

## Über Elektrizitätsleitung in festen kristallisierten Verbindungen.

Dritte Mitteilung.

### Über das elektrische Leitvermögen des Schwefelsilbers und Kupfersulfürs.

Von C. TUBANDT, SOPHIE EGGERT und GUSTAV SCHIBBE.

In einer im Jahre 1851 unter gleichem Titel veröffentlichten Untersuchung über den Charakter des elektrischen Leitvermögens der festen Schwermetallsulfide stellt HITTORF<sup>1)</sup> fest, daß unter diesen Verbindungen neben metallischen sich auch elektrolytische Leiter finden, daß insbesondere das Schwefelsilber und das Kupfersulfür in kristallisiertem Zustande, ungeachtet ihrer optischen Eigenschaften, die in ihnen zunächst metallische Leiter vermuten lassen, rein elektrolytisches Leitvermögen besitzen. Die den Durchgang des Stromes durch die beiden Verbindungen begleitenden Erscheinungen haben bis in die letzte Zeit immer wieder die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher auf sich gelenkt und viel Mühe ist darauf verwendet worden, ihr in mehrfacher Hinsicht sehr auffallendes Verhalten aufzuklären. Dabei hat gegenüber der HITTORF'schen Auffassung, die den Schwefelmetallen eine Art Übergangstellung zwischen den beiden Klassen von elektrischen Leitern zuweist, immer mehr die Ansicht Raum gewonnen, daß alle dunkelfarbigten Schwermetallsulfide metallisch leiten, daß im besonderen auch die beiden genannten Stoffe davon keine Ausnahme machen. Das für diese Ansicht beigebrachte experimentelle Material erscheint verschiedenen Autoren so wohl begründet, daß sie sie als sicher bewiesene Tatsache ansehen. So trifft man manche dieser Begründungen nun aber beim ersten Blick vielleicht auch erscheinen mögen, so kann doch schließlich keiner hinreichende Beweiskraft zugeschrieben werden. Schon wenn man die sehr erheblichen Schwierigkeiten näher ins Auge faßt, welche bei der Untersuchung fester Elektrolyte die Beschaffung einwand-

---

<sup>1)</sup> HITTORF, Über das elektrische Leitvermögen des Schwefelsilbers und Halbschwefelkupfers, *Pogg. Ann.* 84 (1851), 1.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 117.

freien Versuchsmaterials sowie Natur und Form der elektrolytischen Produkte bereiten, so findet man, daß ihnen von den meisten Beobachtern nicht die erforderliche Beachtung zuteil geworden und daß kaum je der Versuch gemacht worden ist, die in ihrem Gefolge auftretenden, sehr leicht zu irrtümlichen Schlußfolgerungen verleitenden Störungen des Elektrolysenverlaufs wirksam auszuschließen. Es schien uns deshalb bei umfangreichen Untersuchungen an festen Elektrolyten, bei denen wir unausgesetzt ähnlichen Störungen der Elektrolyse, wie sie von HITTORF beim Schwefelsilber und Kupfersulfür aufgewiesen worden sind, begegneten und ein Mittel fanden, sie nachweisbar zu beseitigen, angebracht, auch diese beiden hinsichtlich der Natur ihres Leitvermögens viel untersuchten und viel umstrittenen Verbindungen einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Diese erbrachte, wie sich zeigen wird, den endgültigen Beweis, daß die HITTORFSche Auffassung den Sachverhalt so weit richtig wiedergibt, als Schwefelsilber und Kupfersulfür in ihren bei höherer Temperatur stabilen isometrischen Formen unzweifelhaft rein elektrolytische Leiter sind. Für die bei niedriger Temperatur beständige  $\beta$  Modifikation des Schwefelsilbers dagegen ergab sich, daß sie zwar auch primäre elektrolytische Effekte hervortreten läßt, daß man es aber bei ihr nicht mit einem gewöhnlichen elektrolytischen, sondern mit einem sogenannten „gemischten“ Leiter, dem ersten Leiter dieser Art, dessen Existenz tatsächlich mit aller Sicherheit nachgewiesen werden konnte, zu tun hat.

Gerade das Studium der beiden Sulfide hat gezeigt, wie schwierig es häufig ist, zu einer sicheren Unterscheidung der beiden Arten von elektrischem Leitvermögen zu gelangen, und nirgends hat sich der Mangel einer zuverlässigen quantitativen Untersuchungsmethode fühlbarer bemerklich gemacht als bei ihnen. Die vorliegenden Schwierigkeiten werden vielleicht am besten gekennzeichnet durch einen Überblick der Ergebnisse der zahlreichen Untersuchungen, welche die beiden Verbindungen in dieser Richtung erfahren haben. Da überdies ihr Verhalten bei der Elektrizitätsleitung vielfach als typisch für feste Elektrolyte angesehen werden kann und auf das deutlichste erkennen läßt, wie große Vorsicht bei der Anwendung der verschiedenen Kriterien geboten ist, die uns zur Unterscheidung von Ionen- und Elektronenleitung zur Verfügung stehen, so möge unseren eigenen Untersuchungen hier zunächst eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten früheren Beobachtungen vorausgeschickt werden.

Als erster wurde bereits FARADAY<sup>1)</sup> auf das auffallende Verhalten des Schwefelsilbers aufmerksam, indem er beobachtete, daß die bei niederer Temperatur nur mäßig leitende Verbindung beim Erwärmen ein sehr hohes, dem der Metalle vergleichbares Leitvermögen erlangt, daß dieses beim Abkühlen aber wieder zu dem ursprünglichen niederen Werte zurückkehrt. In einzelnen Fällen konnte anodische Schwefelabscheidung, also Elektrolyse wahrgenommen werden, bei anderer Versuchsanordnung blieb sie jedoch scheinbar vollständig aus. Es schien daher in dem Schwefelsilber ein Stoff vorzuliegen, der je nach den Verhältnissen zu der einen oder der anderen Art von Elektrizitätsleitung befähigt ist.

Demgegenüber stellte HIRTORF<sup>2)</sup> fest, daß künstlich dargestelltes, aus dem Schmelzfluß erstarrtes reines Schwefelsilber bei gewöhnlicher Temperatur durch den Strom zersetzt wird, daß dieser jedoch infolge der isolierenden Wirkung von abgeschiedenem Schwefel sehr bald unterbrochen wird. Beim Erwärmen des Schwefelsilbers traten die schon von FARADAY beobachteten Erscheinungen auf, denen HIRTORF noch die Beobachtung hinzufügte, daß das mit steigender Temperatur zunächst stetig zunehmende Leitvermögen zwischen 170 und 180° plötzlich eine starke, sprunghafte Erhöhung erfährt, die durch einen auch auf der Abkühlungskurve sich kennzeichnenden Modifikationswechsel bedingt ist. Auch bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes war elektrolytische Zersetzung bemerkbar; es wurden aber in jedem Falle immer nur Spuren von Silber in Form eines weißen Fleckens an der Kathode abgeschieden, während Schwefel an der Anode weder direkt sichtbar wurde, noch mit Silber merklich in Reaktion trat, sondern seine Entstehung lediglich dadurch zu erkennen gab, daß bei Verwendung einer Zinkanode nach kurzem Stromdurchgange völlige Isolation eintrat. Wurde das Schwefelsilber an der Anodenseite mit Kupfersulfür, das leichter als Metalle Schwefel zu binden vermag, kombiniert, so waren Gegenkräfte der Polarisierung, wenn auch nicht genauerer Messung zugänglich, so doch deutlich nachweisbar. Stets blieb aber die Menge der abgeschiedenen Elektrodenprodukte weit hinter dem Stromäquivalent zurück, der Elektrizitätstransport erfolgte in der Hauptsache immer metallisch. Beim Abkühlen nahm das in der Wärme erreichte hohe Leitvermögen allmählich wieder ab, nur wenn während des Erhaltens der Strom dauernd geschlossen gehalten wurde, blieb es in

<sup>1)</sup> *Pogg. Ann.* **31** (1834), 241.

<sup>2)</sup> *Pogg. Ann.* **84** (1851), 20.

der Kombination mit Kupfersulfür auch bei niederer Temperatur auf der in der Wärme erreichten Höhe. Das hohe metallische Leitvermögen ließ sich schließlich auch bei niederer Temperatur, ohne vorhergehende Erwärmung, durch lang anhaltenden Stromfluß erzeugen. Aus der Gesamtheit dieser Erscheinungen zog HITTORF den Schluß, daß das Schwefelsilber in seinen beiden Modifikationen den Strom rein elektrolytisch leitet, daß bei der Elektrolyse jedoch sehr rasch eine von feinen Silberfäden gebildete Metallbrücke zwischen den Elektroden entsteht, auf welche alle die Erscheinungen zurückzuführen sind, die der Elektrolytnatur der Verbindung zu widersprechen scheinen.

Ganz ähnlich liegen nach HITTORF die Verhältnisse beim Kupfersulfür. Die Untersuchung dieser Verbindung wird in ganz besonderem Maße durch die Schwierigkeit ihrer Reindarstellung erschwert. Auch mit großer Sorgfalt hergestellte Präparate enthalten gewöhnlich nachweisbare Mengen von Kupfersulfid, unter Umständen auch — infolge thermischer Zersetzung nach  $\text{Cu}_2\text{S} = \text{CuS} + \text{Cu}$  — von metallischem Kupfer beigemischt, die ihr Leitvermögen wesentlich modifizieren. Kupfersulfid ist auch bei niederer Temperatur ein guter metallischer Leiter. Seine Gegenwart, auch schon in kleinen Mengen, erteilt dem Kupfersulfür, das bei niederer Temperatur den Strom nur wenig leitet, ein erheblich höheres Leitvermögen. Auch die ziemlich beträchtliche Leitfähigkeit des natürlichen Kupferglanzes ist einem Gehalt desselben an Kupfersulfid zuzuschreiben. Ein Gehalt an metallischem Kupfer setzt umgekehrt das Leitvermögen des Kupfersulfürs herab. Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit der reinen Verbindung sehr rasch zu, oberhalb  $103^\circ$ , wo Umwandlung erfolgt, erreicht sie ganz auffallend hohe Werte. Auch das Leitvermögen des Kupfersulfürs in reinem Zustande ist elektrolytischer Natur. Das Kupfer erscheint bei der Elektrolyse an der Kathode in Form haarförmiger Büschel und im Innern des Leiters in Form von feinen Blättchen. Schwefel tritt an der Anode nicht frei auf, sondern verbindet sich sofort mit dem Sulfür zu Sulfid, das sich in ersterem verbreitet und der ganzen Masse ein rasch zunehmendes metallisches Leitvermögen erteilt. Auch in dem Auftreten deutlich nachweisbarer, etwa 0,1 Volt betragender Polarisationskräfte kommt der Elektrolytcharakter des reinen Kupfersulfürs zum Ausdruck. Nach längerem Stromdurchgange hört aber beides, Zersetzung und Polarisation, vollständig auf, der Stromtransport wird dann ausschließlich durch das bei der Elektrolyse

entstandene, die ganze Masse durchdringende, metallisch leitende Kupfersulfid besorgt. Bei von vornherein gut leitenden, weil sulfidhaltigen Präparaten ist infolgedessen überhaupt keine Zersetzung oder Polarisierung zu beobachten.

Die Ansicht HITTORFS über das Verhalten der beiden Schwefelmetalle als Elektrizitätsleiter hat in der Folge eine Reihe weiterer Stützen erhalten. So erwies es sich nach Versuchen von BIDWELL<sup>1)</sup>, EHRHARDT<sup>2)</sup> und VON HASSLINGER<sup>3)</sup> als möglich, mit Hilfe von Schwefelsilber bzw. Kupfersulfür als Elektrolyten feste Ketten mit gut meßbarer elektromotorischer Kraft aufzubauen. Weiter ist hier eine Beobachtung von CHAPERON<sup>4)</sup> zu erwähnen, wonach Silberglanz, der an einer Seite mit kaltem, an der anderen Seite mit heißem Silber in Berührung gebracht wird, nach kurzer Zeit an einzelnen Stellen des kalten Kontaktes eine Anhäufung von Silber erkennen läßt, die auf die Entstehung eines Stromes hindeutet, der vom Sulfid zum kalten Silber, also umgekehrt wie der Thermostrom fließt. Ausführlichere Untersuchungen des festen Kupfersulfürs, die eine Bestätigung der HITTORFSchen Angaben erbringen, wurden von BODLÄNDER und IDASZEWSKY<sup>5)</sup> ausgeführt. Sie fanden, daß bei 113° an der Kathode Kupfer in Haarform ausgeschieden wird und daß zwischen Platinelektroden Polarisierungsspannungen bis zu 1,63 Volt meßbar waren. Noch bei einer Temperatur bis zu 1000°, bei welcher Kupfersulfür bereits weitgehende thermische Zersetzung erleidet, war deutlich Elektrolyse zu beobachten, bei Zimmertemperatur dagegen wurde weder Zerlegung noch Polarisierung bemerkbar. Nicht als streng unterscheidendes Kennzeichen, wohl aber als Hinweis auf das Vorliegen elektrolytischer Leitung darf schließlich auch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit gewertet werden; er ist bei beiden Verbindungen in einem weiten Temperaturintervall — nach BODLÄNDER und IDASZEWSKY beim Kupfersulfür, wenn es nicht allzu große Mengen von Sulfid enthält, bis hinauf zu 1000°, für das Schwefelsilber nach TUBANDT und LORENZ<sup>6)</sup> bis hinauf zum Schmelzpunkt, nach VON HASSLINGER bis hinab zu  $-130^{\circ}$  — positiv.

Diesen Angaben, die den Elektrolytcharakter der beiden Ver-

---

<sup>1)</sup> *Phil. Mag.* (5) **20** (1885), 322; *Beibl.* **9** (1885), 793.

<sup>2)</sup> *Jahrb. Berg- u. Hüttenkunde im Königreich Sachsen* (1885), 175.

<sup>3)</sup> *Sitzungsber. Wiener Akad., Abt. IIa*, **115** (1906), 1541.

<sup>4)</sup> *C. R.* **102** (1886), 860.

<sup>5)</sup> *Z. Elektrochem.* **11** (1905), 167.

<sup>6)</sup> *Z. phys. Chem.* **87** (1914), 535.

bindungen einigermaßen sicherzustellen scheinen, steht nun aber auf der anderen Seite eine ganz erhebliche Zahl diesem widerstreitender Beobachtungen anderer Forscher gegenüber; es fehlt dabei auch nicht an Versuchen, die von den vorgenannten Autoren festgestellten elektrolytischen Erscheinungen auf sekundäre Ursachen zurückzuführen und dadurch mit der Vorstellung in Einklang zu bringen, daß Schwefelsilber und Kupfersulfür in reinem Zustande rein metallische Leiter seien.

STREINTZ<sup>1)</sup>, der nach HITTORF als erster wieder die Schwermetallsulfide einer eingehenderen Durchprüfung unterzog, mit dem besonderen Ziele, Übergänge zwischen Ionen- und Elektronenleitung, die bei ihnen vermutet werden konnten, experimentell sicherzustellen, vermochte weder beim Schwefelsilber noch beim Kupfersulfür irgendwelche elektrolytische Erscheinungen nachzuweisen. Er fand wohl, daß im Silberglanz Kräfte auftreten, die Ähnlichkeit mit der galvanischen Polarisierung besitzen; da ihre Wirksamkeit aber an das Fließen des Stromes gebunden erschien, bei Stromunterbrechung dagegen nichts von einer Polarisierung bemerkbar wurde, verwirft er jeden Gedanken an elektrolytische Leitung. Die von HITTORF konstatierte Silberabscheidung an der Kathode ist nach ihm einer rein chemischen Umsetzung zwischen Sulfid und Elektrodenmetall zuzuschreiben. Zu gleichem Resultate waren schon vorher, da sie bei beiden Verbindungen keine Spur von Polarisierung hatten wahrnehmen können, BRAUN<sup>2)</sup>, DU MONCEL<sup>3)</sup> und GUINCHANT<sup>4)</sup> gelangt; auch MÖNCH<sup>5)</sup> stellte an einem Kupferglanzkristall metallische Leitung fest, zu der sich nach dem Pulvern und Pressen desselben Materials noch Unipolaritätserscheinungen gesellten.

Es ist eine Überschätzung des Wertes der Polarisierung als unbedingt zuverlässigen Kennzeichens elektrolytischer Leitung, wenn hier aus ihrer Nichtnachweisbarkeit mit Bestimmtheit auf das Vorliegen metallischer Leitung geschlossen wird. Erfahrungsgemäß ist auch bei festen Stoffen, an deren Elektrolytnatur nicht gezweifelt werden kann, eine einigermaßen erhebliche, konstante Polarisierung nicht immer ohne weiteres anzutreffen; mancherlei Ursachen wie

<sup>1)</sup> *Ann. d. Phys.* 9 (1902), 854; *Phys. Z.* 4 (1902), 106; 13 (1912), 163 u. 673; *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron.* 10 (1913), 221.

<sup>2)</sup> *Wied. Ann.* 1 (1877) 95; 4 (1878), 476; 19 (1883), 340.

<sup>3)</sup> *Ann. chim. phys.* 10 (1877), 194 u. 459.

<sup>4)</sup> *C. R.* 134 (1902), 1224.

<sup>5)</sup> *Neues Jahrb. f. Min., Beil.* 20 (1905), 365.

Reststrom, Metallbrückenbildung, isolierende Wirkung der Anodenprodukte, Verunreinigung des untersuchten Materials durch metallisch leitende Substanzen können unter Umständen ihr Wirksamwerden auch vollständig verhindern. Wenn, wie ein so ausgezeichnete Beobachter wie HITTORF es zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht hat, wie die Beobachtungen von HASSLINGERS es weiter bestätigten, und wie auch verschiedene Feststellungen von STREINTZ selbst es eigentlich sehr nahe legen, bei der Elektrolyse mit großer Geschwindigkeit durch den festen Elektrolyten hindurchwachsende Metallfäden einen metallischen Kurzschluß zwischen den beiden Elektroden entstehen lassen und hierzu schon ganz minimale Strommengen ausreichen, so wird Polarisation trotz anfangs tatsächlich stattgehabter elektrolytischer Zersetzung überhaupt nicht eintreten, oder es werden, wenn die Metallbrücke wieder zerstört wird, infolge der sehr kleinen Menge der entstandenen Elektrodenprodukte, höchstens ganz kleine, weit hinter den der Bildungsenergie der festen Verbindung zurückbleibende Spannungswerte zu beobachten sein. Hinzu kommt, daß nicht leicht auszuschließende Beimengungen, beim Kupfersulfür z. B. solche von metallisch leitendem Kupfersulfid, den Charakter des Leitvermögens der verwendeten Präparate von Grund aus ändern können; schon aus diesem Grunde allein vermögen Messungen an natürlichem, stets sulfidhaltigem Kupferglanz, der von den meisten Beobachtern verwendet wurde, über das Leitvermögen von reinem Kupfersulfür überhaupt nichts auszusagen.

Sehr beachtlich erscheinende Einwände gegen die Auffassung der beiden Sulfide als Elektrolyte wurden weiter von WEIGEL<sup>1)</sup> erhoben. Ausgehend von der Tatsache, daß Schwefelsilber und Kupfersulfür Unipolaritätserscheinungen erkennen lassen, vertritt er die Ansicht, daß die bei ihnen zu beobachtenden elektrolytischen Vorgänge wie bei allen anderen unipolaren Leitern auf die Gegenwart von adsorbiertem Wasser zurückzuführen, die reinen, wasserfreien Stoffe selbst aber metallische Leiter seien. Ausgezeichnet durch eine poröse Struktur, besitzen nach WEIGEL die beiden Schwefelmetalle die Fähigkeit, Feuchtigkeit leicht aufzunehmen und auch bei erhöhter Temperatur hatnäckig festzuhalten. Die unipolare Leitung soll im Schwefelsilber dann dadurch zustandekommen, daß die in den Hohlräumen der festen Substanz vorhandene, an dieser gesättigte wäßrige Lösung

---

<sup>1)</sup> *Neues Jahrb. f. Min., Beil.* 21 (1905), 325.

elektrolytisch leitet, das feste Sulfid selbst dagegen nur die Rolle eines metallischen Zwischenleiters oder Nebenschlusses spielt, daß infolgedessen zwischen Sulfid und Kathode an den Sulfid wie auch im Innern desselben Sauerstoff aus der Lösung gebildet wird, der seinerseits das Sulfid zu schwerlöslichem, im festen Zustande schlecht leitendem Silbersulfat oxydiert, dessen allmähliche Anhäufung bei längerem Stromdurchgange dann das weitere anomale Verhalten des Schwefelsilbers, namentlich auch die an den Elektroden auftretenden, sehr hohen Übergangswiderstände bedingt. In ähnlicher Weise könnte man sich auch die am Kupferglanz zu beobachtenden elektrolytischen und unipolaren Erscheinungen erklären. Um aus diesen Vorstellungen, wie WEIGEL und noch bestimmter KÖNIGSBERGER<sup>1)</sup> es tun, einen Beweis dafür abzuleiten, daß die reinen wasserfreien Stoffe zum mindesten bei niedriger Temperatur metallische Leiter sind, und zugleich seiner Theorie der unipolaren Leitung eine weitere unentbehrliche Stütze zu verleihen, wäre unumgänglich nötig gewesen, auch den Gegenbeweis zu erbringen, daß bei völlig trockenen Präparaten tatsächlich unipolare Leitung und jede Art von Elektrolyse gänzlich ausgeschlossen sind. Diesen Beweis ist WEIGEL aber schuldig geblieben. Tatsächlich sind die von ihm für wasserhaltiges Material beschriebenen Erscheinungen wesentlich verschieden von den von HITTORF an den wasserfreien Stoffen beobachteten, die er im Sinne seiner Theorie umzudeuten sucht.

In letzter Zeit ist auch STREINTZ<sup>2)</sup> mit Einwänden gegen eine elektrochemische Theorie der unipolaren Leitung im Sinne WEIGELS hervorgetreten; er hat versucht, ihr eine Theorie entgegenzustellen, welche als Ursache der Unipolaritätserscheinungen Gasschichten annimmt, die zwischen Elektrode und Kristall auftreten. Bei Prüfung dieser Vorstellung am Schwefelsilber glaubt er dieselbe bei Einhaltung bestimmter Bedingungen auch bestätigt zu finden, begegnet aber doch verschiedenen Unregelmäßigkeiten, unter denen namentlich ein häufig auftretender plötzlicher Zusammenbruch der unipolaren Leitung als besonderes Merkmal des Silberglanzes hervortritt. Ohne daß an dieser Stelle in eine Kritik seiner Gasschichtentheorie eingetreten werden soll, muß es doch als auffallend bezeichnet werden, daß weder dieser Umstand noch eine Reihe anderer in gleicher Richtung weisender Erscheinungen STREINTZ Anlaß gegeben zu haben

<sup>1)</sup> *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron.* 4 (1907), 190.

<sup>2)</sup> F. STREINTZ u. A. WESELY, *Physikal. Zeitschr.* 21 (1920), 42 u. 316; F. STREINTZ, *Physikal. Zeitschr.* 21 (1920), 367.



scheinen, zu ihrer Erklärung den Gedanken an elektrolytische Leitung und eine in ihrem Gefolge auftretende Metallbrückenbildung irgendwie in Erwägung zu ziehen, obwohl wie manche seiner älteren Beobachtungen auch diese neueren geradezu dazu herauszufordern scheinen.

Zu wesentlich anderen Vorstellungen über den Leitungscharakter des Schwefelsilbers als die letztgenannten Autoren ist BÄDEKER<sup>1)</sup> gekommen. Seine Untersuchungsergebnisse scheinen geeignet, der bereits von FARADAY ausgesprochenen Ansicht, daß das Schwefelsilber je nach den Versuchsbedingungen sich der einen oder der anderen Klasse von Leitern anschließen kann, eine wesentliche Stütze sowie schärfere Präzisierung zu geben. BÄDEKER fand, daß dünne, durch Beräuchern von Silberspiegeln mit Schwefeldampf hergestellte, kohärente Schwefelsilberschichten nach dem Stromdurchgange bei Zimmertemperatur unter dem Mikroskope deutlich die Abscheidung elektrolytischer Zersetzungsprodukte sowie das Auftreten von Polarisierung erkennen lassen, daß dies bei höherer Temperatur dagegen nicht mehr der Fall ist. Er schließt daraus, daß die unterhalb des Umwandlungspunktes beständige Form des Schwefelsilbers elektrolytisches Leitvermögen besitzt, daß jedoch mit der Umwandlung, die schon in der Höhe des Leitvermögens durch einen scharfen Sprung nach oben gekennzeichnet wird, ein plötzlicher Übergang von elektrolytischer zu metallischer Leitung stattfindet. Zur weiteren Begründung dieser Auffassung wird noch die folgende Beobachtung angeführt. Als die eine Hälfte der Schwefelsilberschicht durch Erhitzen in die bei höherer Temperatur beständige Modifikation übergeführt wurde, verhielt sich dieser heiße Schichtteil wie eine Metallelektrode, indem beim Stromdurchgange an der Grenze beider Modifikationen, wenn der positive Strom von der heißen zu der kalten Schicht floß, die Bildung eines immer dünner werdenden Bandes mit darin verteilten Körnchen, die von BÄDEKER als Schwefel angesehen werden, wahrzunehmen war. Die erwartete Abscheidung von metallischem Silber bei umgekehrter Stromrichtung entzog sich dagegen auffallenderweise der Beobachtung.

Schließlich sind hier noch eine Reihe Beobachtungen und aus diesen gezogene Schlußfolgerungen von HASSLINGERS<sup>2)</sup> zu erwähnen, die sich weitgehend den Resultaten HITTORFS anschließen, teilweise jedoch, indem die Versuche zu weit niedrigeren Temperaturen fort-

<sup>1)</sup> *Ann. d. Phys.* **22** (1907), 749.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. Wiener Akad., Abt. IIa, **115** (1906), 1541.

gesetzt wurden, darüber hinausführen. Starke sprunghafte Widerstandsvergrößerung und bei Anlegung hoher Spannungen an der Anode auftretende Feuererscheinungen, welche die Abscheidung von Schwefel anzeigen, bei fortgesetztem Stromdurchgange an deren Stelle tretende erhebliche Widerstandsverminderung bis auf einen schließlich konstant bleibenden niederen Wert, in welcher sich die Bildung einer Metallbrücke kundgibt, sowie das Auftreten nicht unbeträchtlicher elektromotorischer Kräfte in der Kombination Silber, Schwefelsilber, Platin — bei  $20^{\circ}$  betrug deren Wert etwa 0,14 Volt — bestätigten die Auffassung jenes Forschers, daß sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur reines Schwefelsilber elektrolytisch leitet. Mit den nötigen Sicherungen gegen das Auftreten thermoelektrischer Kräfte ausgeführte Messungen der elektromotorischen Kraft bei verschiedenen Temperaturen ergaben aber weiter, daß diese mit fallender Temperatur abnahm, bei  $-70^{\circ}$  den Nullwert erreichte und denselben bis  $-130^{\circ}$ , der niedrigsten Temperatur, bei welcher Messungen vorgenommen wurden, beibehielt. Wie die elektromotorische Kraft, verschwinden bei jenen tiefen Temperaturen auch alle anderen elektrolytischen Erscheinungen. VON HASSLINGER zieht daraus den Schluß, daß Schwefelsilber bei sehr tiefen Temperaturen rein metallisches Leitvermögen besitzt, mit steigender Temperatur sich aber in einen Elektrolyten umwandelt. Aus der weiter festgestellten Tatsache, daß der Widerstand zwischen  $0^{\circ}$ , wo das Schwefelsilber noch als Elektrolyt angesehen wird, und  $-130^{\circ}$  nirgends eine sprunghafte Änderung zeigte, wird schließlich gefolgert, daß in diesem Temperaturgebiete der Übergang von metallischer und elektrolytischer Leitung ineinander ganz kontinuierlich erfolgt, eine Zeitlang also beide Leitungsarten nebeneinander existieren müssen, ohne daß sich jedoch sagen ließe, von welcher Temperatur an das Leitvermögen rein elektrolytisch bzw. rein metallisch wird. Durch analoge Erscheinungen, die er beim Schwefelkupfer beobachtete, wird VON HASSLINGER weiter zu dem Schluß geführt, daß auch diese Substanz bei niedrigeren Temperaturen einen metallischen Leiter darstellt, bei höheren Temperaturen, und zwar von etwa  $500^{\circ}$  an sich aber gleichfalls kontinuierlich in einen Elektrolyten umwandelt. Zu diesen letzten Feststellungen bezüglich des Schwefelkupfers möge hier sogleich bemerkt werden, daß sie kaum viel zu bedeuten haben, da sie an einem völlig undefinierten Gemisch von Kupfersulfür und Kupfersulfid gemacht wurden.

Ein Blick auf diese Zusammenstellung des vorhandenen Versuchsmaterials und der von den verschiedenen Beobachtern vorgenommenen Deutung desselben zeigt sofort, daß man hier den schroffsten Widersprüchen gegenüber steht. Rein elektrolytische Leitung in beiden Modifikationen des Schwefelsilbers (HITTORF) und umgekehrt rein metallisches Leitvermögen beider Formen (STREINTZ), Überspringen am Umwandlungspunkt von elektrolytischer Leitung bei niedriger Temperatur zu metallischer bei höherer Temperatur (BÄDEKER) und wieder umgekehrt Übergang von metallischer Leitung bei tiefer Temperatur zu elektrolytischer bei höherer Temperatur unter Durchlaufen eines Zwischengebietes mit gemischter Leitung (VON HASSLINGER) — es gibt fast keine überhaupt denkbare Möglichkeit, die von den verschiedenen Autoren nicht als den Tatsachen entsprechend angesehen worden wäre. Und ganz ähnlich beim Kupfersulfür. Wenn KÖNIGSBERGER<sup>1)</sup> all diesen widersprechenden Angaben gegenüber in seinen zusammenfassenden Arbeiten über Elektrizitätsleitung in festen Körpern wie für andere Schwermetallsulfide so auch für das Schwefelsilber und das Kupfersulfür das Vorliegen metallischer Leitung als mit Sicherheit nachgewiesen betrachtet, so schreibt er den für diese Auffassung sprechenden Feststellungen gegenüber denen, die ihr entgegenstehen, mehr Beweiskraft zu, als ihnen tatsächlich zukommt.

Will man aus diesem Widerstreit heraus zu einer sicher begründeten Entscheidung kommen, so bleibt als einziger Weg dorthin nur übrig, alle Störungen und Nebenerscheinungen, die im Falle des Vorliegens elektrolytischer Leitung den Massentransport und die Abscheidung der Elektrodenprodukte beeinträchtigen könnten, insbesondere jede Möglichkeit einer Brückenbildung durch das kathodisch sich abscheidende Metall in sicher kontrollierbarer Weise auszuschließen und zu prüfen, wie weit bei Erfüllung dieser Bedingung die notwendige Voraussetzung elektrolytischer Leitung, die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes, erfüllt ist. Es wäre dies im besonderen auch die einzige Möglichkeit, beim Auftreten gemischter Ionen- und Elektronenleitung, auf welche bei den beiden Verbindungen manche der beobachteten Erscheinungen hindeuten scheint, diese sowohl als auch die eventuell vorhandenen Übergänge zu rein metallischen oder rein elektrolytischen Leitern sicher nachzuweisen.

---

<sup>1)</sup> *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron.* 4 (1907), 158; *Z. Elektrochem.* 15 (1909), 97; *Ann. d. Phys.* 32 (1910), 179.

Der sich hierzu als nächstliegend darbietende, zuerst von WARBURG und TEGETMEIER<sup>1)</sup> bei der Elektrolyse des Glases und des Quarzes eingeschlagene Weg, an Stelle von festen Elektroden solche aus Quecksilber oder Amalgam oder bei höherer Temperatur, wie HABER, RIEFF und VOGT<sup>2)</sup> bei der Elektrolyse des Porzellans es taten, solche von geschmolzenem Metall anzuwenden, erscheint, auf unsere Sulfide angewandt, von vornherein wenig aussichtsvoll. Schwefelsilber und Schwefelkupfer treten, besonders bei höherer Temperatur, mit den meisten Metallen schon rein chemisch in Reaktion. So fand z. B. STREINTZ, daß Schwefelsilber sich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mit Quecksilber, ja sogar mit Gold umsetzt, und nach KÖNIGSBERGER wird bei höherer Temperatur auch Platin von den Sulfiden angegriffen. Aber auch abgesehen von diesen chemischen Einwirkungen, abgesehen auch von den bei der analytischen Behandlung der Aufgabe sich erhebenden Schwierigkeiten, bietet die Anwendung flüssiger Metallelektroden keine sichere Gewähr gegen Metallbrückenbildung: bei Versuchen an festem Beichlorid bei Temperaturen oberhalb des Bleischmelzpunktes konnten wir metallischen Kurzschluß durch das abgeschiedene flüssige Blei noch viel früher konstatieren, als wenn das Metall bei niedriger Temperatur in fester Form zur Abscheidung gelangte. Auch der Mißerfolg der STREINTZschen Versuche mit Silbersulfid bei Verwendung von Amalgamelektroden dürfte hierin seine Ursache haben.

Es ist nun aber schon vor einiger Zeit von uns eine Arbeitsmethode beschrieben worden<sup>3)</sup>, die es ermöglicht, die Elektrolyse fester Stoffe völlig störungsfrei durchzuführen und die strenge Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes auch bei Verbindungen nachzuweisen, bei denen die Lösung dieser Aufgabe mit fast unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft zu sein schien. Man verfährt dabei so, daß man unter Verwendung von mit aller möglichen Vorsicht dargestellten und auf seine vollständige analytische Reinheit sorgfältig geprüften Versuchsmaterial den zu untersuchenden Stoff an der Kathodenseite mit einer Schicht von regulärem, rein elektrolytisch leitendem Jodsilber kombiniert, während als Anode ein Metall verwendet wird, das bei der Elektrolyse leicht mit den Anionen zu einer bei der Versuchstemperatur völlig beständigen, elektrolytisch leitenden, festen Verbindung zusammentritt. Während durch letztere Maß-

<sup>1)</sup> *Wied. Ann.* **21** (1884), 622; **32** (1887), 447; **35** (1888), 455; **41** (1890), 18.

<sup>2)</sup> *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 154; *Ann. d. Phys.* **26** (1908), 946.

<sup>3)</sup> TUBANDT u. EGGERT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1920), 196.

nahme die Entstehung störender, Konvektion oder Isolation bewirkender Anodenprodukte verhindert wird, besteht die Wirksamkeit des Jodsilbers darin, daß aus ihm in weit vollkommeneren Maße als aus anderen festen Elektrolyten das Metall in ziemlich kohärenter, analytisch leicht zu behandelnder Form abgeschieden wird und auch bei Durchgang größerer Strommengen nur wenig in die Salzmasse hineinwächst. Da mithin die Metallabscheidung bei der Elektrolyse in jedem Falle auf das Jodsilber beschränkt bleibt, wird in dem damit kombinierten festen Elektrolyten jede Möglichkeit zur Bildung einer Metallbrücke ausgeschlossen. Dabei ist selbstverständlich dafür Sorge zu tragen, daß an der Grenze der beiden festen Elektrolyte ein störungsfreier Durchtritt der den Stromtransport besorgenden Ionen stattfinden kann. Das ist nicht immer ohne weiteres der Fall. Bei der Elektrolyse eines festen Kupfersalzes z. B. entsteht an der Berührungsstelle mit Jodsilber ein metallischer Leiter, Kupferjodür, der natürlich sofort die Kombination mit Jodsilber für den damit verfolgten Zweck unbrauchbar machen würde, indem er, als Mittelleiter wirkend, an Stelle der Kathode zum Ausgangspunkt der Metallfadenbildung durch den zu untersuchenden Stoff werden würde. Dieser Komplikation läßt sich unschwer dadurch begegnen, daß man zwischen die beiden Stoffe noch einen dritten geeigneten Elektrolyten einschiebt, welcher die Bildung einer metallisch leitenden Zwischenschicht ausschließt.

Die Bestimmung des Leitfähigkeitscharakters eines gegebenen festen Stoffes mit Hilfe dieser Versuchsanordnung kann in verschiedener Weise geschehen; sie gestattet sowohl die Elektrodeneffekte als auch die mit dem Strome sich bewegenden Stoffmengen quantitativ zu messen. Indem das Jodsilber in exakt kontrollierbarer Weise — die Menge des aus dem Jodsilber durch den Strom kathodisch abgeschiedenen Silbers läßt sich durch direkte Wägung wie auch durch titrimetrische Bestimmung genau ermitteln — einen völlig ungestörten Verlauf der Elektrolyse sichert, ist es bei passender Wahl des Anodenmaterials möglich, durch Bestimmung des Stoffumsatzes an der Anode den elektrolytischen Charakter des Leitvermögens eines gegebenen festen Stoffes mit Sicherheit zu erkennen. Wie die früher mitgeteilten Beispiele zeigen, gelingt es auf diesem Wege, die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes bei der Elektrolyse fester Stoffe mit überraschend großer Genauigkeit nachzuweisen. Hat man es dagegen mit einem metallischen Leiter zu tun, so kann natürlich auch kein Angriff des Anodenmaterials stattfinden, der

Leiter wird vielmehr selbst zur Anode und läßt an seiner dem Jodsilber zugewandten Seite die dem durchfließenden Strom äquivalente Menge Jod zur Umsetzung gelangen. In Fällen, wo hinsichtlich des Anodenvorganges Schwierigkeiten auftreten können, sei es, daß die freiwerdenden Anionen nicht vollständig durch das Anodenmaterial gebunden werden oder eine zersetzliche oder leicht schmelzbare oder eine metallisch leitende Verbindung entsteht, sei es, daß neben der elektrolytischen auch rein chemische Umsetzung stattfindet, kann man den zu untersuchenden Stoff wie an der Kathodenseite auch an der Anode mit regulärem Jodsilber kombinieren: im Falle, daß der zu untersuchende Stoff ein elektrolytischer Leiter ist, findet dann an seiner Kontaktfläche mit dem Anodenjodsilber ein ungehinderter Ionenaustausch statt, während er bei metallischer Leitung dem Jodsilber gegenüber als Kathode wirken, an ihm also eine dem durchgeflossenen Strom äquivalente Menge metallisches Silber abgeschieden werden muß.

Der durch die beschriebene Arbeitsweise gegen jede Art von störenden Nebenwirkungen gesicherte Elektrolysenverlauf ermöglicht es aber weiter auch, wie den Stoffumsatz an den Elektroden so auch den durch den Strom bewirkten Stofftransport in festen Elektrolyten sehr genau zu messen. Wie in der zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> ausgeführt wurde, geschieht dies in der Weise, daß man den Strom zwei mit geschliffenen Flächen aneinandergepreßten Platten oder Zylinder des zu untersuchenden Stoffes passieren läßt und die Gewichtsänderungen ermittelt, welche diese infolge des durch den Strom bewirkten Ionentransportes durch den von der Schnittfläche dargestellten Querschnitt hindurch erfahren. Die Versuche haben ergeben, daß die durch einen solchen Querschnitt hindurchtretende Ionenmenge genau dem FARADAYSchen Gesetz entspricht, wobei von besonderem Interesse ist, daß die Massenverschiebung in festen Elektrolyten immer nur die eine Ionenart, in dem einen Falle die Kationen, im anderen die Anionen trifft. Zur Sicherung des Meßresultates kann man bei diesen Überführungsmessungen statt nur zweier auch drei und mehrere Zylinder des zu untersuchenden Leiters aneinanderreihen; die nach dem Stromdurchgange festgestellte Gewichtskonstanz dieser Mittelzylinder bürgt, wie die Konzentrationskonstanz der neutralen Mittelschicht bei Lösungen, für die Richtigkeit der aus den Gewichtsänderungen der Anoden- und Kathodenschicht zu be-

---

<sup>1)</sup> TUBANDT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **115** (1920), 105.

rechnenden Überführungswerte. Die auf diesem Wege bei festen Elektrolyten erhaltenen Meßresultate weisen denselben hohen Grad von Genauigkeit auf wie die bei Bestimmung des Stoffumsatzes an den Elektroden erzielbaren Werte, so daß auch in Fällen, wo sich dieser letzteren Bestimmung nicht ohne weiteres überwindbare Schwierigkeiten entgegenstellen, das FARADAYSche Gesetz an der Massenverschiebung geprüft und damit der Leitungscharakter eines gegebenen festen Stoffes einwandfrei festgestellt werden kann.

Die Sicherheit, mit welcher die Methode auch da, wo sich besondere Schwierigkeiten einstellen, arbeitet, läßt hoffen, daß durch sie auch der Weg eröffnet sei, Körper mit gemischtem Leitvermögen, falls solche überhaupt existieren, mit Bestimmtheit zu erkennen und jede der beiden nebeneinander auftretenden Leitungsarten nach ihrem Anteil am Gesamtstrom zu messen. Denn wenn sich auch nicht mit Gewißheit voraussagen läßt, wie sich ein Körper, in dem metallische und elektrolytische Leitung koexistieren, dem Gleichstrom gegenüber verhalten wird, so erscheint doch die Erwartung nicht unberechtigt, daß sich in einem gemischten Leiter der elektrolytisch geleitete Stromanteil mit gleicher Sicherheit wie bei den reinen Elektrolyten durch den Stoffumsatz an den Elektroden sowie durch die vom Strom überführte Ionenmenge werde messen lassen. Mit seiner metallischen Komponente dagegen müßte der gemischte Leiter dem Jodsilber gegenüber als Elektrode wirken, an ihm also eine dem metallisch geleiteten Stromanteil entsprechende Menge Jod bzw. metallischen Silbers zur Umsetzung oder Abscheidung gelangen.

Es scheinen somit durch die beschriebene Methode alle Voraussetzungen gegeben, die Frage nach der Natur des Leitvermögens der beiden hier zu behandelnden Verbindungen zu einer endgültigen Entscheidung zu bringen.

### **Schwefelsilber.**

Für die Untersuchung des Schwefelsilbers in der Richtung, die hier verfolgt wird, ist weitestgehende Reinheit des Materials unerläßliche Vorbedingung. Vor allem ist die Gegenwart von freiem Silber, das bei künstlicher Herstellung der Verbindung leicht darin auftreten kann, sorgfältig auszuschließen. Selbst kleinste Metallmengen rufen, ohne übrigens auf die Höhe des Leitvermögens einen erheblichen Einfluß auszuüben, bei der Prüfung des Leitfähigkeitscharakters des Sulfids Erscheinungen hervor, die zu völlig verfehlten Folgerungen

verleiten können.<sup>1)</sup> Diese Tatsache ist schon von HITTORF richtig erkannt worden, wenn auch seine Begründung — „dasselbe schmilzt mit der Schwefelverbindung zusammen und verändert ihr Leitvermögen gänzlich“ — nicht genau zutrifft bzw. schärferer Umschreibung bedarf. Auch die Gegenwart geringer Mengen von freiem Schwefel, der von dem Schwefelsilber hartnäckig festgehalten und völlig erst nach dem Erhitzen bis nahe an den Schmelzpunkt desselben vertrieben wird, macht sich beim Stromdurchgange, besonders bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes des Sulfids störend bemerkbar. Das natürlich vorkommende Schwefelsilber dürfte wohl in keinem Falle den Anforderungen ganz genügen.

Völlig reines Schwefelsilber kann man ohne erhebliche Schwierigkeiten erhalten, indem man das bei der Fällung aus neutraler Silbernitratlösung mit Schwefelwasserstoff entstehende, unter Vermeidung der Berührung mit Papierfiltern gewaschene, vorsichtig getrocknete und dann fein zerriebene Produkt mit etwas auf vollkommene Reinheit geprüfem Schwefel<sup>2)</sup> vermischt, bis zur beginnenden Schmelzung erhitzt und nach völliger Austreibung des überschüssigen Schwefels im durch Phosphorpentoxyd scharf getrockneten Schwefelwasserstoffstrom erkalten läßt. Man erhält so die reine Verbindung in Form einer grobkristallinen, grauschwarzen, metallglänzenden Masse, die sich nach dem Erkalten, — in der Hitze ist die Substanz stark plastisch — ziemlich leicht zu einem groben, aus einzelnen, oft schön ausgebildeten Kriställchen bestehenden, glänzenden Pulver zerstoßen läßt. Ihre Zusammensetzung entsprach nach sorgfältig durchgeführter Analyse genau der Formel  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Das Schwefelsilber ist enantiotrop-dimorph. In der Natur findet es sich teils regulär als Argentit, teils rhombisch als Akanthit. Das gefällte Produkt nimmt beim Erhitzen deutlich kristalline Struktur

---

<sup>1)</sup> Über das Leitvermögen fester Gemische von Schwefelsilber und freiem Silber wird in der folgenden 4. Mitteilung berichtet.

<sup>2)</sup> Da völlig reiner Schwefel nur selten zur Verfügung steht — auch durch wiederholte Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff und mehrmalige Destillation gereinigter Schwefel hinterläßt beim Verdampfen fast immer kleine Mengen eines schwarzen Rückstandes — sieht man besser ganz von einem Schwefelzusatz ab. Aus Silbernitratlösung mit Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelsilber enthält stets von vornherein etwas freien Schwefel, seine Menge ist um so größer, je weniger die verwendete Silbernitratlösung verdünnt wird. Man hat es so in der Hand, dem Fällungsprodukt von vornherein genügend freien Schwefel beizumengen, um die infolge Oxydation und Abröstung eintretenden Schwefelverluste aus dem Produkt selbst heraus zu ersetzen.



an. Den Umwandlungspunkt fanden wir auf der Erstarrungs- bzw. Schmelzkurve bei 178—179°, auf der Leitfähigkeitskurve scharf bei 179°.¹) Bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes erleidet die Verbindung sehr leicht Zersetzung. Bei Zutritt von Luft findet Röstung statt; bei sorgfältigem Abschluß von Luft und Feuchtigkeit ist sie zwar unzersetzt schmelzbar, aber schon wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes wird thermische Dissoziation bemerkbar. Man kann diese, wie schon JÄGER und VAN KLOOSTER beobachteten, leicht daran erkennen, daß bei wiederholtem Erhitzen auf nur wenige Grad über den Schmelzpunkt ein allmähliches Sinken des letzteren sowie Wachsen der Erstarrungszeit bei 806°, der Temperatur der eutektischen Erstarrung der Schwefelsilber-Silbergemische, zu beobachten ist. Mit vielleicht noch größerer Schärfe wie durch die Schmelzpunktserniedrigung lassen sich, wie gezeigt werden wird, an seinem Verhalten beim Stromdurchgange auch ganz kleine Mengen von freiem Metall im Schwefelsilber mit Sicherheit erkennen.

Um jede Möglichkeit einer Bildung von freiem Silber in dem Sulfid sicher auszuschließen, haben wir völliges Schmelzen der Verbindung vermieden und die im folgenden beschriebenen Versuche mit gepreßten Zylindern ausgeführt. Unter starkem Druck wird das in der eben beschriebenen Weise dargestellte Kristallpulver zu einer völlig homogenen, tief schwarzen, stark metallisch glänzenden Masse zusammengekittet; sie ist geschmeidig, mit dem Messer leicht schneidbar, und von einem reinen, aus dem Schmelzfluß erstarrten Produkte kaum zu unterscheiden. Da während der Vorbereitung der Messungen eine längere Berührung des Schwefelsilbers mit der Luft nicht vermieden werden kann, wurde mit Rücksicht auf die Angabe WEIGELS, daß Schwefelsilber infolge einer porösen Struktur aus der Luft leicht, je nach deren Feuchtigkeitsgehalte wechselnde Mengen von Wasser aufnimmt, die allein nachher die scheinbare Elektrolyse verursachen sollen, zunächst geprüft, wieweit dies für unsere gepreßten Produkte zutreffen könnte. Das Resultat war völlig negativ: weder nach 24stündigem Liegen an der Luft, noch nach darauf folgendem mehrstündigen Erhitzen im scharf getrockneten Stickstoffstrom auf 200° war bei den Zylindern die mindeste Gewichtsänderung zu konstatieren. Wenn WEIGEL zu einem anderen Resultat gelangte

¹) HITTORF gibt für den Umwandlungspunkt 170—180° an; FRIEDRICH und LEROUX [*Metall.* 3 (1906), 361] sowie BÄDEKER [*Ann. d. Phys.* 22 (1907), 749] 175°; JÄGER und VAN KLOOSTER [*Z. anorg. Chem.* 78 (1912), 248] fanden in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen 179°.

— er fand in einem aus künstlich hergestelltem  $\text{Ag}_2\text{S}$  gepreßten Zylinder beim Erhitzen auf  $130^\circ$  nicht weniger als  $0,19\%$   $\text{H}_2\text{O}$  —, so hat er mit einem von vornherein ungenügend getrockneten Produkt gearbeitet. Störend wirken kann unter Umständen auch die bekannte Neigung des Schwefelsilbers, sich bei höherer Temperatur — etwa von  $200^\circ$  an — unter Bildung von Haarsilber zu zersetzen. Nach unseren Beobachtungen scheint diese Neigung jedoch um so mehr zurückzutreten, je reiner die Verbindung ist. Es empfiehlt sich jedenfalls, das Versuchsmaterial vor Verwendung auch in dieser Richtung zu prüfen.

Zur Untersuchung ihres Leitvermögens wurden die Sulfidzylinder, die bei 10 mm Durchmesser Längen von 5—10 mm besaßen, mit den polierten Endflächen mittels einer kleinen Schraubenpresse fest zwischen die Elektroden eingespannt. Als Kathode diente ein Platinblech, als Anode ein gewogenes Silberblech von 1,2 mm Kantenlänge und 1 mm Dicke, dem ein darunterliegendes Platinblech den Strom zuführte. Glimmerblättchen besorgten die Isolierung. Die ganze Vorrichtung wurde in ein verschließbares, mit den erforderlichen Durchlässen versehenes Porzellengefäß eingeführt, durch welches zur Vermeidung der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit dauernd ein Strom von trockenem, reinem Stickstoff oder Kohlendioxyd hindurchstrich. Erhitzt wurde im elektrischen Widerstandsofen. Ein Silbercoulometer diente zur genauen Messung der das Schwefelsilber durchfließenden Strommenge, ein über Versuchsapparat und Coulometer geschaltetes Voltmeter zur Beobachtung der Spannungsänderungen.

### 1. Das Verhalten des Schwefelsilbers gegen Gleichstrom ohne Hilfselektrolyten.

Es wurden zunächst Versuche darüber angestellt, wie weit es möglich ist, bei der reinen und völlig trockenen Verbindung, wenn sie allein sich zwischen einer Silberanode und einer Platinkathode befindet, elektrolytische Effekte festzustellen. Bei Anlegung einer Spannung von 24 Volt ging bei gewöhnlicher Temperatur durch einen 2 cm langen Sulfidzylinder anfänglich nur ein Strom von 1 Milliamp. hindurch, schon nach wenigen Sekunden begann die Stromstärke rasch zu steigen und hatte bereits nach 1 Minute 25 Milliamp. erreicht. Rasch einsetzende heftige Schwankungen des Milliampereometers hinderten von da ab die genaue Einstellung einer bestimmten Stromstärke. Es wurde nach Möglichkeit versucht, 25 Milliamp. aufrecht

zu erhalten; die dazu erforderliche Spannung ging immer mehr zurück, um schließlich bei etwa 2 Volt einen konstanten Strom zu liefern. Nach zweistündigem Stromdurchgange war auf der Silberanode ein deutlicher Angriff wahrnehmbar, jedoch ohne irgendwelche Schwärzung der Kontaktstelle. Die Wägung ergab eine Gewichtsabnahme der Silberanode um 0,0023 g; um genau denselben Betrag hatte das Gewicht des Sulfidzylinders, der an der Kathodenseite einen deutlich sichtbaren Silberfleck erkennen ließ, zugenommen. Der Stoffumsatz während des Stromdurchganges ist also nur sehr gering, er entspricht nur etwa 1% der durchgeflossenen Strommenge. Bei geringerer Stromdauer findet man ihn jedoch wesentlich höher; so hatte z. B. ein Strom, der im Coulometer 0,0017 g Ag abgeschieden hatte, eine Gewichtsabnahme der Silberplatte und eine dieser ganz gleiche Gewichtszunahme des Zylinders von 0,0003 g, also einen Stoffumsatz von etwa 18% zur Folge.

Die Beobachtungen weisen in ihrer Gesamtheit mit aller Deutlichkeit darauf hin, daß das reine Schwefelsilber bei gewöhnlicher Temperatur tatsächlich elektrolytisch leitet, daß die elektrolytische Leitung jedoch bald metallischer Leitung Platz macht, weil bei der Elektrolyse mit außerordentlicher Geschwindigkeit zwischen den beiden Elektroden eine Metallbrücke entsteht, die schließlich ganz allein die weitere Stromleitung übernimmt. Der ursprünglich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig leitende Sulfidzylinder vergrößert dabei in dem Maße, als die Silberfäden von der Kathode zur Anode hinwachsen, sehr rasch sein Leitvermögen. Sobald die Metallbrücke sich schließt, erfolgt dann aber ein starker Stromstoß, der die äußerst feinen Silberfäden zum Schmelzen bringt. Die Brücke schließt sich jedoch dann rasch von neuem, um immer wieder zerstört zu werden, ein Spiel, das sich in den beobachteten periodischen Schwankungen von Ampere- und Voltmeter widerspiegelt, bis sie schließlich, bei Anwendung schwacher Ströme erst nach Stunden, genügende Stärke erreicht hat, um dauernd den der angelegten Spannung entsprechenden Strom tragen zu können. Die hier beschriebenen Erscheinungen treten in ganz analoger Weise auch bei anderen festen Elektrolyten mit eingeschmolzenen Elektroden, z. B. bei Brom- und Chlorsilber<sup>1)</sup> auf, bei denen die Metallfäden nach dem Aufschmelzen der Salzmasse dem Auge unmittelbar sichtbar werden.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> TUBANDT u. EGGERT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1920), 212.

<sup>2)</sup> STREINTZ [*Phys. Z.* **21** (1920), 316] schreibt die auch von ihm beobachteten konvulsivischen Zuckungen der Nadel des Voltmeters „Entladungen“ zu, die zwischen den Grenzschichten von Sulfidkristall und Stromzuleitung stattfinden.

Mit einer Abscheidung von freiem Schwefel hat das ruckweise Auf- und Abschnellen der Klemmenspannung nichts zu tun. Eine Schwefelabscheidung, wie sie HIRTORF bei Temperaturen unterhalb  $180^{\circ}$  auch bei Verwendung von Silberanoden annimmt, findet tatsächlich nicht statt, das Silber verhält sich auch bei gewöhnlicher Temperatur dem Schwefelsilber gegenüber, solange die Elektrolyse währt, als reine „Lösungsanode“. Führt man die Versuche dagegen unter Verwendung einer Platinanode durch, so tritt die Schwefelabscheidung in der Weise in die Erscheinung, daß bei Anlegung niedriger Spannung der Strom sehr bald unterbrochen wird. Durch Anlegen einer Spannung von 220 Volt läßt sich jedoch sofort wieder Stromfluß erzwingen, wobei der abgeschiedene Schwefel mit deutlich sichtbarer Flamme verbrennt, wie es auch bereits durch VON HASSLINGER beobachtet wurde.

Bei  $150^{\circ}$  in gleicher Weise durchgeführte Versuche ergaben im wesentlichen dasselbe Bild, nur daß entsprechend dem erheblich besseren Leitvermögen des warmen Schwefelsilbers die zur Durchtreibung eines Stromes gleicher Stärke erforderliche Spannung von Anfang an sehr viel geringer ist und dementsprechend auch die Bildung der Metallbrücke mit weniger auffallenden Erscheinungen verbunden ist als bei niedriger Temperatur. Der Gewichtsverlust der Silberanode und die diesem wieder ganz gleiche Gewichtszunahme des Schwefelsilberzylinders betrug nach zweistündigem Durchgange eines Stromes von 25 Milliamp. wieder nur 0,0022 g.

Führt man den Versuch schließlich bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes aus, so bewirkt der Stromdurchgang zwar nur eine ganz geringfügige Verminderung des von vornherein sehr geringen Leitungswiderstandes, im übrigen bleibt der Stromeffekt aber der nämliche wie bei den bei niedrigerer Temperatur ausgeführten Versuchen. Ein Strom von 25 Milliamp., der einen 1,5 cm langen Sulfidzylinder bei  $200^{\circ}$  etwa 3 Stunden lang durchfloß und in dem Coulometer 0,3210 g Ag abschied, führte eine Gewichtsverminderung der Silberanode um 0,0099 g und eine dementsprechende Gewichtsvermehrung des Sulfidzylinders um 0,0098 g herbei. Von einem Silberfleck an der Kathode wurde in diesem wie übrigens auch in den meisten Versuchen bei niedrigerer Temperatur nichts bemerkbar, die gesamte Silberabscheidung vollzog sich im Innern des festen Elektrolyten.

Man könnte in Anbetracht der bekannten Fähigkeit von geschmolzenem Schwefelsilber, metallisches Silber aufzulösen, daran

denken, daß der Angriff der Silberanode wenigstens bei den Versuchen bei höherer Temperatur auf einer einfachen Lösungserscheinung beruhe. Ganz abgesehen davon, daß der Anodenangriff ja auch bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, bilden jedoch Schwefelsilber und Silber überhaupt keine festen Lösungen miteinander, wie denn auch der direkte Versuch zeigte, daß eine Silberplatte, mit fest angepreßtem Sulfidzylinder mehrere Stunden auf 200—300° erhitzt, ohne Strom nicht den geringsten Angriff erkennen ließ. Ebensowenig kann die Rede davon sein, daß die beobachteten elektrolytischen Erscheinungen auf sekundären, etwa durch die Gegenwart von Feuchtigkeit hervorgerufenen Vorgängen beruhen, sie sind zweifellos primärer Natur.

Die Entstehung einer Metallbrücke bei der Elektrolyse des Schwefelsilbers wird besonders deutlich auch durch den folgenden Versuch veranschaulicht. Zwei gleiche, aus demselben Material hergestellte und in gleicher Weise eingespannte Zylinder wurden nebeneinander auf 200° erhitzt, durch den einen davon 1 Stunde lang ein Strom von 0,02 Amp. geleitet und beide, ohne daß in jenem einen Zylinder der Strom unterbrochen wurde, erkalten gelassen. Dabei zeigte sich, daß der geringe Widerstand des stromdurchflossenen Zylinders auch nach völligem Erkalten sich nur wenig veränderte, während der andere Zylinder, durch den kein Strom geflossen war, wieder zu dem sehr viel höheren Widerstand, den reines Schwefelsilber bei gewöhnlicher Temperatur aufweist, zurückkehrte. Es kann danach kaum mehr ein Zweifel sein, daß es Metallfäden sind, die den geringen Widerstand des stromdurchflossenen Zylinders auch nach dem Erkalten bedingen. In gleicher Richtung weist schließlich auch die Beobachtung, daß zwei mit geschliffenen Endflächen aneinander gepreßte Sulfidzylinder nach dem Stromdurchgange bei niederer wie auch bei höherer Temperatur merklich, eben mittels jener feinen Metallfäden, aneinander haften, was niemals der Fall ist, wenn, wie bei den folgenden Versuchen, die Metallbrückenbildung verhindert wird.

Haben die vorbeschriebenen Untersuchungen der alten HITTORF'schen Vorstellung schon eine starke Stütze gegeben, so wird ihre Richtigkeit zur völligen Gewißheit, wenn man das Schwefelsilber an der Kathode mit regulärem Jodsilber kombiniert. Durch diese Versuchsanordnung wird erreicht, daß jede Bildung von Metallfäden unterbleibt und infolgedessen die Elektrolyse während beliebig langer Dauer des Stromflusses ganz ungestört verläuft und in ihren Wir-

kungen genau verfolgt werden kann. Ja, es ist sogar möglich, die Silberfäden, welche sich in einem „ungeschützten“ Schwefelsilberzylinder gebildet haben, wieder quantitativ aus ihm herauszuelektrolysieren.<sup>1)</sup> Bei Durchführung der Versuche stellte sich nun aber doch heraus, daß die beiden Schwefelsilbermodifikationen ein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigen. Dieses äußert sich sinnfällig besonders darin, daß bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes während der Elektrolyse reichliche Mengen von Schwefel frei werden und in den Dampfraum übertreten, während bei Temperaturen oberhalb 179° keine Spur davon bemerkbar wird. Beide Modifikationen sollen hier deshalb einzeln behandelt werden.

## 2. $\alpha$ -Schwefelsilber, ein rein elektrolytischer Leiter.

Prüfung der Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes. Über die Darstellung des Jodsilbers in der für genaue Untersuchungen notwendigen Reinheit sowie über sein Verhalten gegen Gleichstrom ist schon früher ausführlich berichtet worden.<sup>2)</sup> Zur Prüfung der Frage, wie weit unter Ausschluß von Metallbrückenbildung bei der Elektrolyse des Schwefelsilbers das FARADAYSche Gesetz sich gültig erweist, wurden ein Schwefelsilberzylinder und ein Jodsilberzylinder, beide von 1 cm Durchmesser und etwa 1 cm Länge mittels Schraubenpresse zwischen Platinkathode und Silberanode möglichst fest zusammengepreßt, wobei das Schwefelsilber mit der Anode in Berührung stand. Die beiden Zylinder und die Silberanode waren vorher gewogen. Es ist zweckmäßig mit niederen Stromstärken zu arbeiten, da bei höheren das aus dem Jodsilber sich ausscheidende Metall Neigung zur Dendritenbildung zeigt und damit die Gefahr einer Aufhebung der Schutzwirkung des Jodsilbers nahegerückt wird.

Während des Stromdurchganges erfährt der sehr geringe Widerstand des Systems keine nennenswerte Veränderung, insbesondere wird weder an den Elektroden noch an der Kontaktfläche der beiden Zylinder etwas von irgendwelchen Übergangswiderständen bemerkbar. Nach der Elektrolyse fallen die beiden Zylinder, wenn die Präparate rein waren, beim Öffnen der Presse ganz von selbst wieder auseinander, die Kontaktflächen lassen außer einem zuweilen auftretenden dunklen Anflug der Jodsilberfläche keine Veränderung erkennen. Die Silberanode zeigt nach der Loslösung des Sulfidzylinders an der

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die folgende 4. Mitteilung, S. 55.

<sup>2)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1920), 203.

ganzen Kontaktfläche eine vollkommen gleichmäßige Aushöhlung, die sich genau der Zylinderform anpaßt. Die Angriffsfläche ist gewöhnlich silberweiß, zuweilen findet sich darauf ein feiner, dunkler Staub, der sich leicht wegwischen läßt. Ein wenig dieses dunklen Staubes haftet stets auch an der losgelösten Zylinderfläche, läßt sich aber auch von dort leicht fortwischen, und nun erscheint auch diese Fläche in ihrem ursprünglichen Metallglanze. Der ganze Zylinder ist also äußerlich völlig unverändert geblieben. Der schwarze Staub erwies sich bei der Prüfung als feinverteiltes metallisches Silber. Von bei der Elektrolyse entstandenem Schwefelsilber bekommt man an der Anode selbst nichts zu sehen. Wir haben hier die Erklärung, weshalb von früheren Autoren niemals ein Angriff der Silberanode beobachtet worden ist und selbst von HIRTORF, dessen Scharfblick sonst nichts entgangen ist, übersehen werden konnte. Sie alle gingen von der Annahme aus, daß ein solcher Angriff sich in einer Schwärzung des Silbers zu erkennen geben müßte, während in Wirklichkeit einfach ein Übertritt von Silber in den Sulfidzylinder stattfindet. Werden, was bei der Arbeitsweise der verschiedenen früheren Beobachter immer der Fall war, infolge rascher Metallbrückenbildung nur Spuren von Silber durch den Strom bewegt, so wird von einem Angriff der Silberanode ohne genaue Wägung dann eben nichts bemerkbar.

Die Wägungen ergaben, wie folgende Versuchstabelle erkennen

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Temperatur . . . . .	180°	180°	200°	200°	200°	200°	300°
Stromstärke in Amp. . . .	0,005	0,005	0,025	0,025	0,025	0,040	0,040
Im Coulometer abgeschiedenes Silber in Gramm . . . .	0,3373	0,3694	0,3228	0,3219	0,2339	0,3667	0,2847
Aus dem Jodsilber abgeschied. Silber } gewogen	0,3373	0,3696	0,3230	0,3218	0,2339	0,3666	0,2848
in Gramm . . . } titriert	0,3375	0,3697	0,3230	0,3219	0,2337	0,3664	0,2849
Gewicht d. } v. d. Elektrolyse	5,2414	5,0071	4,0132	6,7231	4,9023	5,4327	4,9938
Sulfid- } n. d. „	5,2413	5,0072	4,0132	6,7233	4,9025	5,4327	4,9940
zylinders }							
Gewichtsabnahme } unkorrig.	0,3374	0,3696	0,3254	0,3230	0,2353	0,3664	0,2856
der Silberanode } korrig.	—	—	0,3227	0,3219	0,2337	—	0,2848

läßt, daß das Gewicht des Jodidzylinders, an dem das kathodisch abgeschiedene Silber fest anhaftet, genau um das im Coulometer abgeschiedene Silbergewicht zugenommen hat und daß diese Gewichtszunahme sich auch völlig mit der auf titrimetrischem Wege

bestimmten Menge des aus dem Jodsilber abgeschiedenen Silbers übereinstimmt. Um eben denselben Betrag hat sich das Gewicht der Silberanode vermindert.<sup>1)</sup> Das Gewicht des Sulfidzylinders bleibt praktisch stets unverändert; wie er von der Anode also eine dem Stromäquivalent entsprechende Menge Silber aufgenommen hat, so hat er seinerseits die gleiche Menge wieder an das Jodid abgegeben.

Damit ist mit aller wünschenswerten Schärfe die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes und damit auch der reine Elektrolytcharakter des  $\alpha$ -Schwefelsilbers bewiesen.

Ionenüberführung und -wanderungsgeschwindigkeit. Nach Sicherung dieses Resultates wurde zur weiteren Charakterisierung des Leitvermögens des Schwefelsilbers der Versuch unternommen, mit Hilfe der schon S. 14 beschriebenen, bei einer Reihe anderer fester Elektrolyte mit Erfolg angewandten Meßmethode das Überführungsverhältnis der Ionen zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden zwei bzw. drei Schwefelsilberzylinder mit sorgfältig geschliffenen Flächen aneinander gereiht und gemeinsam mit einem Jodsilberzylinder an der Kathode fest zwischen die Elektroden gepreßt. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde auch zwischen das Schwefelsilber und die Silberanode ein Jodidzylinder eingeschaltet. Die notwendige Voraussetzung dieser Überführungsversuche, daß die Sulfidzylinder während der Elektrolyse miteinander keine Verkittung erfahren und sich wieder glatt voneinander trennen lassen, zeigte sich bei reinen Präparaten auf das beste erfüllt. Die einzelnen Berührungsflächen zeigen sich nicht im mindesten verändert. Minderwertige Produkte dagegen verkleben meist sehr fest miteinander. Sämtliche Zylinder wie auch die Silberanode wurden vor und nach dem Stromdurchgange gewogen. Das Gesamtgewicht des ganzen Systems erlitt bei der Elektrolyse keine Veränderung. Die im einzelnen erzielten Resultate sind in den folgenden beiden Tabellen

---

<sup>1)</sup> Man findet in der Regel den Gewichtsverlust der Silberanode zunächst sogar etwas größer als dem FARADAYSchen Gesetz entspricht. Dies wird dadurch veranlaßt, daß gewöhnlich, wie oben beschrieben, etwas „Anodenstaub“ an dem Schwefelsilberzylinder hängen bleibt. Subtrahiert man dessen Gewicht, das sich leicht ermitteln läßt, von dem zuerst gefundenen Gewichtsverlust der Anode, so erhält man den wirklichen Wert des letzteren, der, wie die unter „korrigiert“ angegebenen Zahlen zeigen, ganz vorzüglich mit dem Silberäquivalent der Strommenge übereinstimmt. Bleibt, was auch nicht selten vorkommt, der Anodenstaub an der Anode hängen, so ergibt sich ohne weiteres der nach der Theorie zu erwartende Wert.



zusammengestellt, die Reihenfolge der einzelnen Teile entspricht der Anordnung der untersuchten Systeme.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5
Temperatur . . . . .	180°	180°	200°	200°	400°
Stromstärke in Amp. . . . .	0,005	0,020	0,005	0,040	0,040
Im Coulometer abgeschied. Silber in Gramm . . . . .	0,2896	0,3444	0,2548	0,3300	0,3009
Aus dem Jodsilber abgeschiedenes Silber in Gramm . . . . .	0,2899	0,3442	0,2548	0,3296	0,3010
Gew. des Jodid- zylinders an d. Kathode . . . . .	} v. d. Elektrolyse n. d. „	3,3521 3,3521	3,5954 3,5954	3,3978 3,3977	3,9875 3,9878
Gewicht d. Sulfid- zylinders an d. Kathodenseite . . . . .	} v. d. „ n. d. „	2,3713 2,3714	2,4013 2,4011	2,4917 2,4917	2,1370 2,1369
Gew. des Sulfid- mittelzylinders . . . . .	} v. d. „ n. d. „	1,3032 1,3034	1,7443 1,7444	2,0134 2,0131	— —
Gew. des Sulfid- zylinders an d. Anode . . . . .	} v. d. „ n. d. „	1,1476 1,1476	2,3172 2,3172	2,9121 2,9124	2,3953 2,3955
Gewichtsabnahme der Silberanode	0,2894	0,3445	0,2550	0,3298	0,3012

Tabelle 3.

Versuchs-Nr.	6	7	8	9	10
Temperatur . . . . .	180°	180°	200°	200°	300°
Stromstärke in Amp. . . . .	0,005	0,005	0,005	0,020	0,040
Im Coulometer abgeschied. Silber in Gramm . . . . .	0,3233	0,2170	0,2160	0,2026	0,2789
Aus dem Jodsilber abgeschiedenes Silber in Gramm . . . . .	0,3234	0,2166	0,2161	0,2028	0,2787
Gew. des Jodid- zylinders an d. Kathode . . . . .	} v. d. Elektrolyse n. d. „	3,3179 3,3179	2,1519 2,1521	3,1221 3,1220	3,9913 3,9911
Gew. des Sulfid- zylinders an d. Kathodenseite . . . . .	} v. d. „ n. d. „	3,1053 3,1052	3,5776 3,5773	2,9299 2,9297	3,5543 3,5538
Gew. des Sulfid- mittelzylinders . . . . .	} v. d. „ n. d. „	2,1150 2,1151	4,0105 4,0107	1,9838 1,9838	2,9173 2,9170
Gew. des Sulfid- zylinders an d. Anodenseite . . . . .	} v. d. „ n. d. „	2,9733 2,9734	3,2914 3,2914	2,7496 2,7495	4,5554 4,5558
Gew. des Jodid- zylinders an d. Anode . . . . .	} v. d. „ n. d. „	3,1556 3,1557	1,7192 1,7194	3,1523 3,1523	3,0301 3,0299
Gewichtsabnahme der Silberanode	0,3232	0,2167	0,2160	0,2024	2,2793

Die Gewichtsabnahme der Silberanode, die Menge des aus dem Jodsilber abgeschiedenen Metalls und die im Coulometer abgeschiedene Silbermenge stimmen bei den einzelnen Versuchen unter sich

ganz ausgezeichnet überein; die Gewichte sämtlicher Salzzylinder sind praktisch unverändert geblieben. Es hat also durch alle Kontaktflächen der Zylinder, mithin durch alle Querschnitte des Systems hindurch ein Transport von Silberionen stattgefunden in einer Menge, die genau dem FARADAYSchen Gesetz entspricht. Wie durch den Stoffumsatz an den Elektroden ist damit auch durch den gemessenen Stofftransport der rein elektrolytische Charakter des Schwefelsilbers in der  $\alpha$ -Modifikation über jeden Zweifel sichergestellt. Indem der Stromtransport ausschließlich durch eine Ionenart, die Kationen, bewerkstelligt wird, schließt sich das Schwefelsilber vollständig an das Verhalten aller anderen, bisher in dieser Richtung untersuchten Elektrolyte<sup>1)</sup> an, die sämtlich Leiter mit nur einseitiger Ionenwanderung darstellen.

Man ist auf Grund dieser Feststellung nun auch in der Lage, aus dem bekannten Leitvermögen des festen Schwefelsilbers die absolute Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions zu berechnen, wenn man die Annahme macht, daß die Sulfidkristalle ausschließlich aus Silber- und Schwefelionen aufgebaut werden. Setzt man nach BÄDEKER den spezifischen Widerstand des Schwefelsilbers bei Temperaturen unmittelbar oberhalb des Umwandlungspunktes gleich 0,0016, das spezifische Gewicht gleich 7, so berechnet sich nach bekannten Prinzipien für die Beweglichkeit des Silberions der enorme Wert von 0,11 cm/sec, also etwa das 200fache der Wanderungsgeschwindigkeit, welche Silberionen in wäßriger Lösung bei 18° besitzen. Es ist dies die weitaus größte Ionenbeweglichkeit, die bisher bei festen Elektrolyten ermittelt werden konnte.

### 3. $\beta$ -Schwefelsilber, ein „gemischter“ Leiter.

Wesentlich anders als das  $\alpha$ -Schwefelsilber verhält sich die unterhalb 179° stabile  $\beta$ -Modifikation dem Gleichstrom gegenüber. Am Umwandlungspunkt zeigt das Schwefelsilber eine sprunghafte, sehr beträchtliche Verminderung seines Leitvermögens, bleibt aber zunächst immer noch ein verhältnismäßig guter Leiter, erst bei niedrigen Temperaturen rückt es in die Reihe der schlechten Leiter. Aber auch qualitativ machen sich Unterschiede beider Formen bemerkbar. Wenn man die Verbindung für sich allein untersucht, ist davon zunächst allerdings kaum etwas zu erkennen; aus den in Abschnitt 1 (vgl. S. 18) mitgeteilten Untersuchungen scheint eher

<sup>1)</sup> TUBANDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1920), 105.

ein völlig analoges Verhalten beider Modifikationen dem Gleichstrom gegenüber hervorzugehen, die in beiden Fällen beobachteten elektrolitischen Erscheinungen sind ganz dieselben. Anders wenn man das Schwefelsilber mit einem zweiten Elektrolyten kombiniert. Während in der Kombination Silberanode, Schwefelsilber, Jodsilber, Platin-kathode oberhalb  $179^{\circ}$  der einzige zu beobachtende Vorgang in einem Transport von Silber von der Anode zur Kathode besteht, wird bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes beim Stromdurchgange in reichlichen Mengen Schwefel frei, der in den Gasraum übertritt, mit der Silberanode außerhalb des Kontaktes reagiert und ebenso das kathodisch aus dem Jodsilber sich abscheidende Metall schwärzt. Auch die Sulfidzylinder büßen ihren Metallglanz ein, erscheinen angeräuchert, und nicht selten treten, besonders an den Kanten, wo mehrere Sulfidzylinder aneinanderstoßen, feine grauschwarze Nadelchen am Zylindermantel auf. Besonders auffallend erscheint weiter, daß der Silberjodidzylinder an der Kathode mit dem anliegenden Sulfidzylinder fest verwachsen ist, während bei Versuchen oberhalb  $179^{\circ}$  beide Zylinder sich nach Stromdurchgang stets wieder ganz von selbst und völlig glatt voneinander lösen. Trennt man schließlich den Sulfidzylinder von der Silberanode, so zeigt sich diese genau wie bei den Versuchen mit  $\alpha$ -Schwefelsilber wieder stark und völlig regelmäßig ausgehöhlt und die Angriffsfläche wie dort silberweiß. Auch bei dem  $\beta$ -Schwefelsilber ist also zweifellos elektrolitische Leitung vorhanden. Es fragt sich: wo stammt der freiwerdende Schwefel her? HITTORF war der Ansicht, daß der bei der Elektrolyse an der Anode entladene Schwefel bei Temperaturen unterhalb  $200^{\circ}$  nicht mehr rasch genug mit der Silberanode zu reagieren vermag und deshalb teilweise frei abgeschieden wird; er gibt sogar an, daß dieser Schwefel infolge seiner isolierenden Wirkung eine beträchtliche Widerstandszunahme des Systems herbeiführe. Wir haben von alledem nicht das mindeste wahrnehmen können; bereits die oben (vgl. S. 18) mitgeteilten Versuche zeigten vielmehr, daß von einer Schwefelabscheidung an der Silberanode nicht die Rede sein kann, da selbst bei gewöhnlicher Temperatur das Anodensilber glatt in das Schwefelsilber eintritt. Der bei Verwendung eines Jodsilberschutzzyllinders bei der Elektrolyse auftretende Schwefel muß also von einer anderen Reaktion herkommen.

Das wird völlig klar, wenn man das Schwefelsilber wie an der Kathode auch an der Anode mit Jodsilber kombiniert. Bei dieser Anordnung dürfte, wenn die HITTORFsche Vorstellung richtig wäre,

bei der Elektrolyse kein Schwefel auftreten, da das Schwefelsilber nicht mit der Anode in Berührung steht. Tatsächlich beobachtet man jedoch die gleiche Entwicklung von Schwefel mit sämtlichen weiteren Begleiterscheinungen wie vorher. Der Versuch leitet aber auch gleich zur Quelle seiner Abscheidung. Längs des Randes, an welchem Anodenjodidzylinder und Schwefelsilber zusammenstoßen, findet man nach dem Stromdurchgange einen Kranz schwarzer, oft mehrere Millimeter langer Nadeln angeordnet und bei der Trennung der Zylinder auf ihrer ganzen Berührungsfläche, in der charakteristischen Abscheidungsform fest an dem Jodsilber haftend, rein weißes metallisches Silber. Während bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes des Schwefelsilbers in der gleichen Versuchsanordnung aus dem Jodsilber ungehindert Silberionen in genau dem FARADAYSchen Gesetz entsprechender Menge in das Schwefelsilber übertreten, findet hier also an dem Schwefelsilber Entladung von Silberionen wie an einer Metallkathode statt. Das  $\beta$ -Schwefelsilber kennzeichnet sich damit als metallischer Leiter. In der vorliegenden Versuchsanordnung, in welcher es beidseitig mit Jodsilber kombiniert ist, muß ihm also die Rolle eines Mittelleiters zufallen. Wie dem Anodenjodsilber gegenüber als Kathode, so muß es dem Kathodenjodsilber gegenüber als Anode wirken. Tatsächlich findet man bei gewaltsamer Trennung der beiden fest miteinander verwachsenen Salzzylinder, daß das Schwefelsilber an der Kontaktstelle mit dem Jodsilber stark angegriffen ist. Das wird besonders sinnfällig, wenn die Schwefelsilberfläche nicht vollständig von dem Jodsilber bedeckt wurde: der Zylinder ist dann so weit, als er mit dem Jodsilber in Berührung stand, um ein meßbares Stück abgebaut worden, während der nicht bedeckte Flächenteil unverändert über die Kontaktfläche hinausragt. Der Angriff ist offenbar dadurch zustande gekommen, daß das am Sulfid primär aus dem Jodsilber abgeschiedene Jod sofort mit dem Schwefelsilber reagiert und einen entsprechenden Teil desselben unter Abscheidung von freiem Schwefel in Jodsilber verwandelt. Daß diese Reaktion bei den in Frage kommenden Temperaturen tatsächlich möglich ist, wurde auch durch besondere Versuche nachgewiesen, indem bei  $160^\circ$  über grob gepulvertes Schwefelsilber Joddämpfe geleitet wurden; dabei verwandelte sich das Schwefelsilber vollständig in Jodsilber. Erst recht wird also durch Elektrolyse frei werdendes Jod diesen Umsatz bewirken können. Damit ist die Quelle der bei der Kombination des  $\beta$ -Schwefelsilbers mit Jodsilber auftretenden Schwefeldämpfe

nachgewiesen. Der Schwefel verflüchtigt sich trotz der verhältnismäßig niederen Temperatur, wie die unten angeführten quantitativen Versuche zeigen, fast vollständig, so daß von Isolationswirkungen an der Kontaktstelle kaum etwas bemerkbar wird.

Es steht nach diesen Beobachtungen fest, daß das  $\beta$ -Schwefelsilber den elektrischen Strom teils elektrolytisch, teils metallisch leitet, man hat es hier also offenkundig mit einem „gemischten“ Leiter zu tun. Es bleibt nur noch zu prüfen, wie weit es möglich sein wird, dieses Ergebnis durch quantitative Messung der Verteilung des Gesamtleitvermögens auf jede der beiden Leitungsarten völlig sicherzustellen.

Die Frage, ob gemischtes Leitvermögen in einem einheitlichen Stoffe möglich ist, hat in neuerer Zeit mannigfache Untersuchung erfahren. Nachdem sie zum ersten Male wohl von CLAUSIUS<sup>1)</sup> angeschnitten worden war, hat zunächst STREINTZ<sup>2)</sup> versucht, ihr von experimenteller Seite her beizukommen. Ausgehend von der Erwägung, daß, wenn tatsächlich Körper existieren, in denen neben einander beide Arten von Leitvermögen auftreten, man erwarten durfte, sie in erster Linie unter den Oxyden und Sulfiden anzutreffen, bei denen sich vielfach metallische und nichtmetallische Eigenschaften mischen oder ineinander übergehen, hat er eine Reihe dieser Verbindungen darauf hin untersucht, wie weit sich bei ihnen Anhaltspunkte für das Auftreten gleichzeitiger Ionen- und Elektronenleitung auffinden lassen. Es ist ihm jedoch in keinem Falle gelungen, irgendwelche in dieser Richtung weisende Andeutungen zu entdecken. Zu anscheinend günstigeren Resultaten sind nach ihm eine Reihe anderer Forscher bei Untersuchungen mit zum Teil denselben Stoffen gelangt. Nach SCHOLL<sup>3)</sup> ist festes Jodsilber im Licht als gemischter Leiter anzusehen; er schließt dies aus der bereits von ARRHENIUS beobachteten beträchtlichen Leitfähigkeitserhöhung, welche das Jodsilber bei Belichtung erfährt und für welche nach ihm nur die Annahme, daß im Lichte neben den Ionen des Jodsilbers, freie, mit großer Geschwindigkeit bewegliche Elektronen entstehen, eine ausreichende Erklärung zu geben vermag. BÄDEKER<sup>4)</sup> fügte dieser Annahme, gestützt auf analoge Erscheinungen beim Kupferjodür, dann noch die Vorstellung hinzu, daß es die Moleküle von bei der

---

<sup>1)</sup> Die mechanische Behandlung der Elektrizität, 2. Aufl. (1879), II, § 9.

<sup>2)</sup> *Ann. d. Phys.* 9 (1902), 868.

<sup>3)</sup> *Ann. d. Phys.* 16 (1905), 193 u. 417.

<sup>4)</sup> *Ann. d. Phys.* 29 (1909), 566.

Belichtung frei werdendem und in unzersetztem Jodsilber sich lösenden Jod es sind, welchen die Fähigkeit zur Abspaltung freier Elektronen zuzuschreiben ist. Das Auftreten schwacher Polarisationskräfte, die man bei hoch erhitzten Oxyden wie Kalk, Baryt u. a. beobachten kann, veranlaßten HORTON<sup>1)</sup>, diese Stoffe bei hoher Temperatur als gemischte Leiter anzusehen; in jedem Falle macht dabei die elektrolytische Komponente, gemessen durch die beim Stromdurchgange freiwerdenden Gasmengen, jedoch immer nur einen verschwindend geringen Teil des Gesamtleitvermögens aus. Durch VON HASSLINGER<sup>2)</sup> wurden das Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Eisenoxyduloxyd auf Übergänge zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung untersucht. Bei niederer Temperatur ließen diese Verbindungen keine Spur von Polarisierung erkennen, bei höherer Temperatur machte sich eine solche dagegen sehr deutlich bemerkbar. Durch Verbindung dieser Erscheinung mit der Beobachtung, daß die Widerstandsverminderung, welche die untersuchten Stoffe bei steigender Temperatur erfahren, sich völlig stetig vollzieht, gelangt er zu dem Schluß, daß die bei niederer Temperatur metallisch leitenden Stoffe mit zunehmender Temperatur sich kontinuierlich in Elektrolyte verwandeln, daß mithin in einem nicht näher bestimm- baren Temperaturintervall beide Arten von Leitvermögen koexistieren müssen. Wenn also auch mancherlei Anzeichen dafür vorhanden waren, ein hinreichend sicherer Beweis der tatsächlichen Existenz gemischter Leitung war nirgends gegeben. Dazu reichen die angewandten Untersuchungsmethoden nicht aus. Nur wenn es gelingt, unter sicher nachweisbarem Ausschluß aller Arten von Störungen jede der beiden nebeneinander auftretenden Leitungsarten nach ihrem Anteil am Gesamtstrom zu messen, würde eine klare Lösung des Problems gegeben sein.

Die im folgenden angeführten Versuche zeigen, daß das bei reinen Elektrolyten bestens bewährte Kombinationsverfahren auch diese Aufgabe völlig glatt und zuverlässig zu lösen ermöglicht. Es wurden zunächst wieder Versuche ausgeführt, bei denen das Schwefelsilber, zwei oder drei aufeinander gestellte Zylinder, unmittelbar mit der Silberanode in Berührung stand. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie beim  $\alpha$ -Schwefelsilber, nur wurden dabei statt nur eines zwei aneinanderstoßende Jodsilberzylinder zwischen Kathode und

---

<sup>1)</sup> *Phil. Mag.* (6) 11 (1906), 505.

<sup>2)</sup> *Sitzungsber. Wien. Akad.* 115 IIa (1906), 1521.

Schwefelsilber eingeschoben. Diese Maßnahme empfiehlt sich, weil, wie bereits erwähnt, das  $\beta$ -Schwefelsilber mit dem anstoßenden Jodsilber während des Stromdurchganges fest verwächst, eine genaue, zur Versuchskontrolle notwendige Wägung des kathodisch abgeschiedenen Silbers infolge der bei gewaltsamer Trennung beider Zylinder möglichen Verluste also nicht immer durchführbar sein würde. Dagegen trennen sich die beiden Jodidzylinder nach erfolgter Elektrolyse wieder ganz glatt voneinander; man kann also ohne weiteres den unmittelbar an der Kathode liegenden Zylinder mit dem daran haftenden Silber wägen und letzteres dadurch quantitativ bestimmen, während der zweite, mit dem benachbarten Sulfidzylinder verwachsene Jodidzylinder mit diesem gemeinsam gewogen werden kann. Das kathodisch abgeschiedene Silber ist zwar am Rande durch den während der Elektrolyse in den Dampfraum übertretenden Schwefel geschwärzt, die Menge des von ihm aufgenommenen Schwefels ist jedoch so gering, daß sie unwägbar ist und ganz vernachlässigt werden kann, denn bei der Wägung wurde für das Silber immer genau derselbe Wert gefunden, wie ihn auch die titrimetrische Bestimmung lieferte. Etwas schwieriger gestaltete sich die Bestimmung des durch Elektrolyse bewirkten Stoffumsatzes an der Anode, da diese auch außerhalb des Kontaktes rein chemisch mit dem verdampfenden Schwefel reagiert und infolgedessen auf ihrer ganzen freien Oberfläche mit einer Kruste von Schwefelsilberkristallen bedeckt ist. Es war also nötig, deren Menge jedesmal genau zu ermitteln und bei Bestimmung des elektrolytischen Effektes in Rechnung zu setzen. Das geschah in folgender Weise. Nach der Elektrolyse wurde das ganze System vorsichtig aus der Presse herausgenommen und zusammen gewogen. Es ergab sich dabei ein Gewichtsverlust des Gesamtsystems, der dem in den Dampfraum übergetretenen Schwefel, vermindert um denjenigen Teil, welcher mit der Silberanode in Reaktion getreten war, entspricht. Da die Sulfidzylinder sich nach dem Stromdurchgang wieder glatt voneinander trennen lassen, kann dann der in die Silberanode hineingewachsene Sulfidzylinder zusammen mit dieser samt dem auf ihr rein chemisch gebildeten Schwefelsilber ohne Verlust gewogen werden. Darauf wurde letzteres vorsichtig mechanisch entfernt, was ohne Schwierigkeit so gut wie restlos geschehen kann, da es sich leicht von der Silberplatte abheben läßt und auf dieser nur ein leichter brauner Anflug zurückbleibt. Dieses abgelöste Schwefelsilber wird gewogen. Durch schwachen Druck werden dann Silberplatte und Sulfidzylinder voneinander getrennt.

Auch diese Trennung erfolgt in der Regel völlig glatt; zuweilen an den Rändern der Angriffsfläche hängenbleibende Sulfidreste lassen sich leicht mit einem stumpfen Federmesser ablösen. Zur völligen Entfernung des außerhalb der Kontaktfläche noch vorhandenen Anflugs von Schwefelsilber wurde die Anode nun im Wasserstoffstrom erhitzt und dann gewogen. Zu diesem Gewicht wurde die Silbermenge addiert, welche dem Schwefelsilber entspricht, das außerhalb des Kontaktes entstanden und abgehoben worden war. Durch Vergleich mit ihrem ursprünglichen Gewicht erhält man dann den Gewichtsverlust, welchen die Silberplatte durch anodischen Angriff bei der Elektrolyse erlitten hat. Wie zahlreiche Versuche zeigten, liefert diese Bestimmungsmethode des elektrolytischen Stoffumsatzes an der Anode bei sorgfältigem Arbeiten vollkommen zuverlässige Resultate. Um endlich den Vorgang, der sich an dem Kontakt des Schwefelsilbers und des Jodsilbers abspielt, und der, wie schon gezeigt wurde, den bei der Elektrolyse aus dem System austretenden Schwefel liefert, quantitativ verfolgen zu können, müssen die beiden fest verkitteten Zylinder voneinander getrennt werden. Die völlige Unmischbarkeit von Jodsilber und Schwefelsilber macht diese Aufgabe verhältnismäßig leicht durchführbar. Man bewerkstelligt die Trennung am besten, indem man den Sulfidzylinder vorsichtig in den Schraubstock spannt; es genügt dann meist ein leichter Druck, durch den der Sulfidzylinder ein wenig deformiert wird, um den Jodidzylinder einfach abheben zu können. Dabei gewöhnlich am Schwefelsilber hängen bleibende kleine Reste von Jodsilber lassen sich leicht, ohne Schwefelsilber mitzunehmen, mit dem Federmesser entfernen. Die Gefahr, daß hierbei Verluste an Jodsilber eintreten, ist gering; sollten sie doch einmal eintreten, erhält man das Gewicht des Jodidzylinders immer noch als Differenz aus der Gewichtssumme beider vor der Trennung gewogener Zylinder und dem Gewicht des Sulfidzylinders nach der Trennung.

Wie die in Tabelle 4 zusammengestellten, bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Stromstärken ausgeführten Versuche erkennen lassen, bleibt die Menge des an der Anode umgesetzten Silbers, verglichen mit der im Coulometer und aus dem Jodsilber abgeschiedenen Silbermenge, erheblich — im Mittel um etwa 20% — hinter dem der gesamten Strommenge entsprechenden Werte zurück, es sind also nur etwa 80% der von dem  $\beta$ -Schwefelsilber geleiteten Strommenge an der Anode elektrolytisch wirksam





menge hinter dem Silberäquivalent des Gesamtstromes zurückbleibt. Der geringe Betrag, um welchen die gefundene Gewichtsabnahme des Sulfidzylinders hinter der in dieser Weise berechneten Schwefelsilbermenge zurückbleibt, erklärt sich dadurch, daß ein kleiner Teil des bei der Reaktion des Jods mit dem Schwefelsilber frei werdenden Schwefels sich nicht mit der Hauptmasse desselben verflüchtigt hat, sondern am Ort seiner Entstehung zurückgeblieben ist und mit dem Sulfidzylinder gewogen wird. Man kann schließlich auch die Menge des frei gewordenen Schwefels aus dem Gewichtsverlust des ganzen Systems und dem Schwefelgehalt des durch Einwirkung des Schwefeldampfes auf die Anode rein chemisch gebildeten Schwefelsilbers berechnen; man erhält dann denselben Näherungswert, dessen Stromäquivalent dasjenige, welches dem elektrolytischen Anodeneffekt bzw. der im Schwefelsilber bewegten Silbermenge entspricht, zu der durch das System insgesamt durchgeflossenen Strommenge ergänzt.

Aus der Gesamtheit der Erscheinungen ergibt sich völlig eindeutig, daß das  $\beta$ -Schwefelsilber in dem untersuchten Temperaturgebiet tatsächlich einen Körper mit gemischtem, hinsichtlich des Anteiles der Ionen- und Elektronenleitung am Gesamtstrom genau definierten Leitvermögen darstellt, und zwar einen solchen, bei dem das elektrolytische Leitvermögen das metallische erheblich übersteigt. Die vollkommene Übereinstimmung zwischen Stoffumsatz an der Anode und der im  $\beta$ -Schwefelsilber durch den Strom bewegten Ionenmenge, welche den elektrolytisch geleiteten Stromanteil messen, und die damit in Einklang stehende Menge von Schwefelsilber, welche in sekundärer Reaktion mit dem primär an ihm aus dem Jodsilber abgeschiedenen Jod sich zu Jodsilber und Schwefel umsetzt, die also ein direktes Maß für den metallisch geleiteten Stromanteil darstellt, lassen an der Richtigkeit dieser Schlußfolgerung keinen Zweifel. Die Tatsache, daß die durch die Berührungsflächen je zweier Sulfidzylinder nach der Kathode hinwandernde Silbermenge genau gleich der an der Anode umgesetzten Silbermenge ist, schließt zugleich den exakten Beweis ein, daß auch in dem gemischt leitenden  $\beta$ -Schwefelsilber genau wie in rein elektrolytisch leitenden festen Stoffen der elektrolytisch geleitete Stromanteil ausschließlich durch die eine Ionenart, hier die positiven Silberionen, transportiert wird, während die Anionen an der Stromleitung

keinen Anteil nehmen. Faßt man den Gesamtstrom ins Auge, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß in dem  $\beta$ -Schwefelsilber wohl beide Arten von Elektrizität bewegt werden, jedoch auf verschiedene Weise, die positive durch Ionen, also unter Massenverschiebung, die negative dagegen ohne eine solche nur durch Elektronen.

Die metallische Komponente des vom  $\beta$ -Schwefelsilber geleiteten Stromes läßt sich noch weiter messen. Wie in der gegebenen Versuchsanordnung das  $\beta$ -Schwefelsilber für den von ihm metallisch geleiteten Teil des Gesamtstromes als „Lösungsanode“ wirkt, so muß es umgekehrt, wenn man es auch an der Anodenseite des Systems mit Jodsilber kombiniert, diesem gegenüber für denselben Stromteil als Kathode auftreten, an ihm also eine diesem Stromteil äquivalente Menge metallischen Silbers abgeschieden werden, während gleichzeitig durch denselben Kontakt eine dem elektrolytisch geleiteten Stromteil entsprechende Ionenmenge hindurch wandern muß. Daß dies tatsächlich der Fall ist, haben bereits die oben (vgl. S. 28) mitgeteilten Versuche erkennen lassen. Zur quantitativen Bestimmung des ausgeschiedenen Silbers verfährt man am besten so, daß wie an der Kathode so auch an der Anode zwischen diese und das Schwefelsilber nicht nur einer, sondern zwei Jodsilberzylinder eingeschoben werden. Dadurch wird es möglich, die Menge des am Schwefelsilberkontakt abgeschiedenen Silbers wieder einfach durch Wägung des von dem zweiten sich freiwillig trennenden Jodsilberzylinders, der unmittelbar mit dem Schwefelsilber in Berührung stand, zu bestimmen. Da nämlich das Silber genau wie an einer Platinkathode an der glatten Schwefelsilberfläche nur ganz locker haftet, mit dem Jodsilber dagegen fest verwachsen erscheint, kann es ohne Schwierigkeit restlos vom Schwefelsilber getrennt und mit dem Jodsilberzylinder gewogen werden, dessen Gewichtszunahme dann das abgeschiedene Silbergewicht darstellt. Natürlich ist auch dieses Silber durch den Schwefel, der an dem auf der entgegengesetzten Seite liegenden Zylinder frei wird, am äußeren Rande, namentlich wenn es über diesen, was meist geschieht, in feinen Nadeln hinauswächst, geschwärzt. Die von dem Silber aufgenommene Schwefelmenge ist jedoch wieder so gering, daß sie bei der Wägung ganz vernachlässigt werden kann, auch hier ergab die mehrfach zur Kontrolle durchgeführte maßanalytische Bestimmung für das Silbergewicht genau dieselben Werte wie die direkte Wägung.

Im einzelnen wurde bei der Auswertung der Versuche wie folgt

verfahren. Beim Öffnen der Presse nach erfolgtem Stromdurchgang trennt sich das System freiwillig sofort in drei Teile: Kathodenjodidzylinder mit dem daran haftenden kathodisch ausgeschiedenen Silber, Anodenjodidzylinder mit daran festhaftender, durch die entwickelten Schwefeldämpfe mit Schwefelsilber überzogener Silberanode und einem aus den Sulfidzylindern und den ihnen beidseitig anliegenden Jodidzylindern bestehenden Mittelblock. Die Wägung der beiden erstgenannten Teile dient ausschließlich zur Kontrolle des ungestörten Verlaufs der Elektrolyse, wobei zur Bestimmung der Gewichtsabnahme der Silberanode selbstverständlich wieder das auf ihrer Oberfläche außerhalb des Kontaktes mit dem Jodsilber gebildete Schwefelsilber berücksichtigt werden muß. Die für den elektrolytischen Effekt an der Anode und Kathode erhaltenen Werte stimmten bei allen durchgeführten Versuchen unter sich wie auch mit den Angaben des Silbercoulometers ausgezeichnet überein. Der Mittelblock, als Ganzes gewogen, ergab eine Gewichtsabnahme, die dem an dem Kontakt des Schwefelsilbers mit dem Kathodenjodid in Freiheit gesetzten und verflüchtigten Schwefel entspricht und ein angenähertes Maß (vgl. S. 33) für den vom Schwefelsilber metallisch geleiteten Stromteil darstellt. Der Mittelblock zerfällt dann weiter, meist schon von selbst, indem die Sulfidzylinder sich voneinander lösen, in drei Teile, so daß man also den mittleren Sulfidzylinder für sich allein hat, während mit den beiden anderen zunächst noch die beiden ihnen benachbarten Jodidzylinder verbunden bleiben. Die Wägung der Teilstücke liefert dann die durch die Berührungsfläche je zweier Sulfidzylinder hindurchgewanderte Silberionenmenge, wobei die Gewichtskonstanz des Mittelzylinders wieder die Kontrolle für die Richtigkeit der erhaltenen Werte darstellt. Über die Trennung des Jodsilbers von dem nach der Kathode zu gelegenen Schwefelsilber und die Ursache des Verwachsens beider sind oben bereits nähere Angaben gemacht. Was schließlich die Abtrennung des nach der Anode zu liegenden Schwefelsilberzylinders anbetrifft, an welchem die bei dieser Versuchsanordnung hauptsächlich zu messende Silberabscheidung stattgefunden hat, so läßt sich diese ohne Schwierigkeit durch etwas kräftigeren seitlichen Druck bewerkstelligen. Das Silber haftet in der Hauptmenge fest am Jodid; kleine am Schwefelsilber, besonders an der Peripherie der Zylinderfläche hängen bleibende Silberteilchen lassen sich unschwer, ohne Schwefelsilber mitzunehmen, abstreifen und werden mit der Hauptmasse zusammen gewogen.

In Tab. 5 sind die Resultate dieser wieder bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Stromstärken durchgeführten Versuche zusammengestellt. Von einer Wiedergabe der Einzelwägungen, aus denen die angegebenen Werte erhalten wurden, ist, um entbehrliches Zahlenmaterial zu vermeiden, dabei abgesehen worden; sämtliche Salzzylinder, Sulfid und Jodid, hatten ihr Gewicht unverändert beibehalten, mit Ausnahme natürlich des nach der Kathode zu gelegenen Sulfidzylinders, dessen Gewicht, genau wie bei der vorigen Versuchsreihe, sich um den dem Schwefelsilberäquivalent des metallisch geleiteten Stromteiles entsprechenden Betrag vermindert hatte.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Präparat Nr.	Temperatur	Stromstärke in Amp.	Im Coulometer abgeschiedenes Silber in Gramm	Am Sulfid an der Anodenseite abgeschied. Silber in Gramm	Vom Anoden- zum Kathodensulfidzylinder überführte Silbermenge in Gramm	Gewichts- abnahme des Kathoden- sulfid- zylinders		Elektrolytisch geleiteter Stromteil in Prozenten, berechnet aus der überführten Silbermenge	
							ge- funden	be- rechnet	aus dem Sulfid ab- geschied.	Silber
1	I	150°	0,005	0,2005	0,0336	—	0,0382	0,0386	—	83,2
2	II	150°	0,005	0,4146	0,0714	0,3426	0,0836	0,0820	82,9	82,7
3	II	150°	0,005	0,3247	0,0560	0,2686	0,0620	0,0643	83,0	82,7
4	III	150°	0,005	0,3182	0,0537	0,2636	0,0613	0,0617	83,2	83,1
									83,0	82,9
5	II	150°	0,040	0,3179	0,0587	0,2580	0,0674	0,0674	81,8	81,6
6	III	150°	0,040	0,3315	0,0630	0,2696	0,0712	0,0723	80,8	81,0
7	III	150°	0,040	0,2732	0,0519	0,2216	0,0592	0,0596	80,9	81,0
									81,2	81,2
8	III	150°	0,075	0,2666	0,0537	0,2126	0,0580	0,0617	79,7	79,1
9	II	170°	0,005	0,3533	0,0664	0,2864	0,0725	0,0762	81,3	81,2
10	II	170°	0,005	0,3475	0,0680	0,2791	0,0750	0,0781	80,4	80,4
									80,8	80,8
11	II	170°	0,040	0,3226	0,0683	0,2540	0,0760	0,0784	78,9	78,8
12	III	170°	0,040	0,3321	0,0670	0,2647	0,0749	0,0769	79,9	79,8
									79,4	79,3

Wie man sieht, decken sich die Versuchsergebnisse ungefähr mit den aus der vorausgehenden Versuchsreihe gewonnenen. Im besonderen zeigt es sich, daß die an dem gemischt leitenden, mit seiner metallischen Komponente hier als Mittelleiter wirkenden  $\beta$ -Schwefelsilber aus dem Jodsilber abgeschiedene Silbermenge die durch die Berührungsfläche zweier Sulfidzylinder überführte Silberionen-

menge, das Maß des elektrolytisch geleiteten Stromteiles, ziemlich genau auf den dem Gesamtstrom entsprechenden Wert ergänzt, also ein genaues Maß für den metallisch geleiteten Stromteil darstellt. Man hat somit, indem man das Schwefelsilber einmal als Elektrolyten, das andere Mal als Elektrode wirken läßt, insgesamt vier Möglichkeiten, die Verteilung des Gesamtstromes auf jede der beiden koexistierenden Leitungsarten zu messen: den Ionentransport, den Stoffumsatz an einer Metallanode, und, in Kombination mit einem anderen festen Elektrolyten, den Stoffumsatz, der stattfindet, wenn das Schwefelsilber diesem gegenüber als Anode oder als Kathode geschaltet ist; und jede dieser Bestimmungsmöglichkeiten liefert für das Verteilungsverhältnis des metallischen und des elektrolytischen Leitvermögens unter gleichen Versuchsbedingungen den gleichen Wert. Die Natur des  $\beta$ -Schwefelsilbers als eines gemischten, in bezug auf den Anteil der Ionen- und der Elektronenleitung am Gesamtstrom genau definierten Leiters und damit die Möglichkeit gemischten Leitvermögens überhaupt ist somit experimentell mit voller Sicherheit nachgewiesen.

Zur weiteren Charakterisierung des Verhaltens gemischter Leiter sind Versuche darüber angestellt worden, ob und in welcher Weise die Versuchsbedingungen einen Einfluß auf das Verteilungsverhältnis des Stromes auf die beiden Leitungsarten ausüben.

Einfluß der Gegenwart geringer Beimengungen auf das Leitvermögen. Es wurde zunächst die Frage geprüft, wie weit kleine Mengen von Verunreinigungen, die auch bei sorgfältigster Darstellung des Schwefelsilbers nicht leicht auszuschließen sind, sich in der angegebenen Richtung bemerkbar machen. Schon ein Vergleich von Präparaten des Schwefelsilbers, die unter Zusatz von „reinem“ Schwefel, der, wie bereits hervorgehoben wurde, wohl immer noch Spuren von Verunreinigungen enthält, hergestellt worden waren, mit solchen, bei deren Darstellung ein Schwefelzusatz vermieden wurde, zeigte, wie vorsichtig man bei der Wahl des Materials, das man zur Untersuchung des Leitvermögens verwenden will, verfahren muß. Jene Präparate ließen durchgängig eine zwar nicht sehr erhebliche, aber doch deutlich merkbare Verschiebung der Stromverteilung auf metallische und elektrolytische Leitung zugunsten der ersteren erkennen. Es möge in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen werden, daß die Gegenwart solcher geringer, analytisch meist kaum nachweisbarer Beimengungen sich gewöhnlich schon darin zu erkennen gibt, daß derartige Präparate eine viel aus-

gesprochenere Neigung zur Bildung von „Haarsilber“ zeigen als reine Produkte. Ein Gehalt an Schwefel, wie ihn künstlich dargestelltes Schwefelsilber immer aufweist, wenn es nicht mindestens bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhitzt wurde, ändert dagegen nichts an der Stromverteilung. Der Widerstand schwefelhaltiger Produkte ist zwar, besonders bei Beginn der Stromleitung, erheblich größer, die Zylinder haften nach dem Stromdurchgange auch wesentlich fester aneinander, sonst ist aber kein Unterschied gegenüber reinen Produkten vorhanden. Enthält das Schwefelsilber dagegen metallisches Silber, wie dies nach dem Erhitzen an der Luft oder auch infolge Überhitzung unter Luftabschluß oft der Fall ist, so erscheint der metallisch geleitete Stromteil wesentlich vergrößert, bei höherem Silbergehalt erfolgt die Leitung sogar ausschließlich metallisch. Die folgende 4. Mitteilung beschäftigt sich des Näheren mit dieser Erscheinung. Schließlich wurde auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß das gemischt leitende  $\beta$ -Schwefelsilber während des Stromdurchganges im Innern eine Zersetzung erleidet und dadurch mit der Zeit eine Änderung des Leitvermögens herbeigeführt werden könnte. Versuche, bei denen derselbe Zylinder mehrmals hintereinander Verwendung fand, zeigten jedoch, daß sein Verhalten immer genau dasselbe blieb wie bei der erstmaligen Benutzung.

**Einfluß der Temperatur.** Durch Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Höhe des Leitvermögens und der elektromotorischen Kraft einer mit Schwefelsilber hergestellten festen Kette ist, wie schon erwähnt wurde, von HASSLINGER zu der Vorstellung gelangt, daß das Schwefelsilber bei sehr tiefen Temperaturen (unterhalb  $-70^{\circ}$ ) rein metallisch leite, bei höheren Temperaturen sich aber kontinuierlich in einen Elektrolyten verwandle. Diese Auffassung ist zweifellos insofern irrig, als der Übergang zu rein elektrolitischer Leitung als kontinuierlich und schon im Existenzgebiet des  $\beta$ -Schwefelsilbers sich vollständig vollziehend angesehen wird. Tatsächlich besitzt das  $\beta$ -Schwefelsilber bis hinauf zum Umwandlungspunkt gemischtes Leitvermögen; mit der Umwandlung bei  $179^{\circ}$  in die  $\alpha$ -Form erfolgt ein scharfer Sprung von gemischter Leitung mit rund 20% metallischer und 80% elektrolitischer Leitung zu rein elektrolitischer Leitung (vgl. Tab. 4 und 5 mit Tab. 1—3).

Eine Nachprüfung der Frage, ob auf der anderen Seite bei sehr tiefen Temperaturen wirklich auch ein Übergang von gemischter zu rein metallischer Leitung stattfindet, ist leider auch mit Hilfe

unserer Arbeitsmethode nicht möglich. Die Schutzwirkung des Jodsilbers gegen Metallbrückenbildung, auf welcher die Anwendbarkeit des ganzen Verfahrens beruht, endet mit der Umwandlung des regulären Jodsilbers in die hexagonale Form bei  $144,6^{\circ}$ ; ein anderer fester Elektrolyt, der diese Rolle bei niedrigeren Temperaturen übernehmen könnte, wurde aber bisher nicht aufgefunden. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des Verteilungsverhältnisses zwischen Ionen- und Elektronenleitung waren also nur in dem kleinen Temperaturintervall zwischen  $179$ — $145^{\circ}$  möglich.

Die innerhalb dieses engen Gebietes ausgeführten Messungen — es sind besonders die mit demselben Schwefelsilberpräparat angestellten Versuche zu vergleichen — lassen immerhin die Richtung des Temperatureinflusses erkennen. Der Anteil der metallischen Komponente am Gesamtleitvermögen nimmt danach mit fallender Temperatur nicht zu, wie von HASSLINGER aus seinen Versuchen schließt, sondern ab. Wenn diese Abnahme in dem der Untersuchung zugängigen Temperaturgebiet auch nur gering ist — sie beträgt, bezogen auf den Gesamtstrom, für eine Temperaturerhöhung von  $150$  auf  $170^{\circ}$  etwa  $2\%$  —, so dürfte es sich dabei, da sie ganz regelmäßig bei allen unbedenklich vergleichbaren Versuchen gefunden wurde, kaum um Versuchsfehler handeln. Immerhin erscheint weitergehenden, daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen gegenüber noch Vorsicht geboten; insbesondere würde es gewagt sein, daraus einen Schluß auf die Natur des Leitvermögens bei tiefen Temperaturen zu ziehen. Fest steht jedoch auf jeden Fall, daß bei  $0^{\circ}$  und darunter im Schwefelsilber noch starke elektrolytische Effekte auftreten, die an dem Bestehen elektrolytischer bzw. gemischter Leitung keinen Zweifel lassen; offen bleibt ausschließlich die Frage, wie das, übrigens äußerst geringe, Leitvermögen bei sehr tiefen Temperaturen zu charakterisieren ist.

Einfluß der Stromstärke. Besondere Beachtung dürfte die Beziehung verdienen, die zwischen dem Verteilungsverhältnis beider Leitungsarten und der Stromstärke zu bestehen scheint. Nach den bisher durchgeführten Messungen findet durchgehend mit wachsender Stromstärke eine Verschiebung des Verteilungsverhältnisses zugunsten der metallischen Komponente des Stromes statt. Sie ist innerhalb der Grenzen, in denen die Stromstärke variiert wurde<sup>1)</sup>, zwar wieder nur ziemlich gering (unter sonst gleichen Bedingungen

<sup>1)</sup> Die auch im regulären Jodsilber bei höheren Stromstärken auftretende Gefahr einer Metallbrückenbildung verbietet, mit jenen sehr hoch zu gehen.



durchgeführte Messungen lieferten z. B. nach Tab. 5 bei Stromstärken von 5, 40 und 75 Milliamp. für die metallische Komponente die Werte von 17,0, 18,8 und 20,6% des Gesamtstromes), sie ist aber doch unverkennbar vorhanden. Man wird kaum fehlgehen, wenn man diese Abhängigkeit des Verhältnisses mit der schon von HITTORF festgestellten Tatsache in Verbindung bringt, daß der elektrische Widerstand des Schwefelsilbers zwischen Silberelektroden bei derselben niederen Temperatur weit größer ist, wenn ein stärkerer, wie wenn ein schwächerer Strom hindurchgeht, daß dagegen oberhalb des Umwandlungspunktes, d. h. also nach dem Übergang von gemischter zu rein elektrolytischer Leitung das Schwefelsilber dem OHMSchen Gesetz gehorcht, die Abweichungen davon also auf das gemischt leitende  $\beta$ -Schwefelsilber beschränkt sind.<sup>1)</sup> Ob ein solcher Zusammenhang zwischen gemischter Leitung und Abweichung vom OHMSchen Gesetz wirklich vorhanden ist, werden erst weitere Untersuchungen entscheiden können. Hier soll nur noch darauf hingewiesen werden, daß feste Elektrolyte, die wie die Pyrosole, die Photohaloide des Silbers, das blaue Steinsalz freies Metall in feinsten Verteilung enthalten, ebenfalls dem OHMSchen Gesetz nicht gehorchen. Es liegt die Vermutung nahe, daß wie bei diesen Stoffen so auch bei dem  $\beta$ -Schwefelsilber die darin enthaltenen metallisch leitenden Strukturelemente es sind, die infolge an ihnen auftretender Polarisierung die Abweichungen vom OHMSchen Gesetz sowie auch das allmähliche Zunehmen des Anteils der metallischen Komponente am Gesamtstrom mit wachsender Stromstärke bedingen. Wenn dies zutrifft, dann müßte das Verschwinden jener Elemente am Umwandlungspunkt natürlich zur Folge haben, daß das Schwefelsilber bei Temperaturen oberhalb dieses Punktes rein elektrolytisch leitet und dem OHMSchen Gesetz gehorcht, wie das tatsächlich der Fall ist.

Die völlige Gewißheit, welche die vorstehenden Untersuchungen über den wahren Charakter des Leitvermögens des Schwefelsilbers

---

<sup>1)</sup> HITTORF selbst schreibt die Abweichung des Schwefelsilbers vom OHMSchen Gesetz dem Umstande zu, daß bei niedrigeren Temperaturen durch den Strom auch an einer Silberanode freier Schwefel abgeschieden und dadurch der Widerstand vergrößert wird. Tatsächlich ist eine solche Schwefelabscheidung an Silber niemals, auch von HITTORF nicht, nachgewiesen worden. Dagegen haben wir, wie gezeigt wurde, festgestellt, daß von einer Silberanode Metall stets, auch bei niedrigen Temperaturen, in genau dem elektrolytisch geleiteten Stromteil entsprechender Menge in das Schwefelsilber übertritt, Schwefel also nicht abgeschieden wird.

geschaffen haben, erübrigt es, hier noch im einzelnen in eine Diskussion der widersprechenden Beobachtungen und Fehlschlüsse jener Autoren einzutreten, von denen die Verbindung als metallischer Leiter angesehen wurde. Die Kriterien, die uns zur Unterscheidung von Ionen- und Elektronenleitung bei festen Stoffen zur Verfügung stehen, können ihre Aufgabe eben nur dann erfüllen, wenn bei ihrer Anwendung alle erforderlichen, in ihrer Wirksamkeit genau kontrollierbaren Sicherungen getroffen werden, um jede Art von störenden Nebenerscheinungen auszuschließen. Dabei wird es letzten Endes immer die unter dieser Voraussetzung vorgenommene Prüfung der Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes sein, die allein eine sichere Entscheidung über die Natur des Leitvermögens geben kann. Dies um so mehr, als die nunmehr experimentell nachgewiesene Existenz gemischter Ionen- und Elektronenleitung überhaupt keinen anderen Weg zu ihrer Feststellung offen erscheinen läßt.

### Kupfersulfür.

Experimentell noch weit schwieriger als beim Schwefelsilber liegen die Verhältnisse, die bei der Lösung der gestellten Aufgabe beim Kupfersulfür berücksichtigt werden müssen.

Das Kupfersulfür ist wie das Schwefelsilber enantiotrop-dimorph. Es erstarrt aus dem Schmelzfluß bei  $1130^{\circ}$  in isometrischen Kristallen, der Übergang zu der orthorhombischen Form erfolgt bei  $91^{\circ}$ .

Die Reindarstellung der Verbindung begegnet ganz außerordentlichen Schwierigkeiten. Nach eingehenden Untersuchungen von POSNJAK, ALLEN und MERWIN<sup>1)</sup> enthalten die in der üblichen Weise durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel oder durch Erhitzen und Schmelzen von Kupfersulfid dargestellten Produkte stets noch einen Überschuß von Schwefel, also Kupfersulfid. Auch beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom gewinnt man niemals ganz reine, sondern, je nach der Höhe der Temperatur, mehr oder minder sulfidhaltige Produkte. Erfolgt die Erhitzung im Wasserstoffstrom, so kann bei geringen Schichtdicken zwar reines Kupfersulfür entstehen, das Verfahren ist jedoch ziemlich unsicher, da dabei leicht teilweise Reduktion zu metallischem Kupfer stattfindet.<sup>2)</sup> Nur wenn Schwefelkupfer im Vakuum geschmolzen wird, scheint wirklich kupfer- und sulfidfreies Kupfersulfür gewonnen werden zu können.

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **94** (1915), 95.

<sup>2)</sup> WEGSCHEIDER, Monatshefte **14** (1893), 315.

Aus dieser Schwierigkeit der Beschaffung einwandfreien Materials — natürlicher Kupferglanz wird kaum jemals als solches angesehen werden können — erwächst der Untersuchung des Leitvermögens der Verbindung von vornherein ein starkes Hindernis. Wie schon HITTORF mit Nachdruck hervorhob, übt bereits die Gegenwart geringer Mengen von Kupfersulfid auf das Verhalten des Kupfersulfürs bei der Stromleitung einen weitgehenden Einfluß aus. Aus diesem Grunde haben die meisten früheren Untersuchungen, die wohl alle mit solchen sulfidhaltigen Produkten ausgeführt worden sind, hinsichtlich des Leitvermögens der reinen Verbindung nur wenig zu besagen.

Auch für unsere Untersuchungen ist es mangels eines geeigneten Vakuumofens nicht möglich gewesen, genügende Mengen eines wirklich völlig einwandfreien Kupfersulfürs zu beschaffen. Um wenigstens annähernd reine Produkte zu erhalten, wurde wie folgt verfahren. Gefälltes Schwefelkupfer wurde etwa drei Stunden lang unter Luftabschluß bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt, nach rascher Abkühlung im scharf getrockneten Schwefelwasserstoffstrom gepulvert und dann in dünner Schicht nochmals eine halbe Stunde lang im elektrischen Ofen unter Überleiten von Wasserstoff auf  $600^{\circ}$  erhitzt. Die so gewonnenen, aus kleinen Kriställchen bestehenden tief-schwarzen Produkte entsprachen in ihrer Zusammensetzung teils genau der Formel  $\text{Cu}_2\text{S}$ , meist enthielten sie aber noch Spuren (mitunter bis  $0,1\%$ ) von überschüssigem Schwefel. Durch starken Druck ließen sie sich zu sehr festen, stark metallglänzenden Zylindern zusammenpressen.

Kombiniert man Kupfersulfür an der Kathodenseite direkt mit Jodsilber, so entsteht beim Stromdurchgange an der Kontaktfläche beider Substanzen Kupferjodür. Da dieses den Strom metallisch leitet, so ist seine Bildung hier gleichbedeutend mit einer Aufhebung der Schutzwirkung des Jodsilbers gegen Metallbrückenbildung. Um dem zu begegnen, wurde zwischen Jodsilber und Kupfersulfür noch ein Schwefelsilberzylinder eingeschoben. Dieser verwächst während des Stromdurchganges infolge Mischkristallbildung zwar etwas mit dem Kupfersulfür, die Messung wird dadurch jedoch in keiner Weise beeinträchtigt. Natürlich ist die Verwendbarkeit des Schwefelsilbers für den Zweck, den es hier zu erfüllen hat, auf Temperaturen oberhalb seines Umwandlungspunktes beschränkt; nach der Umwandlung in die gemischt leitende  $\beta$ -Form würde es dem Kupfersulfür gegenüber mit seiner metallisch leitenden Komponente selbst als

Kathode auftreten, also zum Ausgangspunkt von Metallfäden werden können. Damit ist aber zugleich die untere Temperaturgrenze, bis zu welcher eine Prüfung des Leitvermögens möglich ist, bei 179° festgelegt. Nach einem anderen geeigneten Zwischenelektrolyten, der auch bei niedrigeren Temperaturen brauchbar wäre, zu suchen, verspricht wenig Gewinn, weil ohnehin bei 145° auch die Schutzwirkung des Schwefelsilbers aufhört. Da ein sicher wirkender Ersatz für dieses aber bisher nicht aufzufinden war, so bedeutet dieses zugleich auch, daß der Untersuchung der unterhalb 91° beständigen orthorhombischen Form des Kupfersulfürs nicht näher getreten werden konnte, die Frage nach dem Leitvermögen dieser Form also einstweilen noch offen bleiben muß.

Eine weitere Komplikation, die die Charakterisierung des Leitvermögens der Verbindung sehr erschwert, wird dadurch hervorgerufen, daß bei mäßig hohen Temperaturen Schwefel von Kupfersulfür leichter aufgenommen wird als von irgendeinem der als Anoden in Frage kommenden Metalle. Metallanoden verhalten sich dem Kupfersulfür gegenüber infolgedessen alle als „unangreifbar“; es besteht also keine Möglichkeit, aus ihrem eventuellen Gewichtsverluste einen Schluß auf den Charakter seines Leitvermögens zu gewinnen. Es wurde deshalb versucht, auf dem Wege zum Ziele zu gelangen, daß das Kupfersulfür unter Verwendung einer Silberanode auch an deren Seite mit Jodsilber kombiniert wurde, wie dies mit Nutzen schon beim Schwefelsilber geschah. Wäre das Kupfersulfür ein metallischer oder ein gemischter Leiter, dann müßte bei einer solchen Versuchsanordnung an ihm metallisches Silber abgeschieden werden, was nicht der Fall sein kann, wenn es rein elektrolytisch leitet. Der Versuch ergab, daß in einigen Fällen keine Spur einer Metallabscheidung bemerkbar wurde, in anderen, und zwar in der Mehrzahl, war dies der Fall. Die abgeschiedenen Silbermengen waren dabei aber sehr verschieden und standen in keinem bestimmten Verhältnis zu der Strommenge. Letzterer Umstand läßt darauf schließen, daß es sich bei dieser Metallabscheidung um einen durch sekundäre Erscheinungen, sei es durch den geringen Sulfidgehalt der verwendeten Präparate, sei es durch Bildung von Kupferjodür auch an diesem Kontakt von Jodsilber und Schwefelkupfer, bewirkten Effekt handelt. Wenn es nach diesen Versuchen auch außer Zweifel stand, daß das Kupfersulfür mindestens in der Hauptsache den Strom elektrolytisch leitet, blieb es doch immerhin noch fraglich, ob man es mit rein elektrolytischem oder mit gemischtem

Leitvermögen zu tun hat.<sup>1)</sup> Diese Ungewißheit zu beseitigen, stand als letzter Weg noch der offen, die durch einen Querschnitt des Leiters während des Stromflusses hindurchwandernde Ionenmenge nach dem auch beim Schwefelsilber in seinen beiden Formen mit Erfolg angewandten Verfahren zu messen.

Aber auch dieser Aufgabe treten beim Kupfersulfür noch besondere Schwierigkeiten entgegen. Zahlreiche, mit je drei aneinander gereihten, nach der Kathode durch je einen Schwefelsilber- und Jodsilberzylinder gesicherten Sulfürzylindern von je 1 cm Länge durchgeführte Versuche ergaben für die überführte Ionenmenge Werte, die innerhalb sehr weiter Grenzen schwankten, sich jedoch manchmal dem Betrage des Kupferäquivalents der durchgeflossenen Strommenge sehr stark näherten. Diese Schwankungen konnten nichts anderes sein als die Folge einer noch nicht berücksichtigten Störung des Elektrolysenverlaufs. Da eine solche von der Kathodenseite her durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen war, kam nur eine Störung in Frage, die im Anodenvorgang ihre Ursache hatte, also mit der an der Anode erfolgenden Bildung von Kupfersulfid im Zusammenhang stehen mußte. Bei anderen festen Elektrolyten gemachte Beobachtungen hatten nun aber bereits gelehrt, daß auch die bei der Elektrolyse entstehenden festen Anodenprodukte, die eine andere Zusammensetzung als der Elektrolyt haben, ganz ebenso wie die kathodischen Metallabscheidungen vielfach eine ausgesprochene Neigung zeigen, in einzelnen, oft sehr feinen Fäden im Elektrolyten nach der Kathode zu vorzudringen. Es bestand also die Möglichkeit, daß das anodisch entstehende Kupfersulfid in dieser Form rasch fortschreitend durch das Kupfersulfür hindurchwächst und als metallischer Leiter von dem Augenblick an, wo es die Berührungsfläche zweier Sulfürzylinder durchdringt, den weiteren Ionentransport durch diese Fläche zurückdrängt oder auch ganz aufhebt. Dieser Möglichkeit wurde dadurch zu begegnen versucht, daß zwischen Kupfersulfür und Silberanode wieder ein Schwefelsilberzylinder eingeschoben und dadurch die Entstehung von Kupfersulfid überhaupt unmöglich gemacht wurde. Aus noch nicht ganz aufgeklärten Gründen, wahrscheinlich aber nur deshalb, weil das zu

---

<sup>1)</sup> Es erscheint in diesem Zusammenhange bemerkenswert, daß auch an dem metallisch leitenden Kupfersulfid, wenn es Jodsilber gegenüber als Kathode geschaltet ist, bei Temperaturen um 200° keine Abscheidung von Silber stattfindet, da bei diesen Temperaturen Kupfersulfid und Silber sich bereits zu Kupfersulfür und Schwefelsilber umsetzen.

diesem Versuche benutzte Kupfersulfür nicht völlig sulfidfrei war, wurden aber auch auf diesem Wege keine völlig eindeutigen Resultate für die überführte Ionenmenge erhalten. Ein Erfolg ergab sich erst, als zur Verhinderung des Durchwachsens von Kupfersulfid Anodenzyylinder von größerer, 4—5 cm betragender Länge angewandt und die sie durchfließenden Strommengen ziemlich niedrig gehalten wurden. Die Resultate dieser Versuche sind bereits in der 2. Mitteilung<sup>1)</sup> angeführt worden. Sie zeigen, daß bei dem Stromdurchgange die Kupfersulfürzyylinder an der Anode ziemlich genau um ebensoviel an Gewicht verloren, die an der Kathodenseite gewonnen hatten, als das Stromäquivalent einwertigen Kupfers beträgt. Das ist aber nur möglich, wenn durch den von der Kontaktfläche der beiden Sulfürzyylinder gebildeten Querschnitt in der Richtung nach der Kathode Cuproionen in einer Menge hindurchgewandert sind, die, berechnet auf die insgesamt geflossene Strommenge, dem FARADAYSchen Gesetz entspricht. Trotz aller der Lösung der Aufgabe entstehenden Schwierigkeiten ist damit auch der letzte Zweifel über den Leitungscharakter der Verbindung beseitigt: Das Kupfersulfür in seiner oberhalb 91° beständigen isometrischen Form ist ein rein elektrolytischer Leiter und zwar wieder ein solcher mit nur einseitiger Ionenbeweglichkeit, der gesamte Stromtransport wird von den positiven Cuproionen besorgt, während die Anionen unbeweglich sind.

Ob das Kupfersulfür wie in seiner isometrischen auch in seiner orthorhombischen Form, wie man angesichts der weitgehenden Analogie des sonstigen Verhaltens der beiden Schwefelmetalle wohl vermuten dürfte, sich dem Schwefelsilber anschließt, nach seiner Umwandlung in letztere Form also einen gemischten Leiter darstellt, ist eine Frage, die, mit Bestimmtheit zu beantworten, ein geeigneter Weg sich noch nicht hat finden lassen.

Von großem Interesse wäre es gewesen, den Einfluß, welchen die Gegenwart von Kupfersulfid auf das Leitvermögen des Kupfersulfürs ausübt, einer näheren Prüfung zu unterziehen. Das Sulfür ist befähigt, bei höherer Temperatur ziemlich beträchtliche Mengen von Kupfersulfid unter Mischkristallbildung aufzunehmen.<sup>2)</sup> Es bot sich hier also die Möglichkeit, der schon mannigfach erörterten, aber

---

<sup>1)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* **115** (1920), 125, Tabelle 7.

<sup>2)</sup> POSNJAK, ALLEN u. MERVIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1905), 108.

noch wenig geförderten Frage näher zu treten, wie sich eine feste Lösung eines metallisch leitenden Körpers in einem Elektrolyten verhält und in welcher Weise dieses Verhalten mit zunehmender Konzentration des ersteren sich verändert. Die von uns in dieser Richtung unternommenen, mit Gemischen, die bis zu 5% Kupfersulfid enthielten, durchgeführten Versuche ergaben, daß auch in diesen Gemischen ein Massentransport, also elektrolytische Leitung stattfindet, daß die vom Strome bewegte Kupferionenmenge aber stets weit hinter dem der Strommenge äquivalenten Werte zurückblieb, ein Teil des Stromes also metallisch geleitet wurde. Dementsprechend wurden auch immer, wenn das Schwefelkupfer als Kathode oder als Zwischenleiter zum Jodsilber geschaltet war, an ihm metallisches Silber, aber in geringerer Menge als dem FARADAYschen Gesetz entspricht, abgeschieden. Hat man es bei diesen Mischkristallen nun tatsächlich mit gemischtem Leitvermögen im gleichen Sinne wie bei dem einheitlichen  $\beta$ -Schwefelsilber zu tun? Es ist uns bisher nicht gelungen, experimentell zu einer hinreichend begründeten Antwort auf diese Frage zu gelangen. Die für das Verteilungsverhältnis des Stromes zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung gefundenen Werte zeigten bei Gemischen gleicher Zusammensetzung meist ziemlich beträchtliche Differenzen. Ob diese, was wahrscheinlich ist, ausschließlich der Verbreitung des bei der Elektrolyse neu entstehenden Kupfersulfids in der Masse zuzuschreiben ist, wird weiter untersucht werden.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1921.

---