

Ueber die Elektrizitätsleitung einiger natürlich kristallisierter Oxyde und Sulfide und des Graphits.

Nebst Anhang: **Ueber einige polymorphe Modifikationen.**

Von

Joh. Königsberger und O. Reichenheim.

Mit Taf. IV.

Die älteren Arbeiten über das elektrische Verhalten der Metallsulfide hat W. MÖNCH¹ in der Einleitung seiner eingehenden Untersuchung aufgezählt und hat eine Reihe von Messungen an z. T. aus Pulvern gepreßten, z. T. aus Kristallen herausgeschnittenen Stäben vorgenommen. Ebenso hat F. STREINTZ² über zusammengepreßte Pulver Untersuchungen angestellt. F. BEIJERINCK³ hat eine große Anzahl hauptsächlich qualitativer Messungen über das Leitvermögen der kristallisierten Mineralien unternommen und die Resultate eigener und fremder Untersuchungen mit Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung und Kristallform der Substanzen in Tabellen zusammengestellt. Genaue Messungen über die Leitfähigkeit des Eisenglanz sind von H. BÄCKSTRÖM⁴ und über die des Kupfersulfür von BODLÄNDER und IDASZEWSKI⁵ angestellt worden.

¹ W. MÖNCH, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XX. 365. 1905.

² F. STREINTZ, Phys. Zeitschr. 4. 106. 1903.

³ F. BEIJERINCK, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XI. 403. 1897.

⁴ H. BÄCKSTRÖM, Verh. d. k. Akad. Wiss. Stockholm 1894.

⁵ G. BODLÄNDER und K. S. IDASZEWSKI, Zeitschr. f. Elektrochemie. 11. 161. 1905.

Bei allen Messungen fällt der Unterschied auf, der sich in dem Verhalten ein und derselben Substanz zeigt, wenn sie einmal aus Pulvern in Stabform gepreßt, das andere Mal aus einem Kristall als Stab herausgeschnitten ist. Bei dem gepreßten Pulver scheinen zu dem Eigenwiderstand der Substanz noch die bekannten Kontaktunregelmäßigkeiten der einzelnen Körner bezw. Kohärerwirkungen hinzuzutreten, und es ist nicht möglich, ihren wirklichen Widerstand zu messen. Meist zeigen die gepreßten Pulver einen abnorm hohen Widerstand, verglichen mit dem kompakter Kristallstücke. So konnte W. MÖNCH¹ feststellen, daß die gepreßten Bleiglanzzylinder einen ca. hundertmal größeren spezifischen Widerstand als die aus den gleichen Kristallen durch Spaltung hergestellten Prismen besitzen. Außerdem zeigen die Temperaturkurven der gepreßten Stücke große Unregelmäßigkeiten, und die Widerstände der gepreßten Zylinder sind oft nicht konstant, sie ändern sich mit der Zeit ohne äußere Einwirkung.

Daher müssen natürliche oder künstliche Kristalle oder aus dem Schmelzfluß erstarrte Körper zur Messung verwandt werden. Allerdings sind auch diese nicht stets geeignet. In den Kristallen können fremde Beimengungen den Widerstand verändern. Schon dünne Schichten schlechtleitender Einlagerungen vergrößern den Widerstand eines guten Leiters in der zur Schicht senkrechten Richtung erheblich, gutleitende Einlagerungen verkleinern ihn in der zur Schicht parallelen Richtung. Dagegen können geringe Beimengungen besser oder schlechter leitender Substanzen, wenn sie homogen verteilt sind, nur eine Änderung der Leitfähigkeit hervorrufen, die dem Leitvermögen und dem Prozentgehalt dieser Fremdkörper proportional ist. Direkte Durchwachsungen eines guten Leiters in einem schlechten (dieses haben wir nur beim Zinnstein gefunden) verursachen erhebliche Fehler in den Resultaten. Durchwachsene Stücke sind aber leicht daran zu erkennen, daß sie nur an einzelnen Stellen in der Richtung der Durchwachsung gut leiten. Eine weitere sehr wichtige Fehlerquelle wurde von Herrn O. WEIGEL² in einer

¹ W. MÖNCH, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XX. 413. 1905.

² O. WEIGEL, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXI. 325 ff. 1905.

höchst interessanten Untersuchung festgestellt. Er fand, daß einige Kristalle poröse Struktur zeigen, die durch Osmose nachgewiesen werden kann. Diese Körper zeigen unipolare Leitung und einen von der Struktur und dem Gehalt an absorbiertem Wasser abhängigen Widerstand. Bei den von uns vorgenommenen Messungen wurde alles Material ausgeschlossen, das unipolare Leitung und hohen, an verschiedenen Stellen verschiedenartigen Widerstand zeigte. Im allgemeinen ist der Widerstand der bestleitenden Stücke eines Minerals als der richtigste anzusprechen, zumal wenn man, wie dies bei dieser Untersuchung stets geschehen aber im folgenden nicht jedesmal erwähnt wird, bei verschiedenen Stäben denselben spezifischen Widerstand findet. Das Aussuchen brauchbaren Materials ist recht mühsam; so konnte eine große Reihe von Stäben, die schon aus ausgesuchten guten Kristallen durch die Firma R. FÜESS hergestellt waren, wegen Inhomogenität des Materials nicht gebraucht werden. Die alpinen Kluftminerale scheinen zu den am meisten homogenen Mineralien zu gehören.

Bezüglich der Beschreibung der Versuchsanordnung zur Messung der Widerstände und Erzielung der hohen und tiefen Temperaturen sei auf die Inauguraldissertation des einen von uns¹ verwiesen. Hier seien nur folgende Punkte hervorgehoben: 1. Durch den Ofen zur Erhitzung der Mineralien wurde Stickstoff geleitet; auf diese Art sind chemische Veränderungen der Mineralien möglichst vermieden. 2. Die verwandten Isolatoren, amorpher Quarz und eine Mischung von Calciumcarbonat und Wasserglas haben auch bei 1000° eine im Verhältnis zu den untersuchten Mineralien äußerst kleine Leitfähigkeit. 3. Möglichst gute Kontakte wurden dadurch hergestellt, daß auf den Kontaktflächen der Mineralien auf galvanischem Wege Kupfer oder Platin oder beides übereinander niedergeschlagen wurde; verkupfert wurde vermittelst der von KOHLRAUSCH angegebenen cyanalkalischen

¹ O. REICHENHEIM, Über die Elektrizitätsleitung einiger natürlich kristallisierter Oxyde und Sulfide und des Graphits. Freiburg i. B. Inaug.-Diss. 1906.

Lösung, platinirt wurde mit einer Platinchloridlösung, nachdem die Kontaktflächen mit Alkohol und einer Cyankalilösung gereinigt waren. Bei hohen Temperaturen scheint sich der Kontakt auch ohne Verkupferung oder Platinierung leicht herzustellen. Vielleicht liegt das an der größern Plastizität des Platins. Als Elektroden wurden platinirte Platin-, amalgamierte Kupfer- und Bleielektroden, die mit Bleiamalgam bestrichen waren (bis ca. 150°), benutzt. Um die Übergangswiderstände bei hoher Temperatur zu prüfen, wurde ein Eisenstab von 2 mm Durchmesser und 10 mm Länge zwischen die Elektroden, nachdem vorher seine Enden oxydiert worden waren, eingespannt. Der Übergangswiderstand mußte daher dem eines Eisenglanzstabes von demselben Querschnitt gleich sein. Der Widerstand betrug:

bei 460°	0,045 Ω,
„ 1020°	0,067 Ω.

Die Temperaturmessungen sind bis 250° auf etwa 0,5° bis 1000° auf $\pm 5^\circ$ genau. Bei den tieferen Temperaturen, namentlich in der Äther-Kohlensäurelösung und auch bei — 185° sind größere systematische Fehler in der Bestimmung der Temperatur, die der Stab wirklich hat, und die infolge der Wärmeleitung der Zuleitungen höher als die der Flüssigkeit ist, wohl möglich. Auch der Widerstand in der Äther-Kohlensäuremischung ist nur angenähert richtig.

Die Untersuchung mit Gleichstrom bei höheren Temperaturen ist durch Thermostrome erschwert, die bei ungleichmäßiger Erwärmung auftreten und verhindern, daß sich das Galvanometer auf einen konstanten Nullpunkt einstellt. Eine konstante Ruhelage ist nur zu erreichen, indem man den Thermostaten längere Zeit (ca. eine halbe Stunde) auf möglichst konstanter Temperatur erhält. Meist wurde daher mit Wechselstrom und Telephon gemessen. 4. Die von der Firma R. FUESS gelieferten Stäbe mußten z. T. auf viel kleinere Dimensionen von 1 mm² und weniger Querschnitt geschliffen werden. Ebenso wurden verschiedene Stäbe, bei denen das Material besonders sorgfältig ausgesucht werden mußte, auf der Drehbank mit der Karborundumscheibe geschliffen.

Messungen.

I. Eisenglanz.

Es wurden drei Eisenglanze verschiedener Herkunft untersucht, und gleich bei diesen zeigte sich ein großer Unterschied im Leitvermögen.

Der Elbaner Eisenglanz besaß vor dem Erhitzen ein ca. hundertmal geringeres Leitvermögen als die bei den anderen untersuchten, der norwegische und brasilianische Eisenglanz; es konnte nachgewiesen werden, daß dieser große Widerstand durch fremde Einlagerungen im Kristall verursacht war, und daß in Wirklichkeit das Leitvermögen der drei Eisenglanze verschiedener Herkunft wenig voneinander verschieden ist.

Norwegischer Eisenglanz aus der Peder Ankers Grube auf der Insel Langö bei Kragerö. HEIT HELGE BÄCKSTRÖM in Stockholm hat diesen Eisenglanz von 0—250° untersucht und uns in überaus lebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Die Widerstandskurven von zwei Stäben, der eine parallel, der andere senkrecht zur Achse geschnitten, die schon von HERRN BÄCKSTRÖM untersucht waren¹, wurden gemessen; die Resultate stimmen mit den Messungen BÄCKSTRÖM's gut überein. Dagegen unterscheidet sich die von HERRN Prof. Dr. DITTRICH in Heidelberg ausgeführte Analyse ziemlich erheblich von der von BÄCKSTRÖM angegebenen.

	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Rest
BÄCKSTRÖM	93,63	3,26	3,55	—
DITTRICH	98,71	0,49	0,87	—

Kurve I und Ia sind die Temperaturkurven des absoluten Widerstandes dieses Eisenglanzes parallel und senkrecht zur Hauptachse zwischen 0° und 250°. Die Punkte bedeuten den aus den Messungen von BÄCKSTRÖM, die Kreuze den aus eigenen Messungen berechneten Widerstand eines cm³. Stab Ic parallel der Achse.

Länge 8,23 mm
 Querschnitt 2,359 mm²

¹ H. BÄCKSTRÖM, Verh. d. k. Akad. Wiss. p. 540. Stockholm 1888.

t bedeutet die Temperatur in Celsiusgraden, w den aus den Dimensionen berechneten Widerstand eines cm^3 und w_B den durch Interpolation aus den BÄCKSTRÖM'schen Messungen berechneten Widerstand. Hierbei ist zu bemerken, daß nur der Wert von w_B für 16° aus einem für den Stab Ic angegebenen Wert berechnet ist, die andern Werte mußten aus den für den Stab Ib angegebenen Zahlen interpoliert werden. Hieraus ist die gute Übereinstimmung bei 16° und die größeren Unterschiede bei den anderen Temperaturen zu erklären; es finden sich zwischen den einzelnen Stäben in den BÄCKSTRÖM'schen Messungen ebenso große Unterschiede z. B. Stab Ia bei 17° $0,7099 \Omega$, Stab Id $0,6836 \Omega$.

t	w (spezif.)	w_B (spezif.)
— 53	3,44	—
— 71	4,85	—
— 146	129,5	—
— 130	57,2	—
— 185	ca. 2900	—
16	0,702	0,705
123	0,259	0,277
181	0,1955	0,202
244	0,146	0,149
800	0,0209	—
960	0,0172	—
900	0,0186	—
755	0,0209	—
560	0,0258	—
450	0,0343	—
400	0,0457	—
350	0,0516	—
20	0,465	—

Der spezifische Widerstand hat also ohne sichtbare Veränderung des Stabes von ca. $0,66 \Omega$ auf $0,465 \Omega$ bei 20° abgenommen, ist also dem senkrecht zur Achse sehr nahe gekommen. Dies ist wahrscheinlich durch Umwandlung bei 620° in die zweite von MALAGUTI¹, D'ANS² u. a. er-

¹ MALAGUTI, Ann. chim. phys. (3.) 69. 214. 1863.

² J. D'ANS, Wasserfreies Ferrosulfat und seine Zersetzung. Darmstadt 1905. Inaug.-Diss.

wähnte Modifikation zu erklären. Da der nach der Erhitzung gemessene Widerstand bei Zimmertemperatur nahezu gleich dem wahren mittleren Wert für den Widerstand parallel und senkrecht zur Achse ist, scheint der Vorgang reversibel zu sein. Die Temperaturkurve zwischen 0° und 240° wurde öfters aufgenommen und ergab stets übereinstimmende Werte, die aus der Taf. IV Kurve I zu entnehmen sind.

Stab II c senkrecht zur Achse.

Querschnitt 2,06 mm
Länge 0,675 mm

t	w (spezif.)	w_B (spezif.)
— 70	1,87	—
— 74	1,97	—
22	0,333	0,335
117,5	0,156	0,164
238	0,0933	0,980
18,3	0,351	0,352
86	0,189	0,198
1080	0,0134	—
805	0,0198	—
523	0,0366	—
440	0,0488	—
350	0,0640	—

Beim Herausnehmen aus dem Ofen zeigte sich der Stab an der Oberfläche etwas verändert und war außerdem an den Rändern an einzelnen Stellen gesplittert, so daß die Werte für den absoluten Widerstand nicht ganz genau sind.

Eisenglanz von Ouro Preto, Brasilien.

Nur die Basis der Kristalle ist ausgebildet, die einzelnen Schichten sind oft durch Eisenhydroxydschichten getrennt, die natürlich bei Widerstandsmessungen senkrecht zur Achse wenig stören; außerdem hat das Mineral Flüssigkeits- und Kohlensäureeinschlüsse, was aus dem Zerspringen beim Erhitzen zu erkennen ist; an den Sprengstücken sieht man noch deutlich die Stelle, wo der Einschluß sich befunden hat. (Dieses leichte Zerspringen hindert die Untersuchung bei hohen Temperaturen.) Die Unterschiede im Leitvermögen zwischen

brasilianischem und norwegischem sind jedenfalls auf deren Rechnung zu setzen.

Analyse von Herrn DITTRICH.

Fe ₂ O ₃	98,22
FeO	0,47
TiO ₂	0,18
Rest (ber.)	1,13

Stab senkrecht der Achse.

Länge	30,4 mm
Querschnitt	28,61 mm ²

t	w (spezif.)
18	0,542
56	0,361
70	0,323
95	0,267
115	0,242
131	0,220
187	0,171
255	0,1375
202	0,159
165	0,184
106	0,2525
18,5	0,542

Stab parallel zur Achse.

Länge	3,4 mm
Querschnitt	3,45 mm ²

Der Widerstand bei 15° betrug 13,7 Ω, woraus der eines cm³ sich zu 1,39 Ω berechnet. Die schon erwähnte Zwischenlagerung von Schichten erklärt, daß beim brasilianischen Eisenglanz der Unterschied zwischen Widerstand || und ⊥ Achse größer als beim norwegischen ist.

Eisenglanz von Elba.

Sämtliche Stäbe sind aus einem sehr schönen Kristall geschnitten worden.

Stab parallel der Achse.

Querschnitt	7,285 mm ²
Länge	16,25 mm

Widerstand eines cm³ bei 19,9° 38,4 Ω.

t	w (direkt gem.)
$16\frac{1}{4}$	927,4
68	339
72	320
$98\frac{3}{4}$	227,4
161	115,6
265	52
$11\frac{3}{4}$	1000
15	938

Stab senkrecht zur Achse.

Dieser Stab zersprang bevor seine Dimensionen gemessen wurden.

Von den Reststücken wurden zwei Kurven aufgenommen.

t	w (direkt gem.)	t	w (direkt gem.)
17	1280	$46\frac{1}{2}$	353
$47\frac{3}{4}$	634	21	619
117	238	$113\frac{1}{2}$	137
153	165,3	141	107
$180\frac{1}{2}$	135,5	197	66,2
205	112,3	264	44,7
258	82,6		

Ein Stab 4,84 mm lang, $8,34 \text{ mm}^2$ Querschnitt besaß bei 19° 224Ω , also Widerstand eines cm^3 $38,4 \Omega$. Ein Stab parallel zur Achse wurde im elektrischen Ofen auf 1000° erhitzt. Dimensionen: 9,70 mm lang und $7,285 \text{ mm}^2$ Querschnitt. Er hat auf 15° abgekühlt noch $8,6 \Omega$ gleich dem Widerstand eines cm^3 von $0,63 \Omega$, während der norwegische bei dieser Temperatur ca. $0,70$ besitzt. Bei 600° beginnend entweichen Gase, die wie Kondensation zeigte aus Wasserdampf und Kohlensäure bestehen. Der Stab nimmt bis 1000° regelmäßig im Widerstand mit ungefähr demselben Temperaturkoeffizienten wie der norwegische ab und besitzt bei dieser Temperatur einen Widerstand von $0,4 \Omega$; die veröffentlichte Kurve¹, bei der der Widerstand oberhalb 700° wieder etwas zunimmt beruht auf Meßfehlern, es war die erste

¹ J. KÖNIGSBERGER und O. REICHENHEIM, Centralbl. f. Min. etc. 1905. p. 461.

Messung im elektrischen Ofen, der noch nicht so wie oben angegeben, eingerichtet war. Eine größere Menge von zerstoßenem Eisenglanz wurde bis ca. 900° erhitzt. Sowohl dieser wie nicht erhitzter wurde von Herrn DITTRICH analysiert.

nicht erhitzter	erhitzter
Fe ₂ O ₃ 95,91	Fe ₂ O ₃ 98,33
FeO 1,08	FeO 1,55
TiO ₂ Spur	TiO ₂ Spur
Rest 3,01	Rest 0,12

Kühlt man ein auf Rotglut erhitztes Stück dieses Eisenglanzes rasch ab, so leitet es den Strom schlecht, erhitzt man es wieder und läßt es langsam erkalten, so besitzt es einen verhältnismäßig viel geringeren Widerstand; dies erklärt sich nicht damit, daß er in eine andere Modifikation übergeht, sondern unter Berücksichtigung der Resultate der Analyse und des Entweichens von Dämpfen bei der ersten Erhitzung dadurch, daß sich wegen des raschen unregelmäßigen Abkühlens die durch den Wasser- und Kohlensäureaustritt entstandenen feinen Spalten nicht schließen können.

Zinnstein.

Fundort: Altenberg in Sachsen.

BEYERLINGK nimmt beim Zinnstein elektrolytische Leitung an und glaubt dies dadurch beweisen zu können, daß sich Zinnstein, der auf ein Stück Zink in Salzsäure gelegt wird, mit Zinn überzieht. In Wirklichkeit ist dies eine Reduktion des Zinnoxides durch naszierenden Wasserstoff zu metallischem Zinn, die, wie uns Versuche gezeigt haben, auch ohne direkte Berührung des Zinkes vor sich geht. Um zu untersuchen, ob der Zinnstein wirklich den Strom elektrolytisch leite, wurde der Widerstand mit Wechsel- und Gleichstrom gemessen; es war kein Unterschied vorhanden, ebenso konnte keine elektromotorische Gegenkraft nachgewiesen werden, die $\frac{1}{100000}$ Volt überstieg. Dann wurde ein Stück Zinnstein (Querschnitt ca. 25 mm², lang ca. 4 mm) zwischen Elektroden

gebracht, von denen die Anode aus amalgamiertem Kupferblech auf das Zinnamalgam gestrichen war, die Kathode aus einem $\frac{2}{10}$ mm dicken amalgamierten Kupferblech bestand, und einmal ein Strom von $\frac{1}{2}$ Amp. eine Stunde lang, das zweite Mal 1 Amp. 2 Stunden lang durchgeleitet; es wurde die ganze Kathode in Salpetersäure aufgelöst und erwärmt, wobei das Zinn als Zinnsäure einen weißen Niederschlag hätte geben müssen. Würde die Leitung auf Elektrolyse beruhen, so hätte, nach dem FARADAY'schen Gesetz berechnet, beide Male das ganze im Cassiterit enthaltene Zinn ausgeschieden werden müssen. Um die Empfindlichkeit der Reaktion zu prüfen, wurde derselbe Zinnstein einige Sekunden auf Zink in Salzsäure gebracht, getrocknet, zwischen die Elektroden gepreßt, die Kathode in Salpetersäure aufgelöst; es fiel beim Erwärmen sofort Zinnsäure aus. Auffallend war, daß manche Stellen in dem untersuchten Cassiterit, obwohl sie ganz frei von Sprüngen waren, den Strom nicht leiteten. In den schön ausgebildeten gelblich bis rotbraunen Kristallen war die Färbung an einzelnen Stellen so stark, daß die Stücke ganz undurchsichtig wurden. Die hellen farblosen Stellen waren stets nicht leitend. BEYERINCK hat nichtleitenden Zinnstein durch Behandlung mit Flußsäure leitend gemacht und daraus auf Quarzeinlagerungen geschlossen. Um daher bei unserem Zinnstein zu prüfen, ob das Nichtleiten durch isolierende Quarzschichten bedingt sei, wurden einzelne Stücke ca. eine Stunde lang im Platintiegel auf dem Wasserbade mit Flußsäure erhitzt; zur Kontrolle beigelegte kleine Quarzstücke waren nach Beendigung des Versuches aufgelöst; die hellen durchsichtigen farblosen Teile des Zinnstein waren nach wie vorher nicht leitend; die dunkeln Partien, die schon vor der Behandlung mit Flußsäure den Strom gut geleitet hatten, waren in ihrem Leitvermögen unverändert geblieben. Aus einer dieser undurchsichtigen Stellen wurde ein Stab herausgeschliffen, der ein verhältnismäßig sehr großes Leitvermögen (besser als Eisenglanz) und auch einen nur geringen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt.

Stab 5,05 mm lang.

1,23 mm² Querschnitt.

Spezifischer Widerstand bei 22° 0,2957.

t	w
22	0,296
45	0,276
96	0,239
102	0,236
133	0,213
109	0,231
— 74	0,564
— 40	0,410

Um zu untersuchen ob diese dunkeln Partien auch Zinnstein mit nur geringen Verunreinigungen oder Einwachsungen eines anderen Oxydes seien, wurde eine von dunkeln Stellen durchzogene Platte aus einem Kristall herausgeschnitten, in oben beschriebener Weise das Zinnoxid an der Oberfläche reduziert, das Zinn dann mit Salpetersäure abgelöst und dies des öftern wiederholt; die klaren Stellen blieben an der Oberfläche ganz glatt, an den dunkeln Stellen blieben unlösliche Partikelchen an der Oberfläche sitzen, so daß diese ein rauhes Aussehen bekam, das bei öfterer Wiederholung stets rauher wurde. Es war also eine Durchwachsung sicher. An einem Dünnschliff konnte unter dem Mikroskop deutlich eine Zwillingverwachsung der hellen und dunklen Teile gesehen werden. Die von Herrn DITTRICH ausgeführte Analyse ergab:

Sn O ₂	98,94
Ti O ₂	0,53
Fe ₂ O ₃	0,53

Es ist vorläufig nicht zu entscheiden, welches die leitende Substanz im Zinnstein ist; jedenfalls weder Eisenglanz noch Titaneisen; denn diese kristallisieren rhomboedrisch, während der Cassiterit tetragonal kristallisiert ist. Daher ist eine Verwachsung mit ihnen unmöglich; auch ist es des großen Leitvermögens wegen ausgeschlossen, daß eine dieser Substanzen Träger der Leitung ist. TSCHERMAK (Lehrbuch der Mineralogie. p. 398. Wien 1894) gibt Tantal als Beimengung an. Der Widerspruch zwischen physikalischem Verhalten und Analysenresultat ist somit noch nicht aufgeklärt¹. Da nur

¹ Es ist, nach den Analysen von L. R. DUNSTAN (Report on Cassiterit of Ceylon) zu urteilen, nicht unmöglich, daß ein zu der Zinngruppe gehöriges und chemisch sich ähnlich wie Zinn verhaltendes Element mit höherem Atomgewicht, das ein besser leitendes Oxyd besitzen würde, im Zinnstein enthalten wäre.

ein kleiner Teil des untersuchten Stabes aus leitendem Material besteht, so ist wahrscheinlich die Leitfähigkeit der undurchsichtigen Stellen sehr viel größer, die der durchsichtigen Stellen sehr klein.

Reines durchsichtiges SnO_2 ist jedenfalls als Nichtleiter zu betrachten.

Molybdänglanz.

Fundort: Okanogan County, Washington. Die Untersuchung des Leitvermögens dieses Minerals bietet sowohl in der Blätterrichtung wie in der dazu senkrechten Richtung Schwierigkeiten. Senkrecht zu der Blätterrichtung ist es bei dem untersuchten Material überhaupt unmöglich, direkt durch Messung den richtigen Widerstand festzustellen, denn die überall zwischen den Blättern eingelagerten Schichten des hellen nichtleitenden Chlorits erhöhen den Widerstand um ein beträchtliches; man kann nur aus dem Temperaturkoeffizienten einen ungefähren Schluß auf die Größe des Leitvermögens ziehen (siehe Folgerungen).

Stab II Hauptachse; der Widerstand hängt von der Kraft ab, mit der die Elektroden angepreßt werden; der Grund hierfür sind wohl die Chloriteinlagerungen; von einem gewissen Druck an bleibt der Widerstand konstant.

t	w (direkt gem.)
17	3,06
47,5	1,80
71	1,25
98	1,01
120	0,85
140	0,73

Der Widerstand eines Stabes (Länge 3,74 mm Querschnitt $10,74 \text{ mm}^2$) betrug bei $13\frac{1}{2}^\circ$ 2,96, daraus berechnet sich der Widerstand eines cm^3 gleich 5,55.

Eine elektromotorische Gegenkraft war nicht vorhanden; die Leitung ist keine elektrolytische. Die Reduktion zu metallischem Molybdän durch Aufstellen eines Zinkstückes in verdünnter Salzsäure auf den Molybdänglanz ist nicht, wie

Herr BEJERINCK annimmt, Elektrolyse, sondern Reduktion durch naszierenden Wasserstoff (vergl. p. 29).

Obgleich bei anderen Stücken ähnliche Werte gefunden wurden, so ist trotzdem höchst wahrscheinlich dieser Wert als zu groß anzunehmen, da sich bei allem untersuchten Molybdänglanz Zwischenlagerungen von Chlorit finden. Bei höheren und tieferen Temperaturen konnten Stäbe parallel zur Achse nicht untersucht werden, da man in die Vorrichtungen hierfür nur Stäbe mit geringem Querschnitt einspannen konnte. Diese ließen sich nur von geringer Länge herstellen, zerblättern, ließen sich nicht in Calciumcarbonat einbetten, verursachten so viele Schwierigkeiten, daß ein Versuch mit ihnen aufgegeben wurde.

In der Blätterrichtung senkrecht zur Hauptachse wurde der Widerstand eines cm^3 bei $14^\circ = 0,858 \Omega$ gemessen.

t	w (specif.)
+ 19	0,790
— 65	8,33
— 145	355
— 185	über 1400
19 $\frac{1}{3}$	0,790
51	0,563
73	0,470
19 $\frac{1}{4}$	0,790
61	0,523
92 $\frac{1}{2}$	0,409
1020	0,0205
750	0,0310
400	0,106
20	0,600

Die Widerstandsabnahme nach der Erhitzung¹ ist auf die bessere Berührung der einzelnen Molybdänglanzblätter zurückzuführen; es ist jedenfalls keine chemische Veränderung des Materials zu erkennen.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß alle bei diesem Material angeführten Werte nicht sehr genaue sind.

¹ Der Widerstand von Stab II betrug vor der Erhitzung bei 14° 0,790 Ω .

Pyrit.

Man findet sehr verschiedene Angaben über den spezifischen Widerstand des Pyrit; es liegt dies, wie schon früher erwähnt wurde, an Unreinheit des Materials, und man muß hier den Pyrit mit dem geringsten Widerstand für den reinsten halten. Zuerst wurde Pyrit aus Traversella untersucht. Der Widerstand eines Stabes aus einem großen scheinbar ganz homogenen Kristall wurde gemessen.

Stab läng 11,8 mm. Querschnitt 4,68 mm².

Der Widerstand eines cm³ beträgt 4,77 Ω . VAN AUBEL untersuchte Pyrit gleichen Ursprungs und fand ähnliche Werte.

t	w (direkt gem.)
17 $\frac{3}{4}$	120,3
44	103,9
68	93,5
91	87,5
119	81,2
157	70,4
183	60
103	85
148	73,7
215	47,1
260	27,8

Es wurde darauf Pyrit aus Val Giuf, Schweiz, Graubünden, der schon von dem einen von uns optisch untersucht war, gemessen; dieser zeigt nun ein ganz anderes Verhalten wie die oben behandelten, er scheint aus reinem FeS₂ ohne fremde Einlagerungen zu bestehen. Er zeigt weder unipolare Leitung, noch elektromotorische Gegenkraft. Er hat einen viel geringeren spezifischen Widerstand als jene. Der Widerstand nimmt bei Erwärmung, aber auch bei Abkühlung unter 0⁰ zu. Wir haben also hier ein Minimum, das etwa zwischen 10⁰ und — 50⁰ liegt.

Stab I lang 4,78 mm. Querschnitt 1,084 mm².

t	w (spezif.)
20	0,0247
85	0,0285
121	0,0308

Stab II lang 3,33 mm. Querschnitt 0,761 mm².

t	w (spezif.)
+ 20	0,0240
— 16,5	0,0239
— 70	0,0251
— 185	0,550

Das Leitvermögen dieses reinen Pyrits ist also ca. 200-mal so groß wie des von Traversella, bei dem fremde Beimengungen, Einschlüsse und Sprünge diese Vergrößerung des Widerstandes bedingen. Einen eigentümlichen Verlauf zeigt die Widerstandsänderung bei Erhitzung auf hohe Temperaturen; der Widerstand nimmt bis ca. 300° regelmäßig, wenn auch wenig zu, um dann plötzlich sich so zu verringern, daß er nach der von mir angewandten Methode kaum noch meßbar ist.

Stab II. Widerstand eines cm³ 0,0240 Ω.

T	w
20	0,0240
260	0,0357
340	0,0388
700	0,00154
560	0,00215
460	0,00277
410	0,0077
340	—

Dann geht der Kontakt verloren; und dies sowohl, wie überhaupt der ganze Verlauf der Widerstandsänderung wiederholte sich in ganz ähnlicher Weise bei zwei anderen Stäben. Erhitzt man einen Stab mehreremal über die kritische Temperatur (330—400°), wird er bröckelig. Es ist nicht anzunehmen, daß die Leitung bei den hohen Temperaturen elektrolytischer Natur ist, denn der Widerstand ist viel kleiner wie bei den bestleitenden flüssigen Elektrolyten (bestleitende wässrige H₂SO₄ Widerstand eines cm³ 1,3 Ω). Er beträgt oberhalb 500° höchstens $\frac{2}{10000}$ Ω pro cm³; außerdem konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß kein Polarisationsstrom auftritt, der einer elektromotorischen Kraft von mehr

als $\frac{1}{1000}$ Volt entsprechen würde. Es ist vielmehr der Übergang in eine andere, bisher nicht bekannte Modifikation anzunehmen; hieraus erklärt sich auch das Zerbröckeln (vergl. optischen Nachweis im Anhang).

Markasit.

Der Markasit besitzt, wie aus den folgenden Messungen hervorgeht, ein ungefähr 500mal geringeres Leitvermögen wie der Pyrit. Aus einem gut ausgebildeten Kristall (Fundort: Leitmeritz, Böhmen) wurde in jeder Achsenrichtung ein Stab herausgeschnitten:

Stab: || b.

Länge 9,42 mm
Querschnitt 8,056 mm²

Widerstand eines cm³ bei 16,3° 10,25 Ω.

t	w (spezif.)
13	11,24
16,7	10,25
29	8,10
55	5,33
65	4,68
72	4,34
89,7	3,50
118	2,75
127	2,61
150	2,20
168	1,98
180	1,84
202	1,66
220	1,51
243	1,30

Die Widerstände für die Richtungen parallel a und c waren bis auf kleine Unterschiede gleich, der eine ergab bei 16° 23,1 Ω, der andere 23,5 Ω pro cm³.

Derselbe Stab parallel b besaß bei — 75° 2810 Ω, bei — 130° über 30000 Ω, bei — 185° war der Widerstand so groß, daß er in meiner Brücke nicht mehr meßbar war.

Die in folgender Tabelle angegebenen ersten 3 Messungen bei 520° wurden in einem Abstand von je 10 Minuten ausgeführt.

Stab || b.

t	w (spezif.)
16	10,2
260	1,16
320	0,77
405	0,425
520	0,204
520	0,085
520	0,013
700	ca. 0,004
520	" 0,004
400	" 0,004

Nach der Abkühlung hat der Stab dauernd einen spezifischen Widerstand von der Größenordnung des Pyrit; außerdem wurde er bröckelig. Man muß daher einen Übergang von Markasit in Pyrit annehmen¹. Auch unterhalb 500° kann man diesen Übergang verfolgen, doch je tiefer die Temperatur, desto kleiner die Umwandlungsgeschwindigkeit, und zwar scheint dieser allmähliche Übergang schon zwischen 250° und 300° zu beginnen; denn von ungefähr diesen Temperaturen an zeigt der Markasit eine anomal große Widerstandsverringerung.

Nach der Umwandlung in Pyrit geht der Markasit dann bei hohen Temperaturen in die dritte, schon bei Pyrit erwähnte Modifikation des FeS₂ über, wie aus der Temperaturkurve hervorgeht (siehe Zusammenfassung).

Bleiglanz.

Das untersuchte Material, aus Val Strim bei Sedrun, Schweiz, stammend, ist das am besten leitende von allen bis jetzt untersuchten metallischen Erzen und weist innerhalb des ganzen von uns untersuchten Temperaturintervalles einen positiven Temperaturkoeffizienten auf.

Länge des Stabes 8,58 mm. Querschnitt 1,32 mm².

Widerstand bei 18° = 0,173 Ω.

¹ Von A. P. BROWN (Chem. News. 1895. p. 71, 179) und H. N. STOCKES (Bull. U. S. geol. Survey. 1901. No. 186) ist auf chemischem Wege gezeigt worden, daß Pyrit auch bei gewöhnlicher Temperatur die stabilere Form von FeS₂ ist.

t	w (spezif.)
18	0,00265
104	0,00384
150	0,00450

Der Temperaturkoeffizient ist zwischen 18 und 150° konstant und beträgt 0,00524, ist also ungefähr von der gleichen Größe wie bei Metallen. VAN AUBEL fand für geschmolzenes Bleisulfid einen ungefähr zehnmal geringeren Widerstand und ungefähr den gleichen Temperaturkoeffizienten 0,00510. Qualitative Versuche haben ergeben, daß auch der von uns untersuchte Bleiglanz in amorphem Zustand kleineren, etwa $\frac{1}{10}$ so großen Widerstand wie in kristallisiertem besitzt.

Eine Vergleichung des von uns gefundenen Wertes für den absoluten Widerstand von kristallisiertem Bleiglanz mit den von früheren Autoren gefundenen Werten läßt sich nicht durchführen, da fast alle früheren Untersuchungen mit gepreßtem Pulver ausgeführt wurden. Nur von MÖNCH¹ ist ein Wert für ein Bleiglanzprisma von Freiberg angegeben. Aus diesem berechnet sich der Widerstand von $1\text{ cm}^3 = 0,232\ \Omega$, also viel größer als der von uns gefundene Wert. Die Zahlen für die gepreßten Zylinder sind bedeutend, etwa 100—1000 mal größer; dies und die Abnahme des Widerstandes dieser mit der Temperatur im Gegensatz zum Verhalten des kristallisierten oder auch geschmolzenen Bleisulfids zeigt deutlich, daß selbst die stärkst gepreßten Zylinder nicht homogen sind. Es scheint, daß an diesen im wesentlichen Pulver- bzw. Kohärerwirkungen gemessen werden. Auch bei tiefen Temperaturen nimmt der Widerstand mit sinkender Temperatur ab. Ein Stab von 8,58 mm Länge und $1,32\text{ mm}^2$ Querschnitt hatte folgende Widerstände:

t	w (spezif.)
+ 20	0,00265
— 65	0,00157
— 180	0,000855

Der Widerstand des Bleiglanzes wurde dann auch bei höheren Temperaturen bis 700° verfolgt; über diese Tem-

¹ W. MÖNCH, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XX. 413. 1905.

peratur hinaus war es nicht möglich, da hier der Bleiglanz mit den Platinelektroden chemisch reagiert; dasselbe trat bei Kupferelektroden ein; man erkannte dies daran, daß in die Elektroden an den Kontaktstellen Löcher hineingefressen waren. Doch auch schon unterhalb von 700° scheint der Bleiglanz die Elektroden anzugreifen; es ist daher fraglich, ob die in folgender Tabelle angegebenen Werte dem wirklichen Widerstand entsprechen, oder hier erhebliche durch den Kontakt verursachte Fehler hinzukommen.

t	w (spezif.)
20	0,00265
280	0,00485
340	0,00607
700	0,0143

Graphit.

Aus einem guten Graphitkristall von Ceylon wurde parallel der Blätterrichtung, also senkrecht zur hexagonalen Hauptachse, ein Stab geschnitten. In der dazu senkrechten Richtung war es bisher nicht möglich, einwandfreie Werte zu erhalten.

Stab I || Blätterrichtung.

Länge 5,44 mm
 Querschnitt 0,66 qmm

T	W	w (spezif.)
21	0,232	0,00283
61	0,218	0,00265
105	0,205	0,00250
147	0,195	0,00238
191	0,180	0,00220
149	0,194	0,00236
181	0,185	0,00225
89	0,209	0,00254
— 66	0,275	0,00335
— 185	0,350	0,00428

Der absolute Widerstand ist zwischen 20 und 280° = 0,00291 (1—0,00128 . t). Diese Daten stimmen mit denen

von früheren Autoren an anderem Material gefundenen ziemlich überein; so fand MURAOKA¹ an Graphit aus Sibirien für den Widerstand (die Richtung ist nicht angegeben; vermutlich war es kein einheitlicher Kristall) eines $\text{cm}^3 = 0,00122 \cdot (1 - 0,000739 \cdot t + 0,000000273 \cdot t^2)$.

Graphit als Element muß ein Nichtelektrolyt sein, zeigt aber gleichwohl eine starke Abnahme des Widerstandes mit steigender Temperatur; schon aus dieser längst bekannten Tatsache folgt, daß letztere kein notwendiges Merkmal von gleichzeitig vorhandener elektrolytischer Leitung ist. Bei hoher Temperatur tritt wahrscheinlich eine Umkehr des Temperaturkoeffizienten ein.

Zusammenfassung.

Überblickt man die bei der Untersuchung der einzelnen Substanzen gefundenen Tatsachen, so finden sich bei den Metall-Oxyden und Sulfiden folgende neue Resultate:

I. Elektrische Polarisation **und unipolare Leitung** ist an reinen Substanzen nicht nachzuweisen, und zwar weder direkt durch Messung der elektromotorischen Gegenkraft noch durch Vergleichung der Widerstände bei Messung mit Gleich- und Wechselstrom. Eine elektromotorische Kraft, die geringer als 0,1 Millivolt gewesen wäre, konnte nach der angewandten Methode nicht mit Sicherheit gemessen werden; größere als diese wurden bei keiner Substanz mit Ausnahme des Kupfersulfürs, dem eine andere Art von Leitung eigen ist, gefunden. Daß beide Erscheinungen, elektrische Polarisation und unipolare Leitung, nicht gefunden wurden, erklärt sich daraus, daß nur ganz homogenes Material verwandt wurde. Bei den Messungen mit Gleich- und Wechselstrom betrug der Unterschied zwischen den auf die beiden verschiedenen Arten gefundenen Werten für den Widerstand höchstens $\frac{1}{4}\%$, der Unterschied lag also im Bereich der möglichen Versuchsfehler. Bei höheren Temperaturen wurden bei folgenden Substanzen Vergleiche zwischen Wechsel- und Gleichstromwiderstand ausgeführt:

¹ MURAOKA, WIED. ANN. 13. 311. 1881.

Widerstand in Ohm gemessen.

Mineral	Temperatur	mit W.-Strom	mit Gl.-Strom
Pyrit, Traversella	183	60,0	60,1
	215	47,1	47,2
Eisenglanz, Elba			
Achse	98,7	227,4	227,3
⊥ Achse	258	82,6	82,7
Markasit	202	19,4	19,5

Bei keiner von diesen Messungen konnten, wie die Tabelle zeigt, Unterschiede, die $\frac{1}{4}\%$ übersteigen, nachgewiesen werden. Die Übereinstimmung zwischen Gleich- und Wechselstrom beweist nicht nur das Fehlen von elektrischer Polarisierung, sondern auch die Kleinheit des Übergangswiderstandes. In einem Fall (vergl. p. 12) wurde dieser direkt gemessen.

II. Um einen Überblick über Widerstand und Temperaturkoeffizient der untersuchten Erze zu gewinnen, kann man die Logarithmen der absoluten Widerstände als Abszissen, die Logarithmen der absoluten Temperaturen als Ordinaten auftragen¹. Die gefundenen Werte für den Molybdänglanz sind jedenfalls bei hohen Temperaturen nicht genau, zeigen aber im wesentlichen die gleiche Form wie die andern.

Bei Betrachtung der Kurven ergeben sich folgende Sätze: Es besteht ein Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperaturkoeffizient, sowohl bei jeder einzelnen Substanz wie insgesamt, und zwar ist

1. der negative Temperaturkoeffizient um so größer, je größer der Widerstand ist. Es ist daher beim Zinnstein für die in ihm leitenden Teile ein geringerer spezifischer Widerstand anzunehmen, als aus den Dimensionen des Stabes berechnet wurde; denn der Temperaturkoeffizient zwischen 20 und 100° beträgt im Mittel 0,0028, während er in demselben Temperaturintervall beim Eisenglanz ⊥ Achse, der denselben Widerstand besitzt, ungefähr 0,00725, also fast dreimal so groß ist.

¹ Vergl. O. REICHENHEIM, l. c.

2. Unterhalb eines bestimmten Widerstandes (ungefähr $0,01 \Omega$), ist der Temperaturkoeffizient positiv, dies ist z. B. bei Bleiglanz der Fall.

Doch ist dieser Umkehrpunkt nicht für alle Substanzen genau der gleiche: Bei Pyrit wächst der Widerstand wieder, nachdem er bei ungefähr $0,02 \Omega$ seinen geringsten Wert erreicht hat, während Eisenglanz bei diesem Widerstand noch einen negativen Temperaturkoeffizient zeigt. Doch ist letzteres vielleicht nur scheinbar und durch die Umwandlung in andere Modifikationen bei 620° (D'ANS) und 900° (Le CHATELIER) bedingt.

3. Die Leitfähigkeit der hier untersuchten und wahrscheinlich aller festen Substanzen läßt sich, wie wir in einer physikalischen Zeitschrift ausführlich darlegen wollen, innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen durch eine Formel darstellen, die aus den Grundannahmen der Elektronentheorie abgeleitet werden kann.

$$0 = \frac{\varepsilon^2 N_0 e^{-\frac{q}{T}} l_0}{\sqrt{8 \frac{\alpha}{m} (\sqrt{T} + A \cdot T^{1+b})}} = \frac{c_1 e^{-\frac{c_2}{T}}}{1 + \alpha(T - 273) \pm \beta(T - 273)^2}$$

und

$$w = w_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2) e^{c_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}.$$

Hierin bedeuten t Temperaturen in Celsiusgrad, T und T_0 die absoluten Temperaturen, letztere T_0 bei 0° Celsius, α und β sind die Temperaturkoeffizienten von der Größe und dem Zeichen, wie sie Metallen eigen sind. α liegt also zwischen $0,003$ und $0,005$, β zwischen $+0,000008$ und $-0,000008$, c_2 ist die einzige ganz willkürliche Konstante, die zwischen 0 und $+\infty$ liegen kann, praktisch stets zwischen 0 und 3000 liegt.

Diese Formel umfaßt das Verhalten der Metalle, Sulfide, Oxyde etc. Bei niedrigerer Temperatur nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu, bei höherer ab. Dazwischen liegt die Temperatur, bei der der Temperaturkoeffizient null wird. Für Metalle liegt diese Temperatur sehr tief; am höchsten noch für Eisen, wo sie unter Verwertung der neuesten Versuche von DEWAR nach obiger Formel etwa 12°

absolut betragen könnte. Bei anderen Metallen näher am absoluten Nullpunkt, für Pyrit bei -30° C., für Eisenglanz über 1200° C.

Die Leitung wäre danach immer nur eine Elektronenleitung, die Zahl der Elektronen wird mit steigender Temperatur infolge Dissoziation größer: bei Metallen, bei Bleiglanz etc. ist die Mehrzahl bei gewöhnlicher Temperatur schon dissoziiert. Die Formel besitzt nur drei Konstanten und kann alle Beobachtungen von -185 bis $+500^{\circ}$ und darüber (**von Umwandlungen in andere Modifikationen abgesehen**) innerhalb der Fehlergrenzen darstellen, während z. B. eine früher verwandte 4konstantige Formel kaum von $0-100^{\circ}$ für eine Substanz gültig ist und über 100° ganz falsche Werte gibt.

Selbstverständlich gilt diese Formel nicht, wenn elektrolytisch leitende Einlagerungen von Wasser, Salzlösungen etc. die Leitung bewirken.

4. Wie die Kurven beweisen, verläuft die Widerstandsänderung regelmäßig; zeigt sich plötzlich eine anomal große Änderung des Leitvermögens, so ist dies ein Zeichen, daß die Substanz in eine andere Modifikation übergeht, dies ist z. B. bei Kupfersulfür am Erweichungspunkt, wie HITTORT ihn nennt, der Fall. Weil die Umwandlungsgeschwindigkeit von einer Modifikation in die andere eine endliche ist, so erleidet die Kurve keinen Sprung, sondern verläuft stetig, allerdings mit großer Änderung der Richtung¹. Diese Erscheinung wurde auch bei Markasit und Pyrit verfolgt; und zwar beginnt die Umwandlung von Markasit, wie schon oben erwähnt, zwischen 250 und 300° , die von Pyrit in die dritte Modifikation bei ungefähr 400° . Je höher die Temperatur um so größer ist die Umwandlungsgeschwindigkeit. Ein Unterschied zwischen diesen Umwandlungen besteht darin, daß die von Pyrit in die dritte Modifikation umkehrbar ist, während dies bei der von Markasit in Pyrit nicht der Fall ist; Markasit behält auch nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur einen Wider-

¹ Vergl. O. REICHENHEIM, l. c. p. 36.

stand von der Größenordnung des Pyrit. Daß man wirklich einen Übergang in eine andere Modifikation anzunehmen hat, beweist des weiteren die Neigung der Stäbe, nach der Erhitzung zu zerbröckeln.

III. BEIJERINCK¹ sagt: „Sowohl chemisch isomere, wie physikalisch allotrope Körper sind weit verschieden in ihrer Leitfähigkeit, während isomorphe Verbindungen viel weniger verschieden sind und unter sich nicht mehr differieren als z. B. verschiedene Metalle.“

Unsere Messungen bestätigen die Richtigkeit dieses Satzes. Es steht also der Widerstand der Mineralien bei gegebener Temperatur ebenso mit ihrer Kristallform, wie mit ihrer chemischen Zusammensetzung in Beziehung.

Das beweisen auch die großen Widerstandsunterschiede in den verschiedenen Achsenrichtungen bei anisotropen Mineralien (z. B. Eisenglanz, Markasit), dann das verschieden große Leitvermögen isomerer Substanzen (wie Markasit und Pyrit) und schließlich Unterschiede ein und derselben Substanz in kristallisiertem und amorphem Zustand (Bleiglanz und Bleisulfid). Ferner gibt es eine Beziehung zwischen der Leitfähigkeit der Oxyde und Sulfide der Metalle und der Stellung der betreffenden Metalle im periodischen System. Es scheint auch, von wenigen unsicheren Ausnahmen abgesehen, der Satz zu gelten, daß paramagnetische Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur weit besser leiten als diamagnetische.

IV. Inwieweit die MAXWELL'sche Beziehung zwischen elektrischem Leitvermögen und Absorptionsvermögen für langwellige Strahlung erfüllt ist, haben wir an anderer Stelle² besprochen.

Freiburg i. B.

¹ F. BEIJERINCK, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XI. 469. 1897.

² J. KÖNIGSBERGER und O. REICHENHEIM, Centralbl. f. Min. etc. p. 461. 1905.

Anhang.

Über einige Fälle von Polymorphie und Isomerie und deren Bedeutung für die Entstehungstemperatur der Mineralien.

Wie p. 37 gezeigt, läßt sich auf elektrischem Wege die schon früher bekannte Umwandlung von Markasit in Pyrit nachweisen; die Umwandlungstemperatur liegt zwischen 250° und 300° . Um sie genau zu bestimmen, müßte der Körper tagelang auf konstanter Temperatur gehalten und beobachtet werden, bei welcher eine dauernde Widerstandsänderung eintritt. Doch hat dies aus folgenden Gründen wenig Wert:

Die Umwandlung von Markasit in Pyrit ist irreversibel, bei der Abkühlung bleibt die hohe Leitfähigkeit und das spezifische Gewicht des Pyrits, also liegt Monotropie nach der Bezeichnungsweise von O. LEHMANN vor. Der Schmelzpunkt (über 600°) liegt bedeutend höher als der Umwandlungspunkt. Daher kann die Monotropie nach den Darlegungen von W. OSTWALD nur eine scheinbare sein. Entweder liegt chemische Isomerie vor oder es geht die Verwandlung in einer Richtung, hier in der von niederen Temperaturen, äußerst langsam vor sich¹. Ist letzteres der Fall, so ist eben auch der Umwandlungspunkt von 250° von Markasit in Pyrit ein scheinbarer, bedingt durch die Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur; der Punkt liegt vielleicht viel tiefer, wäre aber nur in sehr langen Zeiträumen nachzuweisen. Ein ähnlicher Fall ist die Umwandlung von Quarz in Tridymit; auch diese ist monotrop, reversibel wird sie, wie W. J. MÜLLER und der eine von uns festgestellt haben, wenn man einen chemischen Prozeß zu Hilfe nimmt. Bei langsamer Abkühlung scheidet sich aus Lösungen von Natriumcarbonat oberhalb 200° und unter 420° Kieselsäureanhydrid als Quarz aus. Dieser wird durch langes Erhitzen bei Weißglut in Tridymit verwandelt, der Tridymit bei 110° in Natroncarbonat gelöst und aus dieser Lösung kann wieder Quarz gewonnen werden. Der Tridymit entsteht aus Lösungen unter 420° nur durch Boden-

¹ Wir kennen sowohl Pyrit wie Markasit aus unveränderten Trias- und Kreideschichten.

körperreaktion (Zersetzung von Silikaten, Deshydratation von Kieselsäurehydrat etc.). Bei diesen beiden Umwandlungen (Quarz-Tridymit, Markasit-Pyrit) wie in vielen anderen Fällen scheint wegen des monotropen Verhaltens und wegen der starken Verschiedenheit im chemischen Verhalten (Angreifbarkeit durch Basen etc.) chemische Isomerie mindestens so wahrscheinlich wie die Polymorphie¹. Doch wollen wir die theoretische Seite dieser viel diskutierten Fragen nicht berühren, sondern nur unsere Versuche aufzählen.

Pyrit, natürlich oder indirekt aus Markasit erhalten, ändert oberhalb von 340° sein Leitvermögen; es wächst innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles etwa um das 10fache. Dieser Vorgang ist reversibel. Da letztere Umwandlung bisher nicht bekannt war, haben wir sie noch auf anderem Wege an einem Pyrit von Brosso (Traversella) und einem elektrischen untersuchten von der Val Giuf studiert. Die Kristalle werden auf einen Kupferklotz festgekittet und in eine justierbare Erhitzungsvorrichtung² unter dem Mikroskop eingeschoben. Von oben wurde beleuchtet und das reflektierte Licht auf seinen Polarisationszustand untersucht³, wobei gleichzeitig die vergrößerte Fläche scharf eingestellt wurde. Ein starker Stickstoffstrom muß durchgeleitet werden, da sonst oberhalb von 100° leicht Oxydation eintritt. Zwischen 345° und 360° traten an der ebenen Pyritoberfläche des Kristalls von Brosso herzförmig gestaltete Vertiefungen auf, die nach 1 Stunde die Fläche größtenteils bedeckt haben. Weder Reflexionsvermögen der Fläche noch Isotropie haben sich merklich geändert; der Pyrit ist also regulär geblieben. Bei Abkühlung prägen sich die Vertiefungen noch deutlicher aus. Also wird wohl auch eine geringe Volumänderung stattfinden. Am sichersten ließe sich diese dilatometrisch nachweisen nach der Methode von LE CHATELIER. Der Pyrit von Val Giuf zeigte auf einer sehr gut polierten Würfelfläche bei 370° ebenfalls Vertiefungen, die erst reliefartig aussehen und nach 2 Stunden tiefere Löcher und Risse des Kristalles bilden. Das optische Verhalten bleibt auch auf dieser Fläche isotrop.

¹ Vergl. auch W. J. MÜLLER, Zeitschr. f. phys. Chem. 31. 359. 1899.

² Vergl. Centralbl. f. Min. etc. p. 72. 1906.

³ Vergl. Centralbl. f. Min. etc. p. 95. 1901.

Dadurch scheint die Umwandlung in eine dritte Modifikation oberhalb von 350° sichergestellt. Der Vorgang ist enantiotrop.

Bei Eisenglanz ist ebenfalls eine Umwandlung zu beobachten. Nach Erhitzung auf 800° war der Stab an der Oberfläche etwas verändert. Sein Widerstand parallel der Achse war nach der Abkühlung gleich dem wahren mittleren Wert für den Widerstand parallel und senkrecht zur Achse geworden, den der Stab vorher bei Zimmertemperatur gezeigt hatte. Demnach ist Umlagerung in eine andere vielleicht reguläre Anordnung bei der höheren Temperatur wahrscheinlich; nach der Abkühlung besaß der Stab eine Struktur wie sie die in rhombischen Schwefel umgewandelte monoklinen Schwefelnadeln zeigen. Aus anderen Gründen haben schon MOISSAN, MALAGUTI, D'ANS das Vorhandensein einer zweiten Modifikation ob 620° angenommen. Der Vorgang scheint nach obigem enantiotrop zu sein.

Eine Anwendung auf mineralogische und petrographische Fragen liegt nahe. Da die Umwandlungen einer festen Substanz nur von Druck und Temperatur abhängt, der Einfluß des Druckes in Atmosphären aber etwa den hundertsten häufig noch viel kleineren Teil (namentlich bei den hier beobachteten sehr geringen Volumenänderungen) des Temperatureinflusses in Celsius betragen muß, so wäre die maximale Entstehungstemperatur der betreffenden Mineralien gegeben. In der Tat treffen wir auch weder Markasit noch Pyrit noch Eisenglanz als primäre Bestandteile von Eruptivgesteinen, und dies stimmt zu den unter 800° gelegenen Umwandlungstemperaturen. Markasit ist sicher unter 250° entstanden. Doch für die beiden erstgenannten Mineralien ist der Schluß nicht zwingend; denn Umwandlungen mit derartig kleinen Volumänderungen könnten namentlich, wenn die Temperatur nur langsam steigt, unter Beibehaltung der äußeren Form eintreten. Für Eisenglanz ist dies allerdings wenig wahrscheinlich, da die Symmetrie seines optischen und elektrischen Verhaltens durchaus dem kristallographischen entspricht. Die zweite Modifikation

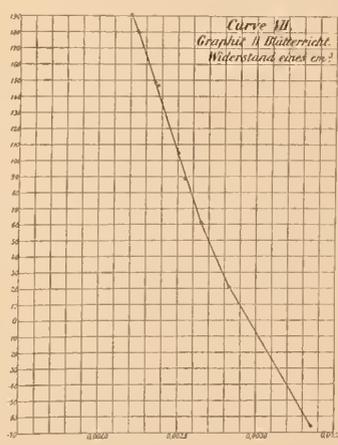
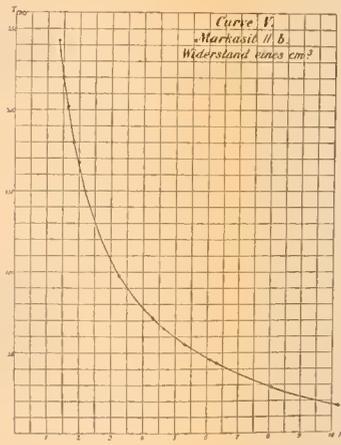
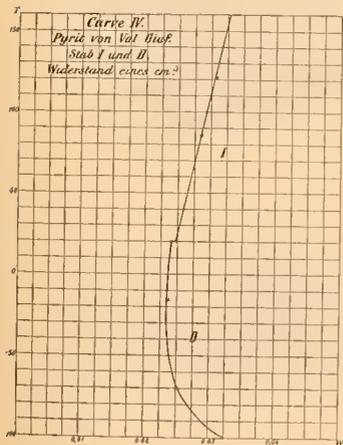
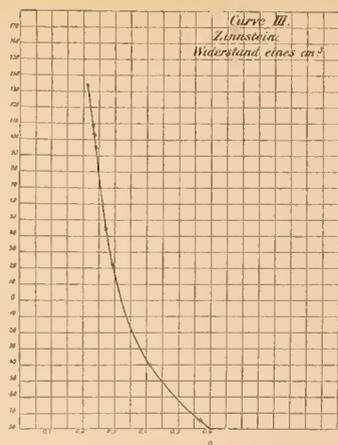
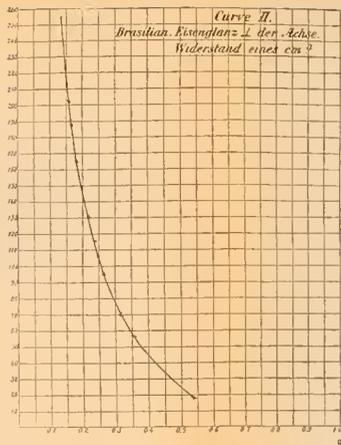
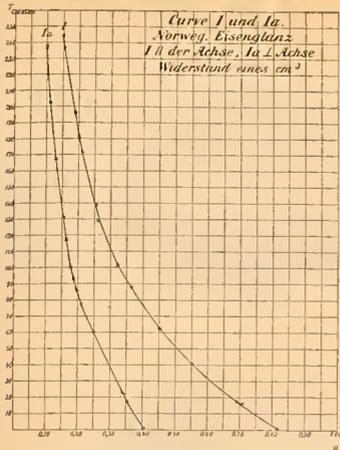
aber muß eine andere Raumanordnung besitzen, da nach Abkühlung die Stäbe nicht mehr verschiedene Leitfähigkeit parallel und senkrecht der Achse zeigen, sondern eine solche, die einer regellosen Anordnung vieler kleiner Kristalle entsprechen würde. MALAGUTI gibt ziemlich große Dichteunterschiede an; doch hat er die Änderung nur an Pulvern beobachtet und fand sie irreversibel. Der Eisenglanz hat viel größeres spezifisches Gewicht als die beiden Modifikationen von MALAGUTI. MOISSAN spricht nur von pulverförmigen Fe_3O_4 , nicht von Fe_2O_3 . Indes scheint durch die Messungen von D'ANS (l. c.) die Existenz einer zweiten wesentlich verschiedenen Modifikation ob 620° in Übereinstimmung mit unsern Versuchen als wahrscheinlich. Für Pyrit ist die enantiotrope Umwandlung in eine andere Modifikation über 360° sicher gestellt, aber die Volumänderungen sind klein, das Kristallsystem bleibt unverändert. Ob die Verschlechterung der Oberfläche bei langsamerer Temperaturänderung, also langsamer Umwandlung eingetreten wäre, ist fraglich. Wir kennen Mineralien, so Borazit, der bei 266° in die reguläre Modifikation übergeht, die ihre äußere Form beibehalten, und deren Oberfläche häufig keine Unregelmäßigkeiten zeigt. Allerdings ist dort die Volumänderung, wie aus den Versuchen von MEYERHOFFER¹ folgt, eine äußerst geringe. Zahlreiche Beispiele, wo die Umwandlung sich nur aus optischen Anomalien zu erkennen gibt, sind durch die Untersuchungen von MALLARD, BAUMHAUER und namentlich C. KLEIN bekannt geworden. Ein anderes interessantes noch wenig beachtetes Beispiel bietet Quarz. LE CHATELIER² hat gefunden, daß alle Quarzsorten bei 570° ihr Volum beträchtlich und zwar, wie sich aus seinen Zahlen berechnen läßt, etwa um ein Hundertstel vermehren. Gleichwohl bleiben Kristallform und auch Drehungsvermögen qualitativ gleich, wenn auch quantitativ eine Diskontinuität auftritt, und bei sehr vorsichtiger Erhitzung kann man einzelne Platten umwandeln, ohne daß sie Risse bekommen. Wir dürfen also kaum annehmen, daß der Quarz in der Natur stets unter 570° entstanden sein muß. Nur bei größeren Volumänderungen wird auch bei Erhaltung des Kristallsystems eine durchgreifende Änderung ein-

¹ W. MEYERHOFFER, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**. 661. 1889.

² LE CHATELIER, Compt. rend. **109**. 266. 1889; **110**. 410. 1890.

treten. Wie uns Versuche zeigten, werden Anatas und Brookit durch Erhitzen auf schwache Rotglut dauernd in eine trübe aus Rutil bestehende Masse umgewandelt.

Fassen wir die Beobachtungen zusammen, so zeigt sich, daß die elektrische Methode der Messung der Leitfähigkeit sehr empfindlich ist und Umwandlungspunkte genau zu bestimmen erlaubt. Auch solche Änderungen lassen sich leicht wahrnehmen, die auf anderem Wege nur schwer und unsicher festzustellen sind. Im allgemeinen gibt aber der Umwandlungspunkt einer Modifikation in eine andere noch keinen Anhaltspunkt für die Bildungstemperatur eines Minerals. Das Studium der optischen Anomalien hat das Vorhandensein einer unteren Grenze in vielen Fällen wahrscheinlich gemacht. Nur wenn Monotropie vorliegt, wie im obigen für einige Mineralien gezeigt wurde, läßt sich auch eine obere Grenze für die Bildungstemperatur angeben.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1906

Band/Volume: [1906_2](#)

Autor(en)/Author(s): Königsberger Joh., Reichenheim O.

Artikel/Article: [Ueber die Elektrizitätsleitung einiger natürlich kristallisierter Oxyde und Sulfide und des Graphits. 20-49](#)