

XVI. Ueber das Verhalten des festen colloidalen Silbers gegen den electrischen Strom. Entgegnung; von A. Oberbeck.

In dem zweiten Heft dieser Annalen befindet sich eine Abhandlung der Hrn. Barus und Schneider¹⁾ über den im Titel genannten Gegenstand, in welcher dieselben mehrfach auf zwei von mir veröffentlichte Arbeiten²⁾ Bezug nehmen. Obgleich die beiden Herren am Schluss³⁾ bemerken, dass ein Theil ihrer Ausführungen nach Einsicht in meine zweite Arbeit überflüssig geworden ist, so halte ich eine Erwiderung für nothwendig, da die Hauptdifferenz unserer beiderseitigen Auffassungen nicht beseitigt ist.

Die genannten beiden Herren haben in einer früheren Abhandlung⁴⁾ den Satz aufgestellt, dass „*das feste, colloidale Silber isolirt*“ und halten auch jetzt noch an diesem Satze fest⁵⁾.

Da ich selbst eine grosse Anzahl von Silberpräparaten untersucht habe, welche sicher kein normales Silber waren, die Electricität aber leiteten, zum Theil sogar recht grosse Leitungsfähigkeit besaßen, so musste ich die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes bestreiten. Von dieser Ansicht bin ich auch durch die neueste Publication der Hrn. Barus und Schneider nicht zurückgekommen.

Zunächst habe ich vergeblich nach einer anderweitigen Erklärung von Seiten der beiden Herren für die zahlreichen von mir beschriebenen Fälle von Leitungsfähigkeit colloidalen Silbers gesucht. Die Andeutungen⁶⁾, es könne sich um electrolytische Leitung oder um eine bereits eingetretene Bildung von normalem Silber handeln, welche die beiden Herren ge-

1) Barus u. Schneider, Wied. Ann. **48.** p. 327. 1893.

2) Barus u. Schneider, Wied. Ann. **46.** p. 265 u. **47.** p. 353.

3) l. c. p. 336.

4) Barus u. Schneider, Zeitschr. f. phys. Chemie. **8.** p. 285. 1891.

5) Barus u. Schneider, Wied. Ann. **48.** p. 332.

6) l. c. p. 331 u. p. 332.

legentlich für ihre eigenen Versuche machen, muss ich für die meinigen als ganz unzutreffend bezeichnen.

Merkwürdiger Weise haben nämlich die Hrn. Barus und Schneider bei ihren neuesten Versuchen ebenfalls eine, wenn auch nur geringe Leitungsfähigkeit entdeckt. Sie suchten dieselbe zunächst auf die oben angegebene Weise zu erklären. Schliesslich ¹⁾ sprechen sie die Meinung aus, dass die von ihnen erhaltenen Silberpräparate vielleicht gar nicht oder doch nur sehr wenig cohärent gewesen sind. Ist diese Ansicht richtig, so haben ihre Versuche keine Beweiskraft für den oben angeführten Satz. Dann ist es ja ganz selbstverständlich, dass die Silberschichten isolirten oder ausserordentlich schlecht leiteten.

Die von mir benutzten Präparate wurden auf wesentlich andere Weise hergestellt, wie diejenigen der beiden Herren ²⁾. Ihrem Aussehen nach waren sie vollkommen cohärent. Sie besaßen meist lebhaften Metallglanz. Auf Glas getrocknet gaben sie ebenso gute Spiegel wie die gewöhnlichen Silberspiegel, nur war das Spiegelbild, je nach der Methode der Herstellung, etwas gelbroth, grün oder blau gefärbt. Eine Berührung mit einem reinen, weichen Körper schadete den Präparaten in keiner Weise. Bei einigen besonderen Versuchen trocknete das Silber in Form eines lockeren Pulvers ein. Diese habe ich nicht weiter verfolgt, da hier die Bestimmung des Leitungswiderstandes unausführbar war.

Die gute Cohärenz erhielt sich auch bei der Einwirkung der verschiedenen Agentien, durch welche der Widerstand ja in den meisten Fällen auf einen sehr kleinen Werth herabgesetzt werden konnte. Im Wesentlichen habe ich es also immer mit homogenen Schichten zu thun gehabt, die jedenfalls ihrer Hauptmasse nach aus Silber bestanden, da ich sonst keine Erklärung für die gute Leitungsfähigkeit zu geben wüsste, die man den Präparaten bei geeigneter Behandlung verschaffen kann.

Die Hrn. Barus und Schneider haben nun die Vorstellung, dass bei allen diesen Silberarten „ein normales Molecül anzunehmen ist, insofern zwingende Gründe zur Annahme

1) l. c. p. 334.

2) Barus u. Schneider, Wied. Ann. 47. p. 354. 1892.

eines allotropen Molecüls nicht vorliegen“¹⁾. Dieser Satz ist mir nicht recht verständlich, da die bisherige Erklärung des colloidalen Zustandes gerade in der Annahme einer Gruppenbildung von Molecülen liegt. Soll indess unter dem „normalen Molecül“ eben einfach normales Silber verstanden werden, wie sich dasselbe aus geschmolzenem Zustand bei langsamer Abkühlung bildet, so möchte ich darauf hinweisen, dass dieses bei allen von mir untersuchten Präparaten, *auch den gut leitenden, nicht* vorhanden war, wohl aber leicht, wie bekannt, durch kräftigen Druck mit einem Glasstab hergestellt werden konnte. Ich wüsste nicht, wie man diese Erscheinung anders erklären will, als indem man zuvor eine allotrope Modification oder einen colloidalen Zustand oder mit einem Wort eine andere Gruppierung der Molecüle als bei dem normalen Silber annimmt. Dass man sich dieselbe continuirlich veränderlich denken kann²⁾, scheint mir nicht besonders schwierig zu verstehen. Will man sich überhaupt eine Vorstellung von der Anordnung der Molecüle in einem festen Körper machen, so wird man doch nicht annehmen, dass in demselben einfach alle Einzelmolecüle in gleichen Entfernungen von einander sich befinden. Vielmehr werden wir uns dieselben zu Gruppen von mehr oder weniger grosser Anzahl verbunden denken müssen. Auch für ein Metall im normalen Zustand wird man sich die Gruppierung innerhalb gewisser Grenzen veränderlich vorstellen. Dieselbe wird durch Aenderungen der Temperatur beeinflusst, ebenso durch Deformationen, welche über die Elasticitätsgrenze gehen.

Ist die Gruppierung der Molecüle infolge der Bildung der Metallmasse *wesentlich* von derjenigen des Normalzustandes verschieden, so haben wir es mit einer allotropen Modification zu thun. Die Anzahl der Molecüle in den einzelnen Gruppen braucht man sich dabei keineswegs gleich gross vorzustellen. Es könnte dafür vielleicht ein ähnliches Vertheilungsgesetz gelten, wie für die Moleculargeschwindigkeiten eines Gases. Auch bei den festen Körpern wird dann ein Durchschnittswerth der Anzahl für die physikalischen Eigenschaften, wie z. B. für die electriche Leitungsfähigkeit, maassgebend sein.

1) l. c. p. 336.

2) Vgl. Wied. Ann. 48. p. 336.

Der fortschreitende Zerfall grösserer Gruppen und die gleichzeitige Bildung kleinerer Gruppen würde dann von einer *continuirlichen* Veränderung der physikalischen Eigenschaften begleitet sein.

Ich gebe gern zu, dass man eine vollständige Aufklärung dieser Fragen erst von einer Moleculartheorie der festen Körper wird erwarten dürfen. Auch will ich nicht behaupten, dass der Zusammenhang zwischen dem allotropen Zustand eines Metalls und seiner Leitungsfähigkeit bereits nach allen Richtungen hin aufgeklärt wäre. Ich hoffe, bald in der Lage zu sein, weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand, welche in dem hiesigen Institut ausgeführt werden, mittheilen zu können.

Greifswald, den 28. Februar 1893.

Berichtigung.

Bd. XLVII. (B. Galitzine.) p. 481 Z. 3 steht:

$$P = \frac{\pi}{V} \left[T \int \frac{dE}{T^2} dT \right].$$

Es soll jedoch heissen:

$$P = \frac{\pi}{V} \left[T \int \frac{E}{T^2} T d \right].$$