

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XVI. Jahrgang 1886.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1887.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 5. Juni 1886.

Herr E. Lommel bespricht und legt vor eine Abhandlung des Herrn Privatdozenten Dr. L. Graetz:

„Ueber die Elektricitätsleitung von festen Salzen unter hohem Druck.“

1) So ausgebildet die Erfahrungen und Vorstellungen sind, welche wir von der Elektricitätsleitung in gelösten Elektrolyten, Salzen und Säuren auf Grund der ausgedehnten Untersuchungen der letzten Jahrzehnte haben, so gering sind unsere Kenntnisse über den entsprechenden Vorgang bei festen respektive geschmolzenen Elektrolyten. Von vornherein sollte man erwarten, dass die elektrischen Vorgänge in einem homogenen Medium, z. B. in einem geschmolzenen Salze, einfachere seien als in einem nicht homogenen, einer Lösung von Salz in Wasser. Die Erfahrung hat bisher das Gegentheil bewiesen. Für die Elektricitätsleitung in Lösungen kennen wir einfache, vieles zusammenfassende Gesetze, für die Leitung in festen und geschmolzenen Salzen sind nur wenige, zerstreute Thatfachen bekannt, und alle unsere Kenntnisse darüber lassen sich durch die wenigen Zeilen zusammenfassen, welche Wiedemann¹⁾ in seinem Werke darüber schreibt:

1) Wiedemann, Elektricität I S. 558, 1882.

„Bei niederen Temperaturen leiten die festen Salze gar nicht, bei höheren beginnen sie schon weit unter ihrem Schmelzpunkt zu leiten und ihre Leitungsfähigkeit wächst mit erhöhter Temperatur.“

Jedoch diese wenigen Erfahrungen rechtfertigen schon den Schluss, dass die Elektrizität in solchen festen Elektrolyten ganz anders geleitet wird, als in Lösungen. Bei Lösungen kann man ja den elektrischen Widerstand gradezu identificiren mit dem mechanischen Widerstand, der sich der Bewegung der elektrolytischen Moleküle entgegensetzt. Damit würde übereinstimmen, dass geschmolzene Salze den Strom leiten, indem die Moleküle beweglich geworden sind, feste Salze aber nicht. Aber dass die blosse Temperaturerhöhung ein festes Salz leitend machen kann, noch lange bevor es seinen Charakter als fester Körper verliert, macht die Uebertragung der Beweglichkeit als Grund oder Mittel der Elektrizitätsleitung auf solche Körper unmöglich. Dazu hat — obwohl es eines weiteren Grundes kaum bedarf — in der jüngsten Zeit W. Kohlrausch¹⁾ im Jodsilber einen Körper genauer untersucht, dessen elektrischer Widerstand sich beim Erstarren, also beim Aufhören der Beweglichkeit, fast gar nicht ändert, und hat auch daraus den Schluss gezogen, dass ein Zusammenhang zwischen elektrolytischer Leitungsfähigkeit und mechanischer Zähigkeit für Jodsilber undenkbar ist — ein Schluss der aus der blossen Thatsache der Leitungsfähigkeit fester Salze mit derselben Nothwendigkeit zu ziehen war.

Es muss die Leitung der Elektrizität in solchen Körpern also auf andre Weise vermittelt werden, wie bei Lösungen, und da die Temperaturerhöhung einen so bedeutenden Einfluss auf die Leitungsfähigkeit hat, so schien die Hypothese berechtigt, dass die Wärmebewegung selbst mit bestimmend

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17 S. 642. 1882,

sei für die elektrische Leitung. Erhöhung der Temperatur bewirkt nun — wenn man die allgemeinen Vorstellungen der kinetischen Gastheorie auf feste und flüssige Körper überträgt — einerseits eine Erhöhung der lebendigen Kraft, andererseits dadurch auch eine Vermehrung der Zahl der Zusammenstöße der Moleküle. Beide Verhältnisse könnten bestimmend sein für den Uebergang der Elektrizität. Stellt man sich jedoch den Process der Elektrizitätsleitung als einen molekularen vor — wie es die Elektrolyse wahrscheinlich macht — so wird man in der Zahl der Zusammenstöße den wesentlichen Faktor sehen. Ist aber diese Ansicht berechtigt, so wird man auch ohne Temperaturerhöhung die festen Salze leitend machen können durch Erhöhung des Druckes, da auch die Druckerhöhung eine Vermehrung der Stosszahl hervorbringt. Die Stosszahl muss ja direkt wie die Geschwindigkeit der Moleküle und wie die Dichte des Mediums wachsen.

Von diesen Betrachtungen ausgehend habe ich versucht, ob man durch starke Erhöhung des Druckes bei der erwähnten Körperklasse dieselben Erscheinungen hervorbringen kann, wie durch Temperaturerhöhung und dieser Versuch hat ein vollständiges, positives Resultat ergeben. Ist diese Thatsache, dass man durch Druckerhöhung feste Salze leitend machen kann, einmal constatirt, so lassen sich dieser Frage noch andere Seiten abgewinnen, die ausser Zusammenhang mit den angeführten Ueberlegungen sind.

Bekanntlich hat Herr Spring¹⁾ in den letzten Jahren in einer Reihe von Arbeiten die Eigenschaften untersucht, welche feste Körper unter hohem Druck zeigen und er fand, dass ausser der Vereinigung von gepulverten Stücken des Materials zu kompakten Blöcken, auch durch Druck Legirungen von Metallen entstehen können, dass man Stoffe in

1) Spring, Bulletins de l'Académie royale de Belgique 2. Serie Bd. 45. 1878 bis 3. Serie Bd. 7. 1884.

allotrope Zustände überführen, chemische Verbindungen erzeugen, ja auch in gewissen Fällen Krystallisation hervorbringen können. Diese Resultate wurden zwar von Jannetaz¹⁾ und Friedel angezweifelt, aber dann von Friedel²⁾ selbst, nachdem Spring seine Versuche in Friedels Laboratorium wiederholt hatte, voll bestätigt. Nur die Krystallbildung durch Druck hält Herr Friedel noch nicht für streng bewiesen, obwohl er zugiebt, dass Anzeichen davon vorhanden seien. Wenn nun durch Druck eine Polymerisation oder Allotropie oder gar Krystallbildung eintritt, so muss diese auf die elektrische Leitungsfähigkeit einen deutlichen Einfluss haben, insbesondere dadurch, dass bei dieser Umwandlung die Zeit eine Rolle spielt, dass die Umwandlung nur allmählich vor sich geht.³⁾

Einige wenige Resultate, die bisher bekannt sind, lassen einen solchen Einfluss erkennen. So fand Beetz,⁴⁾ dass rothes (quadratisch krystallisirendes) Quecksilberjodid den Strom nicht leitet, aber schon bei 110°, wenn es in die gelbe oktaedrische Form übergeht, leitend wird. Fousserau⁵⁾ fand den Widerstand von gelbem krystallinischen Phosphor an 20000 mal so gross, als von rothem, den Widerstand von oktaedrischem Schwefel grösser als von prismatischem. Auch bei Flüssigkeiten scheint eine Polymerisation der Moleküle deutlichen Einfluss auf die elektrische Leitungsfähigkeit zu haben. So fand Grotrian,⁶⁾ dass bei Cadmiumsalzen das molekulare Leitungsvermögen um so kleiner ist, je grösser

1) Jannetaz, Neel et Clermont Bulletin de la société chimique de Paris. Bd. 40 p. 51. 1883.

2) Friedel ebendasselbst p. 526. 1883.

3) Spring, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 17. S. 1218. 1884.

4) Beetz, Pogg. Ann. Bd. 92. S. 457. 1854.

5) Fousserau Comptes rendus. 97. S. 996. 1883.

6) Grotrian, Wied. Ann. 18 p. 177. 1883.

die Concentration ist, was auf Polymerisation der Moleküle hinweist. Es könnten so auch durch hohen Druck sich Gruppen von Molekülen bilden, deren Leitungsfähigkeit eine bessere oder schlechtere sein könnte, als die der nicht polymerisirten Moleküle. Der Einfluss der Zeit, den ich bei einigen untersuchten Körpern feststellen konnte, lässt auf eine solche allmähliche Umlagerung in dem gepressten Salze schliessen.

Endlich will ich darauf hinweisen, dass die blosse That-
sache, dass durch hohen Druck die Salze leitend werden, auch die Erklärung zulässt, dass der starke Druck den Uebergangswiderstand aufhebt, welcher sich bei der gewöhnlichen Beobachtung immer zwischen Elektroden und Salz bilden kann. Es kann durch den blossen Uebergangswiderstand geschehen sein, dass bisher Salze bei niederen Temperaturen keine oder nur sehr schwache Leitung zeigten. Es wurden die Salze gewöhnlich geschmolzen und dann um die Elektroden herum erstarren gelassen und man nahm an, dass dadurch genügender Contact hergestellt würde. In dieser Weise wurden z. B. die Versuche von E. Wiedemann¹⁾ über Chlorblei und die erwähnten Versuche von W. Kohlrausch angestellt. Indess bilden sich beim Erstarren solcher Salze sicher häufig Risse und glatte Flächen, welche sich an die Elektroden nicht unmittelbar anlegen und daher einen grossen Uebergangswiderstand erzeugen. Bei Chlorblei z. B. hat Gross²⁾ dieses Verhalten direkt beobachtet. Auch die Kontakte, wie sie Gross herstellt, durch einfach aufgegossenes Quecksilber bieten keine Gewähr für den Ausschluss erheblicher Uebergangswiderstände. Es wäre daher möglich, dass der durch den Druck genügend gewordene Contact es ist, welcher die starke Erhöhung der Leitungsfähigkeit bedingt. Ich

1) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 154. p. 318. 1875.

2) Gross, Monatsberichte der Berl. Akad. S. 501. 1877.

habe noch keinen entscheidenden Versuch anstellen können, welcher diese Möglichkeit bestätigte oder widerlegte. Die constatirte Thatsache verlöre dadurch nichts an Interesse. Es würde dadurch eben bewiesen sein, dass Salze bei gewöhnlicher Temperatur im festen Zustand die Elektrizität gut leiten, wenn man nur genügenden Contact herstellt.

Apparate und Beobachtungsmethode.

2) Der Apparat zum Pressen der Salze bestand aus einer starken Schraubenpresse, einem Presscylinder und einem Pressstempel.

Als Presscylinder benutzte ich zwei etwas verschieden construirte Apparate. Der meist benutzte Apparat bestand aus einem Hohlcylinder aus Gussstahl von 2,3 cm Wandstärke, 5,8 cm Höhe und einer genau ausgebohrten Cylinderhöhle von 1,9 cm Durchmesser. Der Cylinder war in der Mitte sorgfältig aufgeschnitten und die beiden Hälften konnten durch Dübel aneinander gepasst werden. An der äusseren Cylinderwand war oben und unten ein Schraubengewinde eingeschnitten. Das obere dient dazu, um einen Ring zum Zusammenhalten der beiden Hälften aufzuschrauben, das untere, um den Cylinder in die seitliche Wand einer Bodenplatte von Gussstahl einzuschrauben, die eine Dicke von 2,3 cm hatte. Man konnte durch Abschrauben des Ringes und Bodens und Auseinandernehmen der beiden Hälften des Cylinders die gepressten Salzblöcke leicht intakt herausnehmen.

Der andere Presscylinder war nicht aufgeschnitten, sondern bestand aus einem einzigen Stück, in welches von unten her durch eine starke Schraube der Boden eingeschraubt wurde. Bei diesem Apparat mussten die Salzblöcke nach Abschraubung des Bodens durch Anwendung der Schraubenpresse selbst herausgepresst werden.

In den Boden der Apparate war seitlich eine Klemmschraube für die Leitung eingesetzt.

Der Pressstempel bestand aus einem sorgfältig abgedrehten Eisencylinder, welcher in den Hohlraum des Cylinders passte, mit einem breiteren Kopf, auf welchen die Schraube der Presse durch ein zwischen gelegtes Metallstück wirkte. An dem Kopf des Stempels war die zweite Klemmschraube angebracht. Cylinder und Stempel mussten von einander isolirt werden. Ich benutzte dazu anfänglich Papier, dann aber, was weit sicherer und bequemer war, Glimmer. Aus der Glimmerfabrik von Raphael in Breslau erhielt ich Glimmerscheiben von ca. 0,1 mm Dicke, welche leicht cylinderförmig gebogen und an die Wand der Höhlung angelegt werden konnten. Die Ränder lagen noch 3—4 mm übereinander. Zu jedem Versuch wird ein neues Glimmerblatt genommen. Selbstverständlich überzeugte ich mich von der genügenden Isolation, die stets ausgezeichnet war. Die Wand der Höhlung des Cylinders ebenso wie der Mantel des Stempels wurden ausserdem von Zeit zu Zeit frisch lackirt, sobald durch die Reibung die dünne Lackschicht gelitten hatte. In den Hohlraum des Presscylinders wurde das Salz gebracht, zuerst mit dem Stempel festgestampft, und dann dem hohen Druck unterworfen. Um ein Mass für die Zusammendrückung zu haben, wurde durch einen Messingkeil, der zwischen die obere Fläche des Cylinders und den Kopf des Stempels eingeschoben wurde, die Höhe des Salzcyinders bestimmt. Ausserdem wurde nach Beendigung des Versuches die Höhe des Salzblockes direkt gemessen. Die Schraubenpresse (mit viereckigem Gewinde) war aus starkem Schmiedeeisen verfertigt. Der Schraubenumfang verhielt sich zur Höhe wie 11:1. An dem Schraubenkopf wirkte ein eiserner zweiarmiger Hebel von je 50 cm Länge, der die Kraft um das 28 fache zu verstärken gestattete. Dieser Apparat gestattete natürlich nicht eine Messung der Drucke, sondern nur eine Schätzung des

Maximaldrucks. Unter der Annahme, dass die angewendete Maximalkraft 50 Kilo an den Enden des Hebels beträgt, berechnet sich der Maximaldruck (da die gepresste Fläche $2\frac{1}{2}$ cm beträgt) zu

$$\frac{50 \cdot 28 \cdot 11 \text{ Kilo}}{2,5} = \text{ca. } 6200 \text{ Atmosphären.}$$

Indess wird dieser Druck sicher nicht erreicht wegen der Reibungswiderstände des Apparates. Wenn ich schätzungsweise annehme, dass diese 25–30% der Kraft absorbiren, so bliebe ein Maximaldruck von

4000–4500 Atmosphären.

Dass dieses ungefähr die erreichte Grösse des effektiven Druckes ist, schliesse ich aus Folgendem. Herr Spring,¹⁾ der mit einem Apparat arbeitete, welcher Druckmessungen gestattete, giebt an, dass Kupfervitriol, welches als Pulver bekanntlich fast weiss ist, unter einem Druck von 3000 Atmosphären anfängt, zusammenzuwachsen und dabei nur an den Rändern blau ist. Bei einem Druck von 4000 Atmosphären ist es durch und durch blau, aber blasser als Kupfervitriolkrystalle. Bei einem Druck von 6000 Atmosphären wird es wieder ganz dunkelblau. Mit meinem Apparat konnte ich nun dem gepulverten $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ eine durch und durch blaue, aber etwas blässere Farbe wiedergeben. Ich darf daraus schliessen, dass ich den Druck von etwa 4000 Atmosphären erreicht habe. Auch sonst konnte ich dieselben Erscheinungen hervorbringen, die Spring mit Drucken bis zu 4000 Atmosphären erreicht hat. Stoffe, die höhere Drucke, von 5000 Atmosphären an, zum Zusammenwachsen erfordern, konnte ich auch nicht in fester, nicht zerbröckelnder Form erhalten. Falls mir eine Fortsetzung dieser Versuche möglich sein wird, wird das wichtigste Erforderniss

1) Spring, Bulletin de l'Académie de Belgique 2. Serie Bd. 49. p. 360. 1890.

ein Pressapparat sein, der Druckmessungen gestattet und eine Einrichtung, die gestattet, im Vakuum zu arbeiten.

Zur elektrischen Messung wurde die Wheatstone'sche Brückencombination benutzt mit Anwendung von Wechselströmen, die durch einen Schlittenapparat erzeugt wurden. Die Stromunterbrechungen wurden durch eine kleine elektromagnetische Maschine bewirkt, deren Axe ein Rad mit isolirenden und leitenden Scheiben trug und die von einem Daniell getrieben wurde. In der Brücke war ein Elektrodynamometer nach Kohlrausch. Die andren Zweige wurden von einem Universalwiderstandskasten gebildet.

Die Kontaktflächen des Presscylinders und Stempels bestanden aus Platin. Dasselbe wurde zuweilen platinirt. Da aber die Platinirung bei dem starken Druck sich gewöhnlich vom Platin löste und dann an dem Salz haftete, so wurde meistens ohne Platinirung der Elektroden gearbeitet. Die Kontaktflächen hatten je $2\frac{1}{2}$ cm Fläche, so dass jedenfalls nur eine sehr geringe Polarisation bestehen bleiben konnte, wenn sie überhaupt auftrat. Platinirte und nicht platinirte Elektroden gaben keine Differenz, die gegen die Unsicherheit der Druckbestimmung irgendwie ins Gewicht fallen konnte. Mit dieser Anordnung konnte ich noch bequem 5 Millionen Siemens Einheiten messen. Die Länge des durchströmten Salzcyllinders machte ich im Minimum zu 0,6 mm, so dass ich, da der Querschnitt 2,5 cm betrug, im Maximum spezifische Widerstände (gegen Quecksilber) von

$$2 \cdot 10^{12}$$

bestimmten konnte.

Die Vorbereitung der Substanzen und die Erkennung hygroskopischer Feuchtigkeit.

3) Die untersuchten Salze waren käuflich reine, nur von Chlorsilber habe ich mir selbst ausserdem eine Portion durch Fällern mit reiner Salzsäure aus salpetersaurem Silber

hergestellt, die aber die gleichen Resultate gab, wie die käufliche. Die untersuchten Salze wurden entweder geschmolzen, im Exsikkator erkalten gelassen, dann sorgfältig aber rasch gepulvert und im Exsikkator aufbewahrt, oder sie wurden, soweit sie die Erhitzung ohne Zersetzung ertrugen, stark erhitzt, im Exsikkator aufbewahrt und kurz vor dem Gebrauch gepulvert. Die stark hygroskopischen Salze machten zuerst grosse Schwierigkeit; man konnte nicht sicher sein, ob sie nicht trotz dieser Vorbereitung Wasser noch enthielten oder rasch wieder angezogen hatten. Der Versuch giebt aber selbst untrügliche Mittel, um diese Fehlerquelle, wo sie vorhanden ist, zu entdecken. Enthält nämlich ein Salz hygroskopische Feuchtigkeit und wird es mit dieser dem starken Druck ausgesetzt, so muss allmählich die Feuchtigkeit sich in die untersten Schichten des gebildeten Salzcylinders ziehen und es muss daher, falls das trockene Salz schlechter leitet als die Salzlösung, mit der Zeit eine Zunahme des Widerstandes sich bemerkbar machen, um so mehr, je mehr sich die gesammte Feuchtigkeit nach unten gezogen hat. Sobald man dann aber den Druck plötzlich aufhebt, muss die condensirte Feuchtigkeit rasch sich capillar in die Höhe ziehen und man muss sofort nach dem Aufhören des Druckes eine grosse Abnahme des Widerstandes finden, während bei trockenen Salzen in Folge des dann geringeren Contactes zwischen Stempel und Salz umgekehrt das Aufhören des Druckes von einer Zunahme des Widerstandes begleitet sein muss.

Der Versuch giebt genau diese Erscheinung. Von den vielfachen, in gleicher Weise verlaufenden Beobachtungen seien folgende angeführt.

Chlornatrium, bei etwa 130° getrocknet, gab, nachdem es durch den Maximaldruck gepresst war, zu folgenden Zeiten t folgende Widerstände w:

t	w
11 ^h 5 ^m	7000 S. E.
11 ^h 50 ^m	15500
12 ^h 10 ^m	17200

Nun wurde der Druck aufgehoben; eine sofortige Messung ergab

12 ^h 11 ^m	6000
---------------------------------	------

Der Widerstand nahm dann, bei aufgehobenem Druck, noch weiter ab, bis

12 ^h 30 ^m	2050
---------------------------------	------

Nun wurde der Maximaldruck wieder angebracht und es stieg der Widerstand

12 ^h 31 ^m	4820
12 ^h 40 ^m	6000
1 ^h 20 ^m	13000
4 ^h	33000

Der Druck wurde aufgehoben und sofort fiel er auf

4 ^h 1 ^m	8700
-------------------------------	------

Es ist dabei zu bemerken, dass dieses Salz, als es nur einfach zusammengestampft war, ohne Anwendung des hohen Druckes, trotz seiner relativ bedeutenden Feuchtigkeit mehr als 5 Millionen S. Widerstand hatte.

Bei diesem Versuch war von vornherein sicher, dass Feuchtigkeit vorhanden war. Eine andere Probe von Chlornatrium, bis zur Rothgluth erhitzt und im Exsikkator getrocknet, dann rasch gepulvert, gab aber auch folgende Resultate.

Maximaldruck — Widerstand	120000 S
Druck 0 — sofort	95000
Maximaldruck — nach 4 Stunden	450000
Druck 0 — sofort	110000

Das Salz hatte daher noch oder wieder Feuchtigkeit enthalten.

Von diesen beiden Erscheinungen ist namentlich die zweite charakteristisch und beweisend für vorhandene Feuchtigkeit. In andren Fällen kam es vor, dass sich nur eine

allmähliche Zunahme des Widerstands ohne Zurtückspringen von w nach aufgehobenem Drucke zeigte. Obwohl Gründe vorliegen, anzunehmen, dass die blosse Zunahme von w nicht durch einen Feuchtigkeitsgehalt bedingt ist, sondern von einer direkten Wirkung des Druckes abhängt, schliesse ich doch aus dieser Mittheilung alle Versuche mit Substanzen aus, bei denen sich eine allmähliche Widerstandszunahme zeigte. Diese erfordern noch genauere Untersuchung und der Verdacht eines Feuchtigkeitsgehalts ist bei ihnen nicht ausgeschlossen.

Verlauf der Erscheinungen.

4) Bei den andren Substanzen, die ich vorläufig genauer untersucht habe, ergab sich entweder, dass der specifische Widerstand bei Anwendung des Maximaldrucks sofort stark fiel und den erreichten Werth beibehielt — mit kleinen Schwankungen, die sich aus Temperaturänderungen erklärten — oder dass der Widerstand erst allmählich im Laufe mehrerer Stunden zu einem Minimalwerthe kam. Zu der ersten Klasse gehören Jodsilber, Bromsilber, Chlorsilber, zur zweiten Jodblei, Bromblei, Chlorblei und salpetersaures Natron. Nach Anwendung des Maximaldrucks muss man eine Zeit lang — gewöhnlich nahm ich 1 Stunde — warten, bis die durch die Compression erzeugte Temperaturerhöhung sich ausgeglichen hat.

Die Versuche mit Körpern der ersten Klasse erfordern keine weitere Besprechung. Wenn z. B. eine Quantität Jodsilber, die einfach zusammengestampft einen Widerstand von 97000 S hatte, eine Stunde nach der Anwendung des Maximaldrucks einen Widerstand von 73,8 S zeigte, und im Laufe eines Tages bei mehreren Bestimmungen w zwischen 70 und 78 S schwankte, so ist eben durch die Druckerhöhung der specifische Widerstand von $4500 \cdot 10^6$ auf $20,1 \cdot 10^6$ gefallen, also auf mehr als den zweihundertsten Theil des Anfangswerthes.

Bei den Körpern der zweiten Klasse treten aber mehrere Fragen auf. Der typische Verlauf des Versuchs ist z. B. durch folgende Beobachtung an Bromblei gegeben.

Bromblei einfach zusammengestampft hatte $w > 5$ Millionen S.

Maximaldruck angebracht um $9^h 10^m$.

Dann ergaben sich folgende zusammengehörige Werthe der Zeit t und des Widerstandes w .

t	w
$10^h 8^m$	450000
$10^h 25^m$	312000
$10^h 55^m$	263000
$11^h 40^m$	250000
$2^h 30^m$	220000
4^h	220000
6^h	219000
nach 15 Stunden	219000

In dieser Weise verliefen die Versuche alle, nur dass der Endzustand bald langsamer bald rascher erreicht wurde.

Dies Resultat kann entweder durch den Apparat bedingt sein oder in der Natur der Substanz begründet sein.

In der ersten Hinsicht könnte man annehmen, da die Contactflächen verhältnissmässig gross und nicht absolut eben sind, dass der Druck nicht sogleich an allen Stellen des Salzes derselbe ist, sondern dass eine allmähliche Verschiebung der Salzmoletüle stattfindet, bis der Druck ausgeglichen sei. Doch sehe ich nicht ein, warum dann bei den Körpern erster Klasse nicht dieselbe Erscheinung auftreten sollte.

Man könnte auch annehmen, dass die Luftschichten, welche zwischen den einzelnen Salzpartikeln sich befinden, so lange es in Pulverform ist, sich verhältnissmässig langsam entfernen, so dass der Contact zwischen den einzelnen Particeen allmählig ein besserer wird. Zur vollen Entscheidung dieser Frage müsste der Apparat so eingerichtet sein, dass man Compressionen im Vakuum vornehmen kann. Doch spricht

das Verhalten der Körper erster Klasse dagegen. Einen indirekten Beweis gegen diese Annahme führte ich auf folgende Weise. Wenn allmählich nach oben sich ziehende Lufttheilchen der Grund dieser Erscheinung sind, so müsste die Erscheinung compensirt werden können, wenn die Anzahl der Berührungspunkte zwischen Salz und Elektrodenfläche sehr gering ist. Ich habe zu dem Zwecke sowohl die Boden- als die Stempel Elektroden stark cannellirt und alle Vertiefungen durch Firniss isolirt, so dass der Strom nur in wenigen Punkten in das Salz eintreten konnte. Etwaige Luftschichten, die sich in die Höhe gezogen hätten, müssten die Anzahl der Kontaktpunkte verringern, also den Widerstand scheinbar grösser machen. Das war aber nie der Fall.

Es bleibt, so viel ich sehe, nur die Annahme übrig, dass in diesen Salzen eine allmähliche Umlagerung oder Polymerisation der Moleküle vor sich geht, wie es in der Einleitung aus Spring's Versuchen schon als wahrscheinlich hingestellt ist. Eine solche Aenderung könnte die Leitungsfähigkeit vergrössern oder auch verkleinern. Es scheinen gewisse Salze auch allmählich schlechter leitend zu werden, jedoch ist es mir noch nicht möglich, die dabei auftretenden Erscheinungen streng von denen zu unterscheiden, die durch einen Feuchtigkeitsgehalt hervorgerufen werden.

Versuche.

5) Im folgenden stelle ich diejenigen Versuche zusammen, die bisher bei vielfacher Wiederholung unter variirten Bedingungen immer im Wesentlichen dieselben Resultate gegeben haben. Als Druck 0 bezeichne ich denjenigen Druck, unter dem das Salz stand, wenn es einfach fest zusammengestampft war und der Stempel nur mit der Hand angedrückt war. Als Druck „4000 Atmosphären“ bezeichne ich den erreichten Maximaldruck. Da durch die Schraube die aufgewendete Kraft um mehr als das 300 fache vergrössert wurde, so ist

klar, dass der Maximaldruck nicht immer genau derselbe sein konnte, da die Maximalkraft eines Mannes nicht stets genau dieselbe ist und die Abweichungen mit 300 multiplicirt in den Maximaldruck eingehen. Daraus lassen sich die Abweichungen in den Zahlen bei verschiedenen Versuchen leicht erklären. Bei genauer Druckmessung erwarte ich ganz constante Zahlen. Ausser den beobachteten Widerständen w in S. E. ist noch der specifische Widerstand s und die Höhe (Länge) des durchströmten Salzcyinders h angegeben.

Die specifischen Widerstände beziehen sich auf Quecksilber = 1.

I. Jodsilber.

1. Versuch

p	h	w	s
0	5,98 ^{mm}	97000	4500. 10 ⁶
4000A.	0,99	73,8	20,1. 10 ⁶

2. Versuch

p	h	w	s
0	6,8	40000	1600. 10 ⁶
4000A.	2,8	390	87. 10 ⁶

3. Versuch

p	h	w	s
0	5,0	35000	1900. 10 ⁶
4000A.	0,8	46	16,2. 10 ⁶

Es wird also durch den Druck von 4000 Atmosphären der specifische Widerstand des AgJ auf $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{200}$ seines ursprünglichen Werthes (der natürlich je nach der Stärke des Zusammenstämpfens verschieden war) gebracht.

Mit der Zeit änderte sich der Widerstand des gepressten Salzes nicht. Nach 16stündigem Stehen gab das Salz des 2. Versuches z. B. $w = 388$.

Wohl aber ändert sich der Widerstand ziemlich erheblich durch Temperaturänderungen, so dass schon der Durch-

gang eines einigermaßen starken Stromes eine Abnahme des Widerstands hervorbringt. Man muss deshalb mit ganz schwachen Strömen arbeiten und möglichst rasche Bestimmungen machen. Nach den Versuchen von W. Kohlrausch ist s bei 86° für $\text{AgJ} = 1000 \cdot 10^6$. Ich habe bei 20° zwischen 1600 und $4500 \cdot 10^6$ gefunden, was bei der Verschiedenheit des Contactes nicht auffallend ist. Durch den Druck von 4000 Atmosphären erlangt AgJ denselben Widerstand, den es bei der Temperatur $134\text{--}138^\circ$ hat.

Ähnliche Werthe, wie in den 3 angeführten Versuchen erhielt ich stets, bei allen Proben.

II. Chlorsilber.

Die Versuche verliefen ganz ähnlich.

Versuch 1.	p	h	w	s
	0	5,5	150000	$7200 \cdot 10^6$
	4000 Atm.	1,14	170	$40,5 \cdot 10^6$
Versuch 2.	p	h	w	s
	0	1,8	20000	$3000 \cdot 10^6$
	4000 Atm.	0,8	402	$135 \cdot 10^6$
Versuch 3.	p	h	w	s
	0	5,4	160000	$5490 \cdot 10^6$
	4000 Atm.	1,1	162	$43,5 \cdot 10^6$

Der spezifische Widerstand nahm also ab bis auf circa $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{1000}$ seines Anfangswerthes. Er erreichte durch den Druck dieselbe Grösse, die er durch eine Temperaturerhöhung auf $220\text{--}230^\circ$ erreicht hätte.

Bei Chlorsilber zeigte sich noch mehr wie bei Jodsilber ein starker Einfluss der Temperatur, so dass nur ganz schwache Ströme (ein Meidinger im primären Strom — die sekundäre Rolle des Schlittenapparates ganz herausgezogen) benutzt wurden. Bei einigermaßen starken Strömen kehrte der Spiegel des Dynamometers während der Messung selbst um, indem er Abnahme des Widerstands zeigte.

III. Bromsilber.

Versuch 1.	p	h	w	s
	0	3,9	800000	21000. 10^6
	4000 Atm.	1,3	420	86,1. 10^6
Versuch 2.	p	h	w	s
	0	5,5	300000	15000. 10^6
	4000 Atm.	2,1	810	151. 10^6
Versuch 3.	p	h	w	s
	0	4,2	180000	12600. 10^6
	4000 Atm.	1,5	1050	204. 10^6

Auch hier hielt sich der Widerstand stets auf derselben Höhe, den er schon eine Stunde nach dem Pressen hatte. Der Druck bewirkt dieselbe Abnahme des specifischen Widerstands wie eine Temperaturerhöhung von $150-160^\circ$.

In den folgenden Tabellen sind diejenigen Körper enthalten, welche erst allmählich den Minimalwerth des Widerstands erreichen. Ich gebe bei jedem eine Reihe vollständig, dann bei zwei anderen Reihen nur den Endwerth des Widerstands und bemerke, dass dieser Endwerth nach 7—16 Stunden stets erreicht war, dass er aber zuweilen schon nach 3—4 Stunden sich einstellte (die Zeit immer gerechnet von einer Stunde nach der Anbringung des Maximaldrucks).

Die Salze Chlorblei, Bromblei, Jodblei gaben zwar feste Blöcke nach dem Pressen, indess schien es doch zuweilen, als ob der Druck nicht vollständig ausreiche, um vollkommenes Aneinanderwachsen der Theile zu bewirken.

IV. Chlorblei.

Versuch 1.	p	h	t	w	s
	0	6,3	8 ^a	> 800000	> 1800. 10^6
	4000 Atm.	2,6	9 ^b 35	220000	238,1. 10^6
	"	"	9 ^b 45	153000	160,5. 10^6
	"	"	9 ^b 55	131000	137,5. 10^6
	"	"	2 ^a	110000	115,5. 10^6
	"	"	6 ^a	108000	113,4. 10^6
	"	"	8 ^b d. p. a. m.	108000	113,4. 10^6

Versuch 2.	p	h	w	s
	0	8,4	> 5 Mill.	> 1610. 10^8
	4000 A.	5,0	805000	167,7. 10^8
Versuch 3.	p	h	w	s
	0	4,8	> 2 Mill.	> 1150. 10^8
	4000 A.	2,5	80000	88. 10^8
Versuch 4.	p	h	w	s
	0	5,2	> 3 Mill.	> 1540. 10^8
	4000 A.	2,8	96000	93,3. 10^8

Für dieses und die folgenden Salze liegen keine Messungen vor, aus denen sich entnehmen liesse, welcher Temperaturerhöhung dieser Druck äquivalent ist. Beim Schmelzpunkt (580°) hat nach Braun¹⁾ Chlorblei den specifischen Widerstand $0,00004 \cdot 10^8$. Für zwischenliegende Temperaturen liegen nur die nicht auf absolute Zahlen umzurechnenden Angaben von E. Wiedemann²⁾ vor.

V. Bromblei.

Das Salz wurde besonders sorgfältig fein gepulvert, doch waren bei manchen Versuchen von dem gebildeten Salzcylinder kleine Theile verhältnissmässig leicht abzubröckeln. Nichts desto weniger ergab sich eine bedeutende Abnahme des specifischen Widerstandes.

Versuch 1.	p	h	t	w	s
	0	4,3	8 ^h 10 ^m	> 5000000	> 3150. 10^8
	4000 A.	2,3	10 ^h 8 ^m	450000	540. 10^8
	"	"	10 ^h 25 ^m	312000	374,4. 10^8
	"	"	10 ^h 55 ^m	263000	315,6. 10^8
	"	"	11 ^h 40 ^m	250000	300. 10^8
	"	"	2 ^h 30 ^m	220000	264. 10^8
	"	"	4 ^h	220000	264. 10^8
	"	"	6 ^h	219000	262,8. 10^8
	"	"	8 ^h d. p. a. m.	219000	262,8. 10^8

1) Braun, Pogg. Ann. Bd. 154, S. 188, 1875.

2) E. Wiedemann, Pogg. Ann. Bd. 154, S. 818. 1875.

Versuch 2.	p	h	w	s
	0	5,2	>5000000	>2700. 10 ^s
	4000 A.	3,5	395000	316. 10 ^s

Versuch 3.	p	h	w	s
	0	4,2	>3000000	>2100. 10 ^s
	4000 A.	2,2	320000	327. 10 ^s

Die Druckerhöhung bringt also den specifischen Widerstand auf etwa $\frac{1}{10}$ seines Anfangswerthes.

VI. Jodblei.

Versuch 1.	p	h	t	w	s
	0	4,8	8 ^h 30	>2000000	>1150. 10 ^s
	4000 A.	2,5	9 ^h 40	750000	800. 10 ^s
	"	"	1 ^h 10	150000	169. 10 ^s
	"	"	6 ^h	130000	145. 10 ^s
	"	"	8 ^h d. p. a. m.	132000	147. 10 ^s

Versuch 2.	p	h	w	s
	0	5,2	>5000000	>2700. 10 ^s
	4000 A.	2,7	290000	295. 10 ^s

Versuch 3.

Bei diesem Versuch wurde die erste Messung (bei $p=0$) ausgeführt, als das Salz warm, etwa bei 130°, eingefüllt wurde und der Druck auf das warme Salz ausgeübt.

p	h	w	s
0	4,1	500000	350. 10 ^s
4000 A.	2,8	8000	8,2. 10 ^s

Dieser kleine Werth von s war schon 70 Minuten nach dem Pressen vorhanden und blieb constant. Etwa 24 Stunden nachher ergab sich derselbe Werth $w=8000$ S. Das herausgenommene Salz zeigt keine besondere Eigenthümlichkeit. Doch ist dieser Punkt. Einfluss der Temperatur beim Pressen, noch besonders zu untersuchen.

VII. Salpetersaures Natron.

Dieses Salz zeigte stets eine bedeutende Abnahme des Widerstands unter Druck, doch waren die Werthe ganz aussergewöhnlich schwankend. Ich vermute auch hier einen erheblichen Einfluss der Temperatur beim Pressen auf den Zustand des Salzes. Ich will desshalb nur einen Versuch angeben, bei dem die Abnahme von s eine mittlere war.

p	h	w	s
0	12,6	> 5 Mill.	> 1000. 10 ⁸
4000 A.	6,9	190000	90. 10 ⁸

Oft war die Abnahme aber eine viel grössere, zuweilen auch eine erheblich kleinere, ohne dass ich diese Verschiedenheit noch bisher genauer untersuchen konnte.

Weitere Versuche sollen dieses Gebiet weiter aufklären.
