5. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit schwacher Amalgame und die Löslichkeit von Metallen in Quecksilber; von Absalon Larsen.

Die Leitungsfähigkeit der Amalgame ist mehrfach untersucht worden. Matthiessen und Vogt¹⁾ beschränken sich auf die Untersuchung schwacher Amalgame bei ca. 13°. C. L. Weber²⁾ beginnt mit den von Matthiessen und Vogt beobachteten Unregelmässigkeiten starker Amalgame und untersucht namentlich das Verhalten verschiedener Zinnamalgame bei Erwärmung und Abkühlung, schliesst aber seine Arbeit mit der Untersuchung schwacher Amalgame bei Temperaturen von ca. 15—40°, da im Verhalten starker Amalgame bei niedrigen Temperaturen keine Gesetzmässigkeit zu finden war. Battelli³⁾ hat eine grosse Arbeit, sowohl über flüssige als feste Amalgame durchgeführt und zwar für die ersteren immer bei solchen Temperaturen, bei denen die Amalgame homogen waren.

Die bisherigen Bestimmungen lassen aber nicht die Frage nach den Veränderungen der Temperaturcoefficienten mit der Concentration beantworten. Die Temperaturcoefficienten C. L. Weber's zeigen durchaus keine Gesetzmässigkeit, die Battelli's nur eine teilweise. Endlich fehlen bisher genaue Angaben über die Grenze der vollkommenen Homogenität der Amalgame und den Einfluss der Temperatur auf dieselbe.

Bei meinen Versuchen waren die Amalgame in drei Röhren von der Form (Fig. 1) enthalten. Höhe der Röhren ca. 30 cm, Durchmesser bez. 0,5 cm und 2 cm. Neben der Röhre ist die Form der Elektroden dargestellt.

Der Widerstand des zwischen den beiden in Fig. 1 ersichtlichen eingeschmolzenen Platinspitzen gelegenen Teiles des Amalgams wurde mit dem Widerstande eines ähnlichen

1) Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. **116**. p. 369. 1862.

2) C. L. Weber, Wied. Ann. **23**. p. 447. 1884.

3) A. Battelli, Memorie dei Lincei (4) **4**. p. 206. 1887.

in einer vierten Röhre enthaltenen Quecksilberfadens verglichen. Die Röhren standen in einem gemeinsamen Glycerinbade. Ein mechanisch getriebener Rührer, elektrische Heizung und Wasserkühlung dienten dazu, die Temperatur zu erhöhen, herabzusetzen oder beliebig lange constant zu halten. Die Messmethode war die von G. Kirchhoff angegebene zur Vergleichung ungleicher Widerstände mittels des Differentialgalvanometers. Die Amalgame der Metalle Pb, Zn und Cd wurden auf elektrolytischem Wege in den Röhren selbst gebildet. Nach Ausscheidung einer gewissen Menge Metall, wurden die Lösungen (20 Proc. Bleinitrat, 20 Proc. Zinksulfat, 20 Proc. Cadmiumsulfat) fortgespült und durch reines Wasser ersetzt. Auch das reine Quecksilber stand unter Wasser. Die Verhältnisse der Widerstandscapacitäten der Röhren wurden dadurch nicht geändert.

Fig. 1.

Die Amalgame der Metalle Sn und Bi wurden durch Hinzufügen bekannter Mengen eines starken Amalgams zum Quecksilber oder zum schon vorhandenen Amalgam gebildet. Dieselben standen ebenfalls unter Wasser.

Nach einer Widerstandsmessung wurde die Concentration gesteigert, der Widerstand wieder gemessen etc. Bei mehreren Concentrationen wurden Widerstandsmessungen bei mehreren Temperaturen sowohl nach Erwärmung, als nach Abkühlung unternommen. In dieser Weise wurde fortgefahren, bis eine geringere Zunahme der Leitungsfähigkeit, als erwartet, die Teilung des Amalgams in einen festen und einen flüssigen Teil vermuten liess. Dann wurde die Temperatur erhöht, bis das Amalgam nach Hin- und Herbewegung in der Röhre wieder vollkommen flüssig war. Die gemessene Leitungsfähigkeit erreichte dann immer wieder einen der Concentration entsprechenden Wert. Nach Bestimmung des Temperaturcoefficienten über diese Temperatur wurde das Amalgam langsam abgekühlt. Bei verschiedenen Temperaturen wurde die Temperatur 1 bis 2 Tage auf $0,1^{\circ}$ genau constant gehalten. War die Temperatur unter die Grenze der Löslichkeit gesunken, so zeigte sich beim

Constanthalten der Temperatur zunächst eine schnelle, dann eine langsame Abnahme der Leitungsfähigkeit des im engeren Teile der Röhre enthaltenen Amalgams. Gleichzeitig schied sich ein fester Teil des Amalgams aus, welcher wegen seiner geringeren Dichte sich auf der Oberfläche sammelte. Nach einer gewissen Zeit blieb die Leitungsfähigkeit constant. Aus derselben liess sich die Concentration des im engeren Teile der Röhre enthaltenen Amalgams berechnen.

In den folgenden Tabellen bedeutet p Gewichtstheile Metall in 1000 Gewichtsteile Quecksilber, t die Temperatur und L_t die Leitungsfähigkeit des Amalgams bei der Temperatur t , bezogen auf Quecksilber von derselben Temperatur. L_t wird im Folgenden kurz die relative Leitungsfähigkeit genannt. Die Zahlen der einzelnen Columnen sind in derselben Reihenfolge aufgeschrieben, in welcher die Bestimmungen gemacht worden sind. Die zwischen Klammern gestellten Zahlen beziehen sich auf heterogene Amalgame. Die cursiv gedruckten Zahlen beziehen sich auf die in der oben beschriebenen Weise erhaltenen, bei der betreffenden Temperatur gesättigten Amalgame.

Tabelle I.
Bleiamalgame.

[illegible]

[illegible]

Tabelle IV.

Cadmiumamalgame.

p	t	L_t	p	t	L_t	p	t	L_t
0,163	17,0°	1,0016	10,38	16,8°	1,0783	30,81	19,6°	1,2158
0,325	18,0	1,0030	10,75	16,9	1,0811	32,24	19,4	1,2251
0,656	16,1	1,0054	12,27	17,0	1,0919	33,19	19,4	1,2310
0,984	16,6	1,0078	13,11	20,1	1,0975	35,12	19,4	1,2435
1,459	16,8	1,0115	14,15	21,3	1,1048	37,03	19,7	1,2569
1,944	16,9	1,0153	16,08	21,3	1,1185	39,08	19,8	1,2690
2,825	16,7	1,0222	18,01	20,2	1,1316	42,05	19,8	1,2865
3,752	17,7	1,0292	19,92	20,1	1,1450	45,05	19,4	1,3047
4,704	17,0	1,0367	21,34	20,0	1,1546	48,03	19,3	1,3220
5,509	17,1	1,0429	23,22	19,9	1,1671	51,01	19,6	(1,3395)
6,461	15,9	1,0496	24,89	19,4	1,1785	51,01	19,6	(1,3422)
7,419	16,0	1,0568	26,80	19,6	1,1898	52,48	19,3	(1,3570)
8,383	16,7	1,0638	28,00	19,7	1,1976	—	—	—
9,342	16,5	1,0709	29,67	19,7	1,2086	—	—	—

Tabelle V.

Cadmiumamalgame.

$p = 3,75$		$p = 7,42$		$p = 12,27$		$p = 52,48$	
t	L_t	t	L_t	t	L_t	t	L_t
16,8°	1,0292	16,0°	1,0568	17,1°	1,0918	28,2°	1,3491
44,0	1,0297	46,8	1,0575	23,3	1,0920	39,0	1,3509
62,4	1,0299	64,1	1,0579	35,4	1,0924	45,7	1,3516
80,4	1,0301	79,3	1,0583	43,0	1,0926	55,3	1,3533
47,4	1,0298	68,4	1,0580	51,1	1,0929	49,5	1,3523
16,8	1,0294	61,7	1,0579	60,2	1,0931	37,3	1,3507
—	—	51,0	1,0576	73,3	1,0937	26,0	1,3491
—	—	16,7	1,0567	82,9	1,0941	—	—
—	—	—	—	18,2	1,0917	—	—

Tabelle VI.
Zinnamalgame.

p	t	L_t	$p = 2,118$		$p = 4,59$		$p = 7,07$		$p = 7,93$	
			t	L_t	t	L_t	t	L_t	t	L_t
0,542	20,0 ⁰	1,0073	20,8 ⁰	1,0274	21,5 ⁰	1,0556	31,1 ⁰	1,0822	40,6 ⁰	1,0919
1,121	20,3	1,0148	30,6	1,0279	41,1	1,0565	43,1	1,0832	74,4	1,0954
2,118	20,8	1,0274	51,0	1,0287	61,0	1,0579	63,0	1,0849	40,1	1,0921
3,54	21,5	1,0438	64,9	1,0292	82,0	1,0591	49,7	1,0838	28,9	1,0912
4,59	21,5	1,0556	48,1	1,0286	58,1	1,0577	29,0	1,0822	24,9	1,0871
5,36	21,2	1,0641	29,8	1,0278	23,0	1,0557	—	—	22,3	1,0826
6,17	21,2	1,0725	21,5	1,0275	21,3	1,0555	—	—	20,8	1,0802
7,07	31,1	1,0822	—	—	—	—	—	—	17,2	1,0732
7,93	40,6	1,0919	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle VII.
Wismutamalgame.

p	t	L_t	p	t	L_t	p	t	L_t
0,612	20,0 ⁰	1,0024	7,55	24,2 ⁰	1,0233	15,60	40,6 ⁰	1,0416
1,508	20,0	1,0061	9,49	25,4	1,0283	17,17	41,3	1,0438
2,766	20,0	1,0103	10,82	25,0	1,0314	19,22	54,5	1,0481
4,483	26,0	1,0155	12,40	24,7	1,0344	25,60	54,5	1,0569
6,114	25,0	1,0199	14,13	41,9	1,0386	30,65	61,7	1,0621

Tabelle VIII.
Wismutamalgame.

$p = 2,766$		$p = 7,55$		$p = 14,13$		$p = 17,17$		$p = 19,22$		$p = 30,65$	
t	L_t	t	L_t	t	L_t	t	L_t	t	L_t	t	L_t
20,0 ⁰	1,0103	24,2 ⁰	1,0233	41,9 ⁰	1,0386	41,3 ⁰	1,0438	54,5 ⁰	1,0481	61,7 ⁰	1,0621
30,9	1,0104	47,0	1,0243	68,0	1,0403	52,4	1,0445	75,0	1,0500	80,0	1,0650
43,1	1,0109	76,0	1,0256	75,0	1,0407	63,0	1,0453	40,6	1,0472	59,7	1,0627
62,9	1,0114	44,0	1,0243	58,0	1,0396	55,0	1,0447	35,8	1,0468	50,7	1,0618
29,1	1,0105	28,0	1,0236	29,8	1,0378	—	—	290,1	1,0424	40,0	1,0550
—	—	—	—	—	—	$p = 25,60$		24,9	1,0379	—	—
—	—	—	—	—	—	54,5 ⁰ 1,0569		22,3	1,0348	—	—
—	—	—	—	—	—	79,6 1,0598		20,8	1,0334	—	—
—	—	—	—	—	—	66,1 1,0581		17,2	1,0300	—	—

Zur Discussion der Resultate, die für alle Amalgame fast dieselbe bleiben muss, sind beispielsweise alle Beobachtungen über Bleiamalgame in Figg. 2—6 graphisch dargestellt. Fig. 2 stellt die Abhängigkeit der relativen Leitungsfähigkeit bei 20° von der Concentration dar. Die unter der Curve belegenen Punkte entsprechen den in Tab. I zwischen Klammern gestellten Zahlen. Figg. 3—5 und der obere Teil der Fig. 6

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

stellen die Abhängigkeit der relativen Leitungsfähigkeit vier verschiedener vollkommen flüssiger Amalgame von der Temperatur dar. Die Nummern der Beobachtungen sind den Punkten beigefügt. Die Punkte 8—12 der Fig. 6 entsprechen den in Tab. I cursiv gedruckten Zahlen.

Fig. 2. bringt nichts Neues ausser der durch die Lage der zwei letzten Beobachtungen in augenfälliger Weise hervortretenden Ueberschreitung der Löslichkeitsgrenze. Figg. 3—5

zeigen, dass die relative Leitungsfähigkeit mit der Temperatur proportional zunimmt, und dass diese Zunahme mit der Concentration wächst. Dies lässt sich in einfacher Weise ausdrücken. Wird $L_t = 1 + \delta_t$ gesetzt, so kann innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler für alle untersuchten flüssigen Bleiamalgame

$$(1) \quad \delta_t = \delta_{20} (1 + \alpha [t - 20])$$

gesetzt werden.

In Bezug auf die Löslichkeit zeigen die Punkte 8—12, Fig. 6, dass die relative Leitungsfähigkeit (und infolge dessen auch die Concentration) der bei den verschiedenen Temperaturen gesättigten Amalgame annähernd mit der Temperatur proportional zunimmt. Bedeutet $p_t^{\max}$ die Concentration des bei t^0 gesättigten Amalgams, so kann annähernd für Bleiamalgame zwischen 17—24°

$$(2) \quad p_t^{\max} = p_{20}^{\max} (1 + \beta [t - 20])$$

gesetzt werden.

In Bezug auf die übrigen Amalgame sei bemerkt, dass die relative Leitungsfähigkeit der Zinkamalgame scheinbar nach Erwärmung und Abkühlung geringer ist als vorher. Dies rührt davon her, dass durch Erwärmung in der dünnen Wasserschicht zwischen dem Amalgam und den Röhrenwänden Luftbläschen entwickelt wurden, die den Widerstand in der Röhre erhöhten. Dieser Umstand macht die Bestimmung des Coefficienten α der Zinkamalgame ein wenig unsicher. Für Cadmiumamalgame ist die Bestimmung der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur nicht gelungen. Der ausgeschiedene feste Teil des Amalgams klümperte sich im engen Röhrenteile zusammen. Für Wismutamalgame nimmt die Löslichkeit bei höheren Temperaturen ein wenig schneller mit der Temperatur zu als bei niedrigen. Unter Berücksichtigung der für Zinkamalgame erwähnten Fehlerquelle und mit dem für Cadmiumamalgame und Wismutamalgame gemachten Vorbehalt gelten aber die Formeln (1) und (2) auch auf die relative Leitungsfähigkeit bez. Löslichkeit der übrigen untersuchten Amalgame. In der folgenden Tabelle sind die aus den Versuchen berechneten Zahlenwerte der in die Formeln eingehenden Coefficienten zusammengestellt.

	α	$p_{20}^{\max}$	β
Bleiamalgame	0,0008	15,8	0,017
Zinkamalgame	0,0004	20,34	0,021
Cadmiumamalgame	0,0004	ca. 50	gross
Zinnamalgame	0,0010	6,78	0,025
Wismutamalgame	0,0020	11,87	ca. 0,058

Zwischen den Grössen α und den der Fig. 2 entsprechenden, nicht gezeichneten Curven scheint folgender Zusammenhang zu bestehen. Wenn α gross ist, dann ist die erwähnte Curve stärker gekrümmt, als wenn α klein ist. Dies deutet darauf hin, dass das in flüssigen schwachen Amalgamen enthaltene Metall dissociirt ist, und dass der Dissociationsgrad sowohl mit abnehmender Concentration als mit wachsender Temperatur zunimmt.

Kopenhagen, Physikal. Laborat. d. Polytechn. Schule,
9. October 1899.

(Eingegangen 12. October 1899.)