

Herr Prof. Dr. C. Doelter-Wien:
ÜBER DISSOZIATION IM FESTEN ZUSTANDE

Der Vortragende hat die Leitfähigkeit fester und geschmolzener Silikate untersucht. Er erwähnt die Arbeiten von Warburg, Horton, Weigel und Königsberger und bespricht die großen Schwierigkeiten, welche der Untersuchung entgegenstehen. Insbesondere ist es sehr schwer, Material für die Untersuchung fester kristallisierter Körper zu finden, da diese frei von Einschlüssen, insbesondere frei von Flüssigkeiten sein müssen, weil man sonst das Leitvermögen dieser Flüssigkeiten mißt, und hohes Leitvermögen bei niederen Temperaturen findet, das also von den Einschlüssen herrührt.

Man muß daher die zu untersuchenden Kristallplatten darauf prüfen, daß sie vollkommen rein sind; besser ist es, umgeschmolzene Kristalle zu verwenden, doch gelingt die Herstellung einer solchen Masse nur dann, wenn die betreffenden Stoffe großes Kristallisationsvermögen haben und glasfrei zur Erstarrung gelangen, was bei vielen nicht möglich ist, z. B. bei Quarz, Albit und Kaliumfeldspat. Es ist aber vor allem zu betonen, daß glasig erstarrte Körper sich ganz anders verhalten wie kristallisierte. Die Flüssigkeitsnatur der Gläser offenbart sich bei ihrem Verhalten in bezug auf elektrische Leitfähigkeit; es findet beim Uebergang vom flüssig-isotropen Zustand in den starren isotropen keine sprunghafte Veränderung der Leitfähigkeit und auch kein Knick in der Leitfähigkeitstemperaturkurve statt, sondern eine allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur, wobei die Temperaturkurve im flüssigen und im starren Zustand zunächst nahezu gleich ist, erst bei niederen Temperaturen, etwa bei 700 bis 800°, findet eine stärkere Zunahme des Widerstandes statt. Es ist dies um so bemerkenswerter, als die innere Reibung 300° unter dem Schmelzpunkt des Körpers eine ganz bedeutende ist und der Stoff, was seine Viskosität und Härte anbelangt, nur wenig von dem starren Körper abweicht, es scheint also die innere Reibung hier keine große Rolle zu spielen, da sonst beim Starrwerden eine große plötzliche und nicht eine ganz allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit stattfinden sollte. Trägt man als Ordinate $\log W$ (wobei W der spezifische Widerstand ist) und als Abszisse $\frac{1}{T}$ auf, so bekommt man für den flüssigen, wie für den starr-isotropen Zustand eine einzige gerade Linie.

Polarisation läßt sich bei Gläsern mindestens bei 400 bis 500° unter dem Schmelzpunkt beobachten, und das Auftreten des Polarisationsstromes scheint ein gleichzeitiges

mit dem Auftreten elektrolytischer Leitfähigkeit zu sein.

Ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen jedoch die kristallinisch erstarrten Körper, wie auch die einschlusfreien Kristallplatten. Bei der Untersuchung von Kristallen muß man jene Stoffe ausscheiden, die ein pseudoelektrolytisches Verhalten zeigen, zu diesen gehört der von Warburg untersuchte Quarz, der schon bei niederen Temperaturen infolge von Einschlüssen von Natronsilikat Elektrolyse zeigt; hier ist es also ein fremder Stoff, das allerdings nur in kleinsten Mengen fein im Quarz verteilte Natronsilikat, welches die Leitfähigkeit verursacht, ebenso verhalten sich manche andere Substanzen, die Wasser enthalten. Sehen wir von solchen Stoffen ab und betrachten nur die Leitfähigkeit des reinen Stoffes.

Die Leitfähigkeitskurve eines kristallinen Körpers wird beim Schmelzpunkt eine Diskontinuität zeigen. Die Schaulinie, welche die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur gibt, besteht aus zwei Teilen, von welchen der eine, der sich auf den kristallinen Zustand bezieht, der vertikalen zuneigt, wenn man von einer Temperatur, etwa von 200° unter dem Schmelzpunkt, ausgeht, während der sich auf den flüssigen Anteil beziehende, unter geringem Winkel die Horizontale schneidet. Wenn der Schmelzpunkt scharf ist, tritt ein Knick ein oder ein kleiner Sprung; wo aber, wie bei den meisten Stoffen, die hier in Betracht kommen, nämlich den Silikaten, die Unterkühlung sehr groß ist, ist der Uebergang ein allmählicher. Besser übersieht man die Verhältnisse, wenn man mit Rasch und Hinrichsen die Formel:

$\log W = \frac{v}{T}$ benutzt und, wie früher erwähnt, auf der Ordinate $\log W$ und auf der Abszisse $\frac{1}{T}$ aufträgt, dann erhält man für den kristallinen und den flüssigen Zustand zwei getrennte Gerade, ist der Uebergang vom kristallinen Zustand in den flüssigen ein plötzlicher, so entsteht ein Sprung; wo jedoch Unterkühlung stattfindet, zeigt die für den kristallinen Zustand erhaltene Gerade einen konkaven Teil bis zum Schmelzpunkte, so daß hier der Sprung nicht so deutlich ist und, wie bei der früher erwähnten, gewöhnlichen graphischen Darstellung sich ein Uebergang zwischen kristallinem und flüssigem Zustande ergibt.

Eine sehr wichtige Frage ist nun die, wann Polarisation auftritt. Daß sie im schmelzflüssigen Zustand groß ist, und daß hier Elektrolyse durchführbar ist, braucht nicht hervorgehoben zu werden. Ebenso ist dies bereits

für den plastischen Zustand bekannt, nur für den kristallinen Aggregatzustand sind die Meinungen verschieden. Es wurde schon erwähnt, daß bei vielen Kristallen das Auftreten von Polarisation, bei niederen Temperaturen, wie beim Quarz, auf Beimengungen beruht. Königsberger, Weigel, Horton u. a. haben nachgewiesen, daß viele Stoffe, die bei niederen Temperaturen leiten, Elektronenleitung und nicht Ionenleitung zeigen. Nach Hasslinger wäre in manchen Körpern sowohl Ionenleitung, als auch Elektronenleitung vorhanden. Meine Untersuchungen ergaben nun, daß bei Silikaten, Polarisation bei 100°, sogar in vereinzelt Fällen 200° unter dem Schmelzpunkte beobachtet wird, also immer in großer Nähe des Schmelzpunktes, der bei den untersuchten Stoffen 1200 bis 1400° hoch steigt. In manchen Fällen trat wohl auch früher Polarisation ein, aber in denen waren Spuren von Glas vorhanden. Leitfähigkeit tritt bei diesen Stoffen bei etwa 600° auf, Polarisation viel später, bei 1200 bis 1300°. Königsberger hat in der letzten Zeit bei $BaSO_4$ konstatiert, daß Polarisation bei 800° auftritt. Dann ist auch das von O. Lehmann untersuchte Jodsilber zu erwähnen.

Es ist nun auch bei meinen Silikaten nicht unwahrscheinlich, daß Polarisation schon bei niederen Temperaturen denkbar wäre, aber infolge der großen Widerstände — bei 100000 Ω — sind die Ausschläge des Galvanometers kaum merklich; darüber sollen weitere Untersuchungen entscheiden.

Das verschiedene Verhalten der Gläser und der kristallisierten Körper zeigt, daß der Unterschied in der Leitfähigkeit nicht durch die innere Reibung allein bedingt ist, sondern daß die Beweglichkeit der Ionen verschieden ist, je nachdem wir es mit einer erstarrten Flüssigkeit oder einem Kristall zu tun haben. Auch bei zwei polymorphen Phasen ist trotz gleicher innerer Reibung die Leitfähigkeit verschieden, was dem Molekularzustande vielleicht auch dem verschiedenen Dissoziationsgrad zuzuschreiben ist.

Es ist zwar noch nicht endgültig festgestellt, ob das Fehlen der Polarisation trotz schon vorhandener elektrolytischer Leitfähigkeit nur durch die geringe Spannung des Polarisationsstromes zu erklären ist, oder ob Polarisation überhaupt nicht stattfindet.

Nehmen wir letzteres an, was nach dem gegenwärtigen Stande mehr den Tatsachen entspricht, so könnten wir allerdings das auch dadurch erklären, daß im festen Zustande keine Ionen vorhanden sind; diese Annahme ist aber aus vielen Gründen sehr unwahrscheinlich, wie auch Lorenz¹⁾ es ausgeführt hat, allerdings

waren ihm die neueren Untersuchungen nicht bekannt, und ging er noch von der Annahme aus, daß auch Salze bei niederen Temperaturen, wie das in älteren Arbeiten behauptet wurde, elektrolytische Leitfähigkeit zeigen. Aber schon die Tatsache, daß elektrolytische Leitfähigkeit, wenn auch erst bei sehr hohen Temperaturen, im Festen auftreten kann, zeigt, daß im festen Zustande Ionen vorhanden sind, daß aber die Beweglichkeit der Ionen äußerst gering ist.

Ob und in welchem Maße die Dissoziation sich bei dem Uebergange vom flüssigen in den kristallisierten Aggregatzustand ändert, läßt sich nicht bestimmen, immerhin ist eine Verminderung des Dissoziationsgrades möglich, die Hauptänderung liegt aber jedenfalls in der Veränderung der Ionenbeweglichkeit. Im Schmelzflusse können Stoffe gänzlich in ihre Ionen zerfallen, die Leitfähigkeit wird trotzdem von der inneren Reibung beeinflusst werden, geringere Leitfähigkeit kann trotz großem Dissoziationsgrad bei geringer Ionenbeweglichkeit gefunden werden. Der eigentliche Unterschied zwischen dem festen Zustand und dem flüssigen in bezug auf Elektrizitätsleitung wird darin zu suchen sein, daß bei ersterem die Ionen im Raumgitter festgelegt sind, d. h. die Schwingungen der Ionen sind so gering, daß unter der Einwirkung einer äußeren Kraft, wie es der elektrische Strom ist, eine Anordnung derselben in einer bestimmten Richtung nicht eintritt, daher auch keine Leitfähigkeit; erst bei höherer Temperatur werden die Schwingungen größer werden und auch Berührung und Anordnung möglich sein. Eine Wirkung der Ionen auf die Elektroden und Erzeugung eines Gegenstromes wird erst in der Nähe des Schmelzpunktes eintreten. Es sei noch bemerkt, daß bei hoher Temperatur viele Kristalle sich dadurch mehr dem Flüssigkeitszustand nähern, daß sie optisch isotrop werden.

Die Annahme, daß im festen Zustande die Ionen regelmäßig verteilt sind, wirkt Licht auf manche chemisch-kristallographischen Beziehungen, insbesondere auch auf Isomorphie und Polymorphie. Bei isomorphen Körpern vertreten sich zumeist chemisch-analoge Stoffe, bei welchen die Dissoziation eine ähnliche sein wird und die gleiche Ionenladung zeigen; die Verteilung der Ionen wird eine ähnliche sein.

Die Annahme, daß die Atome im Kristall nach Raumgittern verteilt sind, oder die ältere Annahme Sohnckes, nach welcher die Moleküle nach Raumgittern verteilt sind, wird zu ersetzen sein durch die, daß die Ionen nach Raumgittern verteilt sind; daneben wäre noch die Möglichkeit offen, daß in den Punktsystemen abwechselnd positive und negative Ionen, die sich im Gleichgewicht befinden, vorhanden sind. Da die Gleichgewichtslage der Kristallmoleküle wahrscheinlich auf elektrischen resp. magnetischen

1) Elektrolyse geschmolzener Salze, 3. Teil, Kap. V, Ionentheorie, S. 289 ff. Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Kraftlinien beruht, so wird die Entstehung solcher durch die Annahme der Ionen verständlicher. Wie weit aber die Elektronentheorie hier anwendbar, läßt sich vorläufig nicht sagen. Aus der Polymorphie ersehen wir, daß es Kraftlinien gibt, die nicht aus der Natur der Atome hervorgehen.

Polymorphie ist bekanntlich durch die verschiedene Leitfähigkeit der beiden heteromorphen festen Phasen ausgezeichnet. Die Polymorphie dürfte mit dem verschiedenen Dissoziationsgrad der Schmelzen oder Lösungen

zusammenhängen, denn bei Schmelzen ist der Einfluß der Temperatur ein sehr großer, und die Entstehung polymorpher Phasen hängt ebenfalls mit der Temperatur zusammen, während bei Lösungen deren Konzentration für die Entstehung der einen oder der anderen Form maßgebend ist, also auch der Dissoziationsgrad der betreffenden Lösung. Es ist möglich, daß bei polymorphen Phasen die Polymerie, wie auch größere oder geringere Zahl undissoziierter Moleküle eine Rolle spielt, jedenfalls dürften polymorphe Phasen verschiedene Ladungen aufweisen.

Diskussion.

Vorsitzender: Das gibt ja ganz neue Gesichtspunkte, daß es möglicherweise feste Stoffe gibt, die sogar sehr stark elektrolytisch gespalten sind. Das halten Sie für möglich?

Professor Doelter-Wien: Ja, auch die Theorie der wasserhaltigen Kristalle würde dadurch wesentlich erleichtert werden, weil Wasser nicht oder wenig dissoziiert und daher leichter als solches aus dem Kristall austreten kann.

Professor Tolloczko-Lemberg: Bei Gelegenheit dieses interessanten Vortrages möchte ich darauf aufmerksam machen, daß ich vor vier Jahren mit Professor Haber eine Arbeit in der Zeitschrift für anorganische Chemie veröffentlicht habe, wo nachgewiesen wurde, daß nicht nur Ionen in festem Zustande vorhanden sind, sondern daß man sogar die Elektrolyse durchführen kann. Wir haben z. B. Baryumchlorid tief unter seinem Schmelzpunkte elektrolysiert, und, falls der Elektrolyt karbonatfrei war, entstand an der Kathode quantitativ Baryumchlorür ($BaCl$). Falls aber dem $BaCl_2$ Baryumkarbonat zugefügt war, entstand in quantitativer Ausbeute Kohlenstoff. In beiden Fällen wirkten also sekundäre chemische Umsetzungen des kathodisch gebildeten Ba mit $BaCl_2$ eventuell $BaCO_3$. Dann haben wir natürlich auch die Polarisierung beobachtet und gemessen. Sogar feste Ketten ließen sich bauen, z. B.

Silberchlorid | Silber und Bleichlorid | Blei-Kette hat die EMK etwa 0,5 Volt bei 250°. Der Temperaturkoeffizient solcher Ketten wurde auch gemessen, er ist nicht groß, aber jedenfalls vorhanden.

Es steht also fest, daß in festem Zustande die Dissoziation in Ionen stattfinden kann.

Professor Doelter-Wien: Ich kenne natürlich diese Arbeit, bemerke aber, daß wegen des Baryumchlorids Königsberger den Einwurf gemacht hat, daß es bereits in halbflüssigem Zustande war.

Professor Tolloczko-Lemberg: Ja, wenn man nahe zum Schmelzen kommt. Aber man kann diese Polarisationserscheinung sogar bei 400° unter dem Schmelzpunkte des reinen $BaCl_2$ beobachten.

Professor Abegg-Breslau: Erstens möchte ich gern darauf hinweisen, daß Professor Lorenz in seinem Buche über die geschmolzenen Salze und die feuerflüssige Elektrolyse auch zu diesem Schlusse gelangt ist. Dann darf ich vielleicht auf eine Konsequenz des Nernstschen Verteilungssatzes aufmerksam machen. Wenn wir eine gesättigte Lösung haben, in der das Salz am Boden liegt, so wissen wir ja, daß in der gesättigten Lösung Ionen vorhanden sind; und wenn die Ionen, wie alle Molekelarten, einen endlichen Verteilungskoeffizienten zur festen Phase haben, so folgt daraus auch mit Notwendigkeit, daß in der festen Phase Ionen vorhanden sein müssen; da wir den Nernstschen Verteilungssatz wohl nicht preisgeben wollen, so ist die Ionisation im festen Zustande eine absolut notwendige Konsequenz.

Dr. Billiter-Aschersleben: Betreffs der Frage der Dissoziationsgröße in festem und flüssigem Zustande möchte ich die Ansicht aussprechen, daß die Dielektrizitätskonstante eine wesentliche Rolle spielt. (Professor Doelter-Wien: Gewiß!) Ich meine die Änderung der Dielektrizitätskonstante beim Schmelzen.

Die Beispiele von Messungen der Dielektrizitätskonstante, die auf den flüssigen und festen Zustand eines Körpers ausgedehnt wurden, sind zwar leider noch vereinzelt geblieben, sie sprechen aber dafür, daß die Dielektrizitätskonstante in der Regel im flüssigen Zustande bedeutend höher ist als im festen Zustande, z. B. bei Wasser und Eis. Ich glaube, daß man nach der Nernst-Drudeschen Theorie demnach wohl annehmen muß, daß die Dissoziationsgrößen im geschmolzenen Zustande im allgemeinen wahrscheinlich wesentlich größere sind als im festen Zustande, wenn auch im festen Zustande die Dissoziation jedenfalls vorhanden sein muß,