steigernde Stromstärken vermieden werden. Die Bleichloridzylinder lassen sich nach erfolgter Elektrolyse leicht und glatt voneinander trennen, etwas schwieriger, jedoch auch völlig glatt, da Mischkristalle des Bleichlorids mit Silberchlorid nicht existieren, der Silberchloridzylinder vom Bleichlorid.

Die Bleichloridzylinder an der Anode haben sämtlich ihr Gewicht erheblich vermehrt. Von der Silberanode ist unter Bildung von Silberchlorid eine dem Stromäquivalent entsprechende Menge von Silber eingetreten. Berechnet man daraus die Menge des entstandenen Silberchlorids, so ergibt sich, daß diese Menge ganz ausgezeichnet mit der Gewichtszunahme der Anodenzyylinder übereinstimmt. Es ist also aus dem benachbarten Bleichloridzylinder durch die Berührungsfläche beider eine dem FARADAYSchen Gesetz entsprechende Chlormenge in den Anodenzyylinder eingewandert. Das Gewicht der Kathodenzyylinder hat sich in den ohne Einschaltung von Jodsilber ausgeführten Versuchen, wenn das gesamte ausgeschiedene metallische Blei mitgewogen wird, um eben dieses Chlorgewicht vermindert, während die Mittelzyylinder ihr Gewicht nicht verändert haben. Bei den mit Jodsilber und zwischengeschalteten Chlorsilber ausgeführten Versuchen 1 bis 4 hat wie der Mittelzyylinder auch der an der Kathodenseite liegende Bleichloridzylinder sein Gewicht unverändert beibehalten, indem das von ihm nach der Anode abgewanderte Chlor aus dem anliegenden Chlorsilber ersetzt worden ist, das dementsprechend sein Gewicht, da gleichzeitig auf der anderen Seite nach dem Jodsilber bzw. Schwefelsilber aus ihm die äquivalente Menge Silber abgewandert ist, um, die der durchgeflossenen Strommenge äquivalente Menge Chlorsilber vermindert hat. Zum Vergleiche sind in den letzten drei Horizontalreihen von Tabelle 4 die berechneten und die gefundenen Werte zusammengestellt; sie zeigen eine ganz ausgezeichnete Übereinstimmung.

Auch das feste Bleichlorid stellt also einen elektrolytischen Leiter mit einseitiger Ionenbeweglichkeit dar, und zwar sind es hier, gerade umgekehrt wie bei den vorerwähnten Silbersalzen, die negativen Chlorionen, die allein freie Beweglichkeit besitzen, während die positiven Metallionen an feste Lagen gebunden sind. Man findet hier also bei einem festen Leiter auch den zweiten Grenzfall elektrolytischer Stromführung realisiert, einen Leiter, der ausschließlich negative Elektrizität in Form negativ geladener Ionen zu transportieren vermag.

5. Bleifluorid.

Über das Leitvermögen dieser Verbindung in festem Zustande liegen nur sehr wenig bestimmte Angaben vor. Während FARADAY keine Zersetzung der bei höherer Temperatur ziemlich gut leitenden Substanz beobachten konnte, also scheinbar metallische Leitung vorlag, spricht BÆRTZ¹⁾ sie auf Grund des Nachweises elektrolytischer Polarisation als Elektrolyten an. Vorversuche mit aus reinem Fluornatrium und Bleinitrat dargestellten, in Zylinderform gepreßten Präparaten ergaben, daß letztere Auffassung zweifellos zutrifft. Von der Platinkathode wächst Blei, ähnlich wie beim Bleichlorid, in breiten grauen Adern in das feste Bleifluorid hinein, während eine Silberanode unter Braunfärbung der anliegenden Salzmasse stark angegriffen wird. Die Form der Metallabscheidung ließ erwarten, daß man bei Überführungsmessungen ohne Hilfelektrolyten an der Kathode auskommen würde, wenn man der Salzschrift an der Kathode bis zur Berührungsfläche mit dem nächsten Zylinder, an welcher das Überführungsverhältnis gemessen werden soll, die erforderliche Länge gibt, um das Heranwachsen der Metallfäden an diese umgehen zu können. Das gute Leitvermögen, welches das Bleifluorid bei Temperaturen oberhalb 200° erlangt, gestattet ohne weiteres, Salzschriften von mehreren Zentimeter Länge anzuwenden. Dagegen ist es erforderlich, die Entstehung von Silberfluorid an der Anode, das durch eutektisches Schmelzen mit dem Bleifluorid Störungen hervorruft, zu vermeiden. Dies wurde dadurch erreicht, daß zwischen die Silberanode und das Bleifluorid ein Bleichloridzylinder eingeschoben wurde. Da das Salzpaar $PbCl_2$, PbF_2 erst bei 454° ein Eutektikum aufweist, bestehen hinsichtlich dieser Kombination keine Bedenken. Die Bleifluoridzylinder lassen sich nach dem Stromdurchgange voneinander wie auch von dem Bleichloridzylinder leicht trennen. Da jedoch infolge der sehr großen Sprödigkeit der Fluoridzylinder durch Absplitterung kleiner Salzteilchen leicht Verluste eintreten können, ist bei der Trennung große Vorsicht geboten. Haften die Zylinder fester aneinander, so ist dies gewöhnlich ein Zeichen dafür, daß durch die Trennungsflächen Blei von der Kathode aus hindurchgewachsen ist. Auch bei den im folgenden angeführten Versuchen²⁾ war dies bei mehreren, durch Klammern besonders gekennzeichneten Zylindern, die deshalb nicht getrennt, sondern zusammen gewogen wurden, der Fall. Ebenso

¹⁾ *Pogg. Ann. d. Phys.* **92** (1854), 461.

²⁾ Diese Versuche wurden von Herrn KURT SCHMIDT ausgeführt.

im Coulometer abgeschiedenen Silber äquivalent ist, so zeigt sich, daß diese wieder ziemlich genau mit den Gewichtsänderungen an Anoden- und Kathodenseite übereinstimmt. Es ist damit bewiesen, daß das feste Bleifluorid ein rein elektrolytischer Leiter ist; es schließt sich in seinem Verhalten völlig dem Bleichlorid an, indem nur die negativen Fluorionen mit dem Strom wandern, während die positiven Metallionen unbeweglich sind.

Versuche, auch die Überführungsverhältnisse des festen Bleibromids und Bleijodids zu bestimmen, haben, hauptsächlich wegen des sehr geringen Leitvermögens dieser Verbindungen innerhalb des zulässigen Temperaturgebietes bisher noch nicht zu völlig einwandfreien Resultaten geführt.

6. Schwefelsilber.

Das sehr auffällige Verhalten dieser in zwei Formen (Umwandlungspunkt bei 179°) auftretenden Verbindung bei der Stromleitung hat seit ihrer ersten Untersuchung durch FARADAY bis in die neueste Zeit zahlreichen Beobachtern Anlaß zu näherer Prüfung gegeben; die einander vielfach widersprechenden Ergebnisse dieser Arbeiten haben jedoch keine Klarstellung der bestehenden Verhältnisse herbeizuführen vermocht. Erst die Anwendung des Jodsilberkombinationsverfahrens hat es ermöglicht, zu gesicherten Resultaten zu gelangen. Über die gemeinsam mit S. EGGERT und G. SCHIBBE durchgeführten Untersuchungen wird in nächster Zeit ausführlich berichtet werden.¹⁾ Hier soll nur über die Ergebnisse der Überführungsmessungen in der oberhalb 179° beständigen isometrischen Modifikation des Schwefelsilbers berichtet werden.

Die Eigenschaft des bei der Elektrolyse kathodisch sich abscheidenden Metalles, in feinsten Fäden durch den Elektrolyten hindurchzuwachsen, ist bei dem Schwefelsilber in stärkstem Maße ausgebildet. Schon minimale Strommengen genügen, um eine geschlossene Metallbrücke zwischen den beiden Elektroden herzustellen. Überführungsmessungen sind deshalb nur möglich, wenn man die Verbindung an der Kathode mit regulärem Jodsilber kombiniert. Als Anode wurde wieder Silber angewendet, das, entgegen der Annahme HITTORFS, auch bei niedrigeren Temperaturen den Schwefel bei der Elektrolyse restlos bindet. Da hierbei einfach Silber von der

¹⁾ Ein kurzes Referat ist in einem auf der letzten Hauptversammlung der Bunsengesellschaft gehaltenen Vortrage gegeben worden; C. TUBANDT, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 26 (1920), 358.

Anodenplatte in den anliegenden Schwefelzylinder übertritt und bei der Abtrennung des letzteren nach erfolgtem Stromdurchgange auch die Angriffsfläche silberweiß erscheint, bietet die analytische Behandlung der Aufgabe nicht die geringste Schwierigkeit. Die einzelnen aneinander grenzenden Sulfidzylinder trennen sich beim Öffnen der Presse wieder ganz von selbst, ebenso vom Jodsilber, ohne irgendwelche Veränderungen der Schmelzflächen erkennen zu lassen, natürlich immer unter Voraussetzung tadelloser Beschaffenheit der angewandten Präparate. Statt das Schwefelsilber unmittelbar mit der Silberanode in Berührung zu bringen, kann man bei den Überführungsversuchen auch hier einen anderen geeigneten Elektrolyten einschieben. Von den in Tabelle 6 angeführten Versuchen waren Nr. 1—3 so angeordnet, daß die Sulfidzylinder an beiden Elektroden mit Jodsilber kombiniert waren, während bei Nr. 4—6 das Sulfid unmittelbar an die Silberanode grenzte.

Tabelle 6.

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6
Temperatur	180°	200°	300°	180°	180°	200°
Stromstärke in Milliamp.	5	20	40	5	5	40
Im Coulometer abgeschied. Silber in Gramm	0,2170	0,2026	0,2789	0,2896	0,3658	0,3300
An der Kathode abgeschied. Silber in Gramm	0,2166	0,2028	0,2787	0,2899	0,3655	0,3296
Gewicht des Jodidzylinders {v. d. Elektrolyse	2,1519	3,9913	3,3590	3,3521	4,3348	3,9875
an der Kathode {n. d. „	2,1521	3,9911	3,3589	3,3521	4,3350	3,9878
Gewicht des Sulfidzylinders {v. d. „	3,5776	3,5543	1,7340	2,3713	2,5963	2,1370
an der Kathodenseite {n. d. „	3,5773	3,5538	1,7337	2,3714	2,5968	2,1369
Gewicht des Mittelzylinders {v. d. „	4,0105	2,9173	—	1,3032	—	—
{n. d. „	4,0107	2,9170	—	1,3034	—	—
Gewicht des Sulfidzylinders {v. d. „	3,2914	4,5554	3,4117	1,1476	2,4838	2,3953
an der Anodenseite {n. d. „	3,2914	4,5558	3,4117	1,1476	2,4831	2,3955
Gewicht des Jodidzylinders {v. d. „	1,7192	3,0301	2,8229	—	—	—
an der Anode {n. d. „	1,7194	3,0299	2,8233	—	—	—
Gewichtsabnahme der Silberanode	0,2167	0,2024	0,2793	0,2894	0,3656	0,3298

Die Versuche zeigen, daß die Gewichte sämtlicher Sulfidzylinder beim Stromdurchgange unverändert bleiben, während mit dem positiven Strome eine dem FARADAYSchen Gesetze entsprechende Menge Silber durch sie hindurchwandert. Es ist damit entgegen allen widerstreitenden, oft merkwürdigen Deutungen der von anderer Seite gemachten Beobachtungen einwandfrei nachgewiesen, daß das α -Schwefelsilber trotz seiner zum Teil metallischen Eigenschaften ein rein elektrolytischer Leiter ist und zwar ein solcher, der ausschließlich positive Elektrizität, gebunden an Silberionen, die allein beweglich sind, zu transportieren vermag.

Die Beweglichkeit der Silberionen im α -Schwefelsilber ist ganz besonders groß. Unter Zugrundelegung des von BAEDERER¹⁾ bestimmten Wertes des Leitvermögens bei Temperaturen in der Nähe des Umwandlungspunktes berechnet sich etwa 0,11 cm/sec, eine Beweglichkeit, welche die der Silberionen in wäßriger Lösung bei 18° um ungefähr das 200fache übertrifft.

7. Kupfersulfür.

Das dem Schwefelsilber in seinem Verhalten bei der Stromleitung sehr ähnliche und deshalb wie dieses häufig als metallischer Leiter angesprochene Kupfersulfür bereitet der quantitativen Untersuchung besondere Schwierigkeiten dadurch, daß es nur äußerst schwer gelingt, es völlig rein darzustellen. Je nach den Bedingungen, unter denen die Darstellung erfolgt, enthalten die Produkte in der Regel merkliche Mengen entweder von Kupfersulfid oder von metallischem Kupfer, die beide, als metallische Leiter, den Elektrolysenverlauf außerordentlich störend beeinflussen. Ein Teil des Stromes erscheint fast immer als metallisch geleitet. Aber auch bei hinreichend reinen Präparaten gelingt es nicht immer, alle Störungen bei der Elektrolyse auszuschließen. So weit diese von der Kathode ausgehen, also Metallbrückenbildung betreffen, bietet die Kombination mit Jodsilber vollkommenen Schutz. Nur muß hierbei zwischen das Kupfersulfür und das Jodsilber noch ein Hilfselektrolyt eingeschoben werden, da andernfalls an der Berührungsfläche jener beiden Kupferjodür, ein metallischer Leiter, entsteht, der natürlich die Schutzwirkung des Jodsilbers aufheben würde. Als solcher Hilfselektrolyt empfiehlt sich das Schwefelsilber, allerdings nur bei Temperaturen oberhalb 179°, da dieses bei niedrigerer Temperatur in einen gemischten Leiter²⁾ übergeht. Schwieriger lassen sich die von den Anodenprodukten ausgehenden Störungen beseitigen. Da Schwefel vom Kupfersulfür leichter aufgenommen wird als von irgendeinem Metall, so entsteht bei der Elektrolyse an der Anode Kupfersulfid. Das würde für die Durchführung von Überführungsmessungen wenig zu bedeuten haben, wenn die Kupfersulfidbildung auf die unmittelbar der Anode anliegende Schicht beschränkt bliebe. Es hat jedoch den Anschein, daß das gut metallisch leitende Kupfersulfid ähnlich wie das Metall an der Kathode in feinen Strahlen in das Sulfid hineinwächst, die auch längere Schichten ziemlich rasch

¹⁾ *Ann. d. Phys.* **22** (1907), 758.

²⁾ TUBANDT, *Zeitschr. f. Elektrochemie* **26** (1920), 358.

durchdringen. Nur so scheint es zu verstehen, daß die durch einen Querschnitt (Berührungsfläche zweier Sulfidzylinder) hindurchtretenden Stoffmengen auch bei Verwendung von Schwefel derselben Herstellung außerordentlich verschiedene Werte aufweisen und daß um so weniger Kupferionen am Stromtransport beteiligt erscheinen, je größer unter sonst gleichen Bedingungen die durchgeflossene Strommenge war. Es ist versucht worden, einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten zu finden, indem das Kupfersulfür auch an der Anodenseite mit Schwefelsilber kombiniert und dadurch die Entstehung von Kupfersulfid überhaupt ausgeschlossen wurde. Indes haben sich auf diesem Wege noch keine ganz einwandfreie Resultate erzielen lassen, sei es, daß die verwendeten Kupfersulfürpräparate in ihrer Reinheit zu wünschen übrig ließen, sei es, daß infolge der eintretenden Mischkristallbildung zwischen Kupfersulfür und Silbersulfid eine gänzliche Änderung der Überförungsverhältnisse¹⁾ eintritt.

Durch Anwendung einer hinreichend langen Kupfersulfürschicht ist es gelungen, wenigstens zwei Versuche, bei denen das Kupfersulfür unmittelbar die Anode berührte, so durchzuführen, daß daraus ein hinreichend gesicherter Schluß auf die Überführung der Ionen gewonnen werden kann. Die aneinanderstoßenden Sulfürzylinder trennen sich nach dem Stromdurchgange wieder ganz von selbst und sind äußerlich unverändert. Der Schwefelsilberzylinder an der Kathodenseite ist mit dem benachbarten Kupfersulfürzylinder lose verwachsen und läßt bei der Trennung an der Kontaktfläche deutlich Mischkristallbildung erkennen. Die Gewichtsbestimmung dieses Kupfersulfürzylinders nach dem Stromdurchgange erfolgte deshalb wieder in der Weise, daß von dem Gewicht der beiden zusammenhängenden Zylinder das ursprüngliche Gewicht des Schwefelsilberzylinders vermindert um das in das Jodsilber übergetretene Silbergewicht abgezogen wurde. Wie die in Tabelle 7 angeführten Versuche zeigen, hat nur ein ganz geringfügiger Angriff der Silberanode stattgefunden, dagegen hat sich das Gewicht des Anodensulfürzylinders wesentlich vermindert, das des Sulfürzylinders an der Kathodenseite um fast ebensoviel vermehrt. Diese Gewichtsänderung beträgt mit leidlicher Annäherung (98,8—102,4%) ebensoviel als dem Stromäquivalent einwertigen Kupfers, berechnet aus dem im Coulometer abgeschiedenen Silber, entspricht. Es sind also durch den von der

¹⁾ Durch Bleijodid wandert z. B. unter analogen Verhältnissen Silber mit großer Geschwindigkeit hindurch, vgl. TUBANDT u. EGGERT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1920), 234.

Tabelle 7.

	Versuchs-Nr.	1	2
Temperatur		220°	220°
Stromstärke in Milliamp.		10	10
Im Coulometer abgeschiedenes Silber in Gramm		0,2254	0,1205
An der Kathode aus AgJ abgeschiedenes Silber in Gramm		0,2256	0,1203
Gewicht des Kupfersulfürzylinders { vor der Elektrolyse		2,0670	2,0358
an der Kathodenseite { nach „ „		2,1978	2,1084
Gewicht des Kupfersulfürzylinders { vor „ „		6,7786	9,4166
an der Anode { nach „ „		6,6476	9,3447
Gewichtsabnahme der Silberanode		0,0007	0,0008
Stromäquivalent des Kupfers		0,1328	0,0710
Gewichtsverlust des Anoden-Cu ₂ S-Zylinders		0,1308	0,0727
Gewichtszunahme des Kathoden-Cu ₂ S-Zylinders		0,1317	0,0726

Kontaktfläche der beiden Kupfersulfürzylinder dargestellten Querschnitt Cuproionen in einer dem FARADAYSchen Gesetze entsprechenden Menge hindurchgewandert. Damit ist der Beweis erbracht, daß das Kupfersulfür in seiner isometrischen Form wie das ihm analoge α -Schwefelsilber wirklich ein rein elektrolytischer Leiter ist und zwar wiederum ein solcher mit einseitiger Ionenwanderung: der gesamte Stromtransport wird von den positiven Cuproionen besorgt, während die festliegenden Anionen keinen Anteil daran nehmen.

Die Überführungsmessungen leiten also zu dem interessanten Ergebnis, daß alle bisher untersuchten einheitlichen festen Elektrolyte Leiter mit nur einseitiger Ionenwanderung darstellen. Es existieren darunter solche (die Silberhaloide, Silbersulfid, Kupfersulfür), in denen nur die positiven Metallionen, und solche (Bleichlorid, Bleifluorid), in denen nur die negativen Ionen beweglich sind, die andere Ionenart dagegen an feste Lagen gebunden ist.

Es lassen sich demnach aus festen Elektrolyten Stromkreise bilden, in denen, wie in einem metallischen Leiter, in welchem nur negative Elektrizität in Form freier Elektronen sich bewegt, nur positive oder nur negative Elektrizität, an Masse gebunden, transportiert wird. Man kann aus mehreren festen Elektrolyten, etwa aus Chlorsilber und Chlorblei, Ringe zusammenstellen, in denen, durch die Kontaktflächen scharf getrennt, auf der einen Strecke nur der positive, auf der anderen nur der negative Strom fließt. An der einen Grenze fließen die beiden Elektrizitäten auseinander, an der anderen aufeinander zu, die Grenzen selbst sind in gewissem Sinne für beide Elektrizitätsarten unpassierbar. Chlorionen, die im

Chlorblei allein die Leitung des Stromes besorgen, werden, indem sie mit den im Chlorsilber ihnen entgegenwandernden Silberionen zusammentreffen, beim Eintritt in die Grenze festlegt, während an der anderen Berührungsfläche beider Elektrolyte, von welcher nach der einen Seite das Silber, nach der anderen Seite das Chlor (des Bleichlorids) wegwandert, das bei Verschiebung der Silberionen zurückbleibende, bis dahin festliegende Chlor (des Silberchlorids) zu den durch Wegwanderung seines Chlorions freigewordenen Bleiion übertritt und damit freie Beweglichkeit erlangt.

Wenn die Zahl der Stoffe, bei denen genaue quantitative Messungen bisher durchgeführt wurden, zunächst auch noch eine beschränkte ist, so erscheint der Schluß nicht unbegründet, daß man es bei dieser einseitigen Stromüberführung mit einer allgemeinen Eigenschaft fester Elektrolyte zu tun hat. Es ist dabei hervorzuheben, daß es keineswegs immer, wie vordem vielfach gemutmaßt wurde, die Kationen sind, die beweglich sind, während die Anionen an feste Lagen gebunden erscheinen, sondern daß es auch feste Elektrolyte gibt, bei denen das Umgekehrte der Fall ist. Die Erscheinung ist nicht ohne Interesse für die Frage des Gitterbaues der Salze. Danach würden in diesen die Ionen der einen Art, und zwar bei den einen die Anionen, bei anderen die Kationen, ein zusammenhängendes Gerüst darstellen, in dessen Zwischenräumen die Ionen der anderen Art eingeordnet sind und sich darin mit dem elektrischen Strom frei bewegen können. Mit dieser Anordnung steht zweifellos auch die Tatsache im Zusammenhange, daß bei der Ionenwanderung in festen Elektrolyten Reibungswiderstände nicht im entferntesten die selbe Rolle spielen wie bei den Lösungen und daß die Ionenbeweglichkeit so außerordentlich hohe Werte erreichen kann.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1920.
