

## DIE ELEKTRIZITÄTSLEITUNG IN METALLEN UND AMALGAMEN.

Von Jenö Kinsky.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig. Auszug aus der gleichnamigen Dissertation 1908.)

## I.

**D**ie Untersuchungen der letzten Jahre auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre haben zu der jetzt allgemein anerkannten Anschauung geführt, daß „die Elektrizität“ im Innern eines Leiters in atomistischer Verteilung vorhanden ist und alle drei Arten der Elektrizitätsleitung durch das Vorhandensein des elektrischen Atoms oder Elektrons bedingt sind. Sie haben ferner ergeben, daß die Ladungen des Wasserstoffes als Gasion und als elektrolytisches Ion gleich sind, und daß auch bei den Trägern der Elektrizität in den Metallen das Verhältnis der Ladung zur Masse bei gleicher Temperatur dasselbe ist, wie bei den einwertigen Ionen<sup>1)</sup>.

Bei der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten und Gasen spielen die Ionen eine Rolle, und die Leitung ist mit einem Materialtransport untrennbar verbunden, bei den Metallen aber ist die Frage noch nicht völlig eindeutig entschieden, ob sich hier an der Elektrizitätsleitung auch die Ionen beteiligen und so ebenfalls ein Materialtransport stattfindet.

Die auf der Elektronentheorie der Metalle fußenden theoretischen Erwägungen<sup>2)</sup>, die zur Berechnung der kontaktelektromotorischen Kräfte führen, sprechen dafür, daß es nur eine Art freier Elektronen gibt, die Erklärung des Hall-Phänomens macht es wahrscheinlich, daß man es mit zwei Arten freier Elektronen zu tun hat, die Entladungserscheinungen in Gasen zeigen endlich, daß es nur freie negative Elektronen gibt und die positiven Elektronen an ponderable Atome gebunden sind.

Um einer Entscheidung der Frage nach der Natur der metallischen Leitung näher zu kommen, muß man experimentell prüfen, ob die, wie man annehmen kann, an Metallatome gebundenen positiven Elektronen sich an der Elektrizitätsströmung beteiligen und demgemäß die Elektrizitätsleitung in Metallen mit einem Materialtransport verbunden ist.

Riecke<sup>3)</sup> hat gezeigt, daß ein jahrelanger Durchgang eines elektrischen Stromes durch die Berührungsfläche zweier Metalle keine nachweisbare Diffusion des einen Metalles in das andere bewirkt. Er preßte einen Aluminiumzylinder zwischen zwei Kupferzylinder und ließ

958 Amp.-Stunden durchgehen. Die Zylinder zeigten nach dem Durchgang des elektrischen Stromes keine Gewichtsänderung, welche die Wägefehler überstieg.

Aehnliche Versuche sind von mir mit anderen Metallen angestellt worden. Es wurden Kupfer- und Zinkzylinder gewählt. Bei der Wahl der Zylinder war ausschlaggebend, daß ihr Rotationskoeffizient beim Hall-Effekt ein entgegengesetztes Vorzeichen hat. Bekanntlich wird das entgegengesetzte Vorzeichen des Rotationskoeffizienten auf die verschiedene Beweglichkeit der negativen und positiven elektrischen Teilchen zurückgeführt. Wenn nun die Strömung der Elektrizität durch die Grenzfläche zweier Metalle stattfindet, und bei einem Metall hauptsächlich die negativen Elektronen, beim anderen Metall die positiven Atomionen wandern, so werden Metalle, bei denen die freien Elektronen die Elektrizitätsleitung besorgen, materielle Teilchen nicht fortwandern, bei denen aber, bei welchen das elektrische Elementarquantum an bestimmte stoffliche Mengen gebunden ist, und dieses infolge der Elektrizitätsleitung den Ort wechselt, wird ein Gewichtsverlust eintreten. Von diesem Gesichtspunkte aus war demnach eine Abnahme der Zink- und eine dieser entsprechende Zunahme der Kupferzylinder zu erwarten.

Zu den Versuchen wurden je zwei Zinkzylinder und drei Kupferzylinder verwandt. Die Zylinder waren an der Oberfläche so fein abgeschliffen, daß sie schon infolge des Luftdruckes aneinander hafteten. Eine Zylinderreihe wurde von Gleichstrom durchflossen und die zweite von Wechselstrom. Bei einem zweiten Versuch wurde durch die eine Zylinderreihe Gleichstrom geschickt, durch eine zweite Zylinderreihe, die als Kontrollversuch galt, wurde kein elektrischer Strom geleitet. Um ganz gleiche Verhältnisse zu haben, wurde die Zylinderreihe des Kontrollversuches auf die etwas höhere Temperatur gebracht, welche infolge der Jouleschen Wärme die vom Strom durchflossene Zylinderreihe hatte. Zu diesem Zweck wurden die Zylinder in der Mitte durchbohrt und durch die Bohrung ein mit elektrisch geheiztem Widerstandsdraht umwickelter Glasstab, der sich in einer Glasröhre befand, in den Hohlraum der Zylinder eingeführt.

Um die Zylinder vor atmosphärischen Einflüssen, besonders vor Oxydation zu schützen, wurden sie unter einer Glasglocke in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die Kontakte wurden durch die in den obersten und untersten Zylinder

1) Reinganum, Z. f. Elektroch. 11, 851 (1905); Drudes Ann. [4] 2, 323.

2) Arbeiten von Riecke, Drude und H. A. Lorentz siehe ausführliche Literaturübersicht in meiner Dissertation.

3) Physik. Zeitschr. 2, 639 (1901).

eingeschraubten Klemmen bewerkstelligt und diesen der elektrische Strom mittels 1 mm dicker Kupferdrähte zugeführt.

Die Zylinder sowie die Verbindungsdrähte wurden vor und nach dem Durchgang des elektrischen Stromes auf einer Sartorius-Wage gewogen und der Gewichtssatz vor den Wägungen mit einem Normalgewicht verglichen und kalibriert. Die benutzte Stromstärke war 4 Amp., insgesamt wurden 5200 Amp.-Stunden durchgeschickt. Das Gewicht der einzelnen Zylinder betrug 70 bis 100 g. Ich gebe die Differenzen der Wägung vor und nach dem Stromdurchgang in Milligramm.

	Gleichstrom	Wechselstrom	Kontrollversuch
Cu	- 0,1	+ 0,3	+ 0,2
Zn	+ 0,2	+ 0,1	- 0,1
Cu	+ 0,1	+ 0,1	+ 0,2
Zn	+ 0,2	- 0,2	- 0,1
Cu	+ 0,4	- 0,1	+ 0,3

Mit Eisen- und Messingzylindern wurden analoge Versuche ausgeführt.

	Gleichstrom	Wechselstrom	Kontrollversuch
Eisen	+ 0,2	+ 0,2	± 0,0
Messing	± 0,0	- 0,2	+ 0,1
Eisen	+ 0,2	- 0,1	- 0,3
Messing	+ 0,3	- 0,2	+ 0,1
Eisen	+ 0,1	+ 0,1	+ 0,1

Ein anderer Versuch wurde unternommen, um zu prüfen, ob vielleicht ein Materialtransport dann zu konstatieren wäre, wenn man

1. Metalle nimmt, deren Atomgewicht voneinander sehr verschieden ist,
2. an Stelle der Metallzylinder sehr dünne Blättchen anwendet, um eine eventuelle Legierungsbildung, die durch den Strom hervorgerufen wird, leichter zu konstatieren, und zwar nicht nur durch Wägung, sondern, wenigstens bei dem einen Metall, mit Hilfe weit empfindlicherer analytischer Methoden.

Es erwies sich als zweckmäßig, Silber und Kupfer als Versuchsmaterial zu wählen, da diese leicht chemisch darstellbar und analytisch ganz genau nachweisbar sind. Zu den Versuchen wurden Feinsilberblättchen und Kupferblättchen von 0,05 mm Dicke und 2 cm Durchmesser verwendet. Die Silberblättchen waren, wie ich mich durch einige Analysen überzeugte, chemisch rein und, was hier hauptsächlich in Betracht kam, kupferfrei.

Die Versuchsanordnung gebe ich in beistehender Fig. 205. Acht Silberblättchen und sieben Kupferblättchen, wurden so aufeinandergelegt, daß zwischen zwei Silberblättchen ein

Kupferblättchen kam. Mit Hilfe eines schweren Metallzylinders wurden sie aufeinandergedrückt.

Um bei diesen Versuchen zu eindeutigen Resultaten zu gelangen, war es nötig, die analytischen Methoden zu prüfen, die es gestatten, die kleinsten Kupfermengen möglichst genau neben Silber zu bestimmen. Ein ausführlicher Bericht über diese Versuche befindet sich in meiner Dissertation. Hier sei nur als Resultat der Versuche angeführt, daß mit Hilfe einer der W. Neumannschen<sup>1)</sup> ganz analogen Anordnung der Nachweis von einem Millionstel Gramm Kupfer neben Silber gelang.

Es wurden zwei Reihen solcher Kupfer- und Silberblättchen aufgestellt, durch die eine wurde mit der Stromstärke von 10 Amp. insgesamt 2500 Amp.-Stunden hindurchgeschickt, während die andere als blinder Kontrollversuch diente, zur Konstatierung etwaiger Diffusionserscheinungen.

Die Blättchen wurden vor und nach Stromdurchgang gewogen. Die gefundene Gewichts-differenz überstieg nicht die Wägefehler. Sämt-

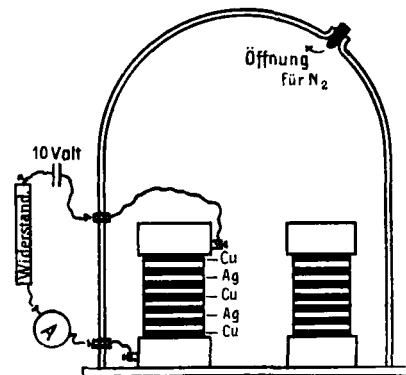


Fig. 205.

liche Silberblättchen wurden analysiert, und in keinem ließ sich Kupfer nachweisen. Die Silberblättchen des Kontrollversuches zeigten keine Gewichts-differenz, die die Wägefehler überstieg, und analytisch ließ sich hier ebenfalls kein Kupfer nachweisen.

Sämtliche Versuche zeigten also eindeutig, daß die Elektrizitätsleitung mit keinem nachweisbaren Materialtransport verbunden ist, und daß auch bei Zimmertemperatur (18,20° C.) keine analytisch nachweisbare Diffusion der Metalle ineinander stattfindet.

## II.

Um weitere Anhaltspunkte zu erhalten, die uns dem Verständnis der metallischen Leitung näher führen, wurde untersucht, wie sich die

1) Neumann, Z. f. Elektroch. 1907, 751.

Amalgame bei längerer Einwirkung des galvanischen Stromes verhalten. Eine Untersuchung in dieser Richtung wurde schon 1876 von E. von Obach unternommen<sup>1)</sup>. Er kam zu dem Resultat, daß „der galvanische Strom in den Amalgamen keine elektrolytische Trennung der Bestandteile hervorruft“. „Natriumamalgam zersetzt, nachdem es vom Strom durchflossen war, an beiden Polen Säure, wie zuvor.“ Die Versuche wurden so ausgeführt, daß gleiche Mengen von festem, also hochprozentigem Amalgam in den Anoden- und Kathodenraum gebracht und dort in überschüssigem Quecksilber gelöst wurden. Beide Räume waren durch einen mit Quecksilber gefüllten Heber verbunden. Sodann wurde der galvanische Strom durchgeleitet und nachher auf beiden Seiten je eine Probe entnommen und analysiert.

Die von Obach erhaltenen Resultate geben keine einwandfreie Beantwortung der Frage. Schon die Darstellungsweise der verdünnten Amalgame bedingt Konzentrationsverschiedenheiten von 1,5 bis 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, und es ist a priori anzunehmen, daß die eventuell vom galvanischen Strom bewirkte Konzentrationsänderung kleiner ist, als die Fehlerquellen dieser Untersuchungen.

Das Studium dieser Erscheinungen ist deshalb wichtig, weil noch keine Untersuchung vorhanden ist, welche darüber Aufschluß gibt, wie die Elektrizitätsleitung stattfindet, wenn das Lösungsmittel ein Metall ist, wie groß der Reibungswiderstand eines Metallions ist, wenn es sich zwischen Metallatomen bewegt, oder mit anderen Worten, ob diese Metallionen unter dem Einfluß des Stromes eine meßbare Wandergeschwindigkeit zeigen.

Um ein eindeutiges Resultat zu erzielen, war es vor allem wünschenswert, die Versuchsfehler so weit als möglich zu reduzieren. Dazu war nötig:

1. Darstellung völlig homogener Amalgame.
2. Ausschluß aller Umstände, die während des Versuches eine Konzentrationsänderung hervorrufen können.

Die Wahl der Amalgame war insofern beschränkt, als nur solche in Betracht kamen, die sich sehr genau analysieren lassen. Hierzu eigneten sich die Amalgame der Alkalien und Erdalkalien, da diese durch Säure zersetzbar sind und die unzersetzte Säure sich sehr genau zurücktitrieren läßt, so daß diese Methode Fehlerquellen von nur 1 bis 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> bedingt.

Gewählt wurde zu den Untersuchungen das Baryumamalgam, da dies sich nicht so äußerst leicht oxydiert, wie die Amalgame der Alkalien.

Zur Darstellung größerer Mengen völlig homogenen und trockenen Baryumamalgams schlug ich nachstehendes Verfahren ein<sup>2)</sup>. In einem geeigneten Gefäß wurde Baryumchlorid elektrolysiert. Als Kathode diente eine in Bewegung befindliche Quecksilbermenge mit etwa 5 qcm Oberfläche, als Anode eine Platinspirale. Die Stromstärke betrug 1,5 bis 2 Amp., die Spannung 5 bis 6 Volt. Nach halbstündiger Elektrolyse hatte das Amalgam die gewünschte Konzentration. Dieses Amalgam wurde folgendermaßen gereinigt und getrocknet. Aus dem Darstellungsgefäß kam das Amalgam in ein dem Ostwaldschen Quecksilberreinigungsgefäß analog konstruiertes Gefäß (*G*), siehe Fig. 206. Die Röhre des Apparates verengte sich in der aus der beistehenden Fig. 206 erkenntlichen Weise und endete in eine lange Kapillare. Der untere Teil des Apparates wurde mit dem nach Hulett destillierten Quecksilber gefüllt, der andere mit Wasser, welches das im Amalgam eventuell vorhandene Baryumchlorid entfernen sollte. Das Amalgam floß direkt vom Versuchsgefäß in 1 mm dickem Strahl durch das Reinigungsgefäß und kam bei *d* trocken heraus. Um das Amalgam von den eventuell noch anhaftenden letzten Feuchtigkeitsspuren zu befreien, wurde vorsichtshalber die in der Figur mit *e* bezeichnete Röhre angebracht, in welcher auf einer Violine saite vorher präparierte und gut getrocknete Hirschlederläppchen angebracht waren.

Unter Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit zersetzt sich das Amalgam allmählich unter Bildung von  $BaCO_3$ ,  $Ba(OH)_2$  und  $Hg$ . Um diesem störenden Umstand vorzubeugen, mußten die folgenden Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen und die zur Verwendung gelangenden Gefäße sehr sorgfältig getrocknet werden. Der Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat erzeugt und dann durch Wasser, Permanganat, zweimal durch Chromchlorür, Silbernitrat, konzentrierte  $H_2SO_4$  und  $P_2O_5$  geschickt. Mit diesem so gereinigten Wasserstoff wurden dann die Gefäße (*A* und *B*) gefüllt.

Das bei *c* ablaufende Amalgam sammelte sich in *A* an und wurde mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe in das Vorratsgefäß (*B*) gebracht. Das Vorratsgefäß *B* war zylinderförmig, 20 cm lang und 5 cm breit. An der einen Seite des Gefäßes war ein mit Glashahn versehenes Rohr (*f*) eingeschmolzen, welches zur Ueberführung des Amalgams diente; an der anderen ein mit Glashahn versehener Ansatz *k* und ein bis an den Boden des Gefäßes reichendes Rohr *l*. Der Ansatz (*k*) diente dazu, einen Wasserstoffüberdruck im Gefäß zu erzeugen

1) Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie, Ergänzungsband VII, 280.

2) Ausführlich ist die Darstellungsweise in meiner Dissertation zu finden.

und so das Aufsaugen des Amalgams in das Versuchsgefäß zu ermöglichen. Das zweite eingeschmolzene Rohr (*l*) war zum Aufsaugen des Amalgams in die Versuchsgefäße bestimmt. Das Ende dieses Rohres (*h*) hatte einen Glasschliff (siehe Fig. 207) und unmittelbar vor diesem einen Glashahn. In den Schliff paßte ein zweiter (*h*), an welchen die Versuchsgefäße (mehrere hintereinander) angeschmolzen waren, wie aus Fig. 207 ersichtlich ist. Die Versuchs-

Natriumamalgam) zeigten, daß an der Gefäßwand haftende Oxydhäutchen eine Inhomogenität von 4 bis 5 % hervorrufen.

Die Gefäße wurden gereinigt und dann unter besonderen Vorsichtsmaßregeln getrocknet. Das Trocknen geschah so, daß man zuerst warme, dann durch  $CaCl_2$ , konzentrierte  $H_2SO_4$  und  $P_2O_5$  getrocknete Luft durchzog, sodann ein Vakuum erzeugte und die Gefäßwand vorsichtig erhitze. Nachher wurde dieselbe Ope-

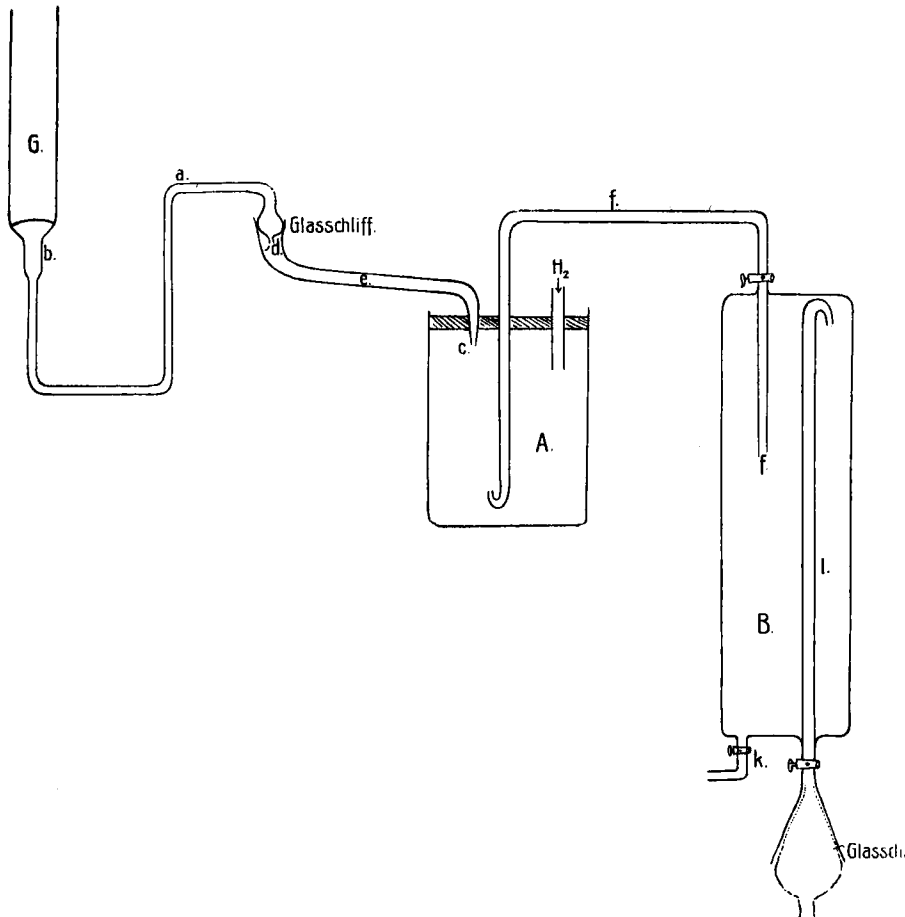


Fig. 206.

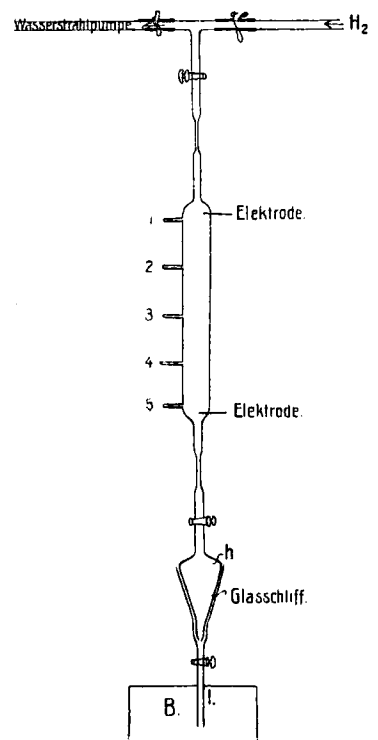


Fig. 207.

gefäße wurden in zweierlei Formen angefertigt, in horizontaler und in vertikaler Form. An den Enden, in unmittelbarer Nähe der Elektroden und an drei dazwischen liegenden Stellen waren Kapillaren angeschmolzen. Nach Beendigung des Versuches wurden diese Kapillaren nacheinander geöffnet und das zugehörige Amalgam aufgefangen und analysiert.

Schwierigkeiten machte es, die Versuchsgefäße so zu reinigen, daß das Amalgam in den Gefäßen blank blieb. Dies war das Kriterium für die Oxydfreiheit des Amalgams und die erwünschte Trockenheit der Gefäße. Zur Erreichung eindeutiger Resultate ist dies unbedingt notwendig, denn Versuche (siehe Dissertation:

ration mit  $H_2$  wiederholt. Die Operation geht am besten vor sich, wenn man am Versuchsgefäß noch ein T-Rohr anbringt. Das eine Rohrende dient zur Wasserstoffzuführung, das andere zum Evakuieren. Die gereinigten und getrockneten Versuchsgefäße wurden mit Amalgam gefüllt. Die Füllung geschah am einfachsten in der Weise, daß man im Versuchsgefäß ein Vakuum erzeugte und das im Vorratsgefäß vorhandene Amalgam durch Öffnen der angebrachten Glashähne allmählich aufsteigen ließ. Die in der Fig. 207 markierte Verengung war nötig, damit die Versuchsrohre nach geschehener Füllung leicht zugeschmolzen werden konnten.

Nach den hier geschilderten Angaben wurden sodann, um die Homogenität des bereiteten Amalgams festzustellen, zwei Versuchsgefäße damit gefüllt, die Enden abgeschmolzen, einige Zeit gewartet (bei dem einen Gefäß 6 Stunden, bei einem anderen 24 Stunden) und nun das obere Gefäßende geöffnet, dann, nach unten fortschreitend, die einzelnen Kapillaren und das ausfließende Amalgam jeweils in den Analysiergefäßen aufgefangen und der Baryumgehalt des Amalgams durch Titration bestimmt. Die Titration wurde mit 0,1 n. Lösung vorgenommen, und der bei ihr begangene Fehler betrug 1 bis 2 ‰.

Die aus den Gefäßen entnommenen Analysenproben zeigten eine Abweichung in Prozent Ba-Gehalt des Amalgams von  $\pm 2$  ‰ vom Mittelwert, so daß man das Amalgam als homogen betrachten konnte.

Somit war es gelungen, die Gefäße mit homogenem Amalgam von bestimmter Konzentration zu füllen, und es war nur noch zu untersuchen, ob physikalische Einflüsse eine Konzentrationsänderung verursachen könnten.

Einen derartigen Einfluß konnte vor allem der Peltier-Effekt haben, der eventuell beim Stromdurchgang an der Berührungsstelle des Hg-Pt auftritt. Die zur Prüfung dieses Umstandes angestellten Untersuchungen<sup>1)</sup> ließen jedoch keine Temperaturdifferenz an den beiden Elektroden erkennen. Wurden hingegen amalgamierte Kupferdrähte als Elektroden verwendet, so ergab sich eine merkliche Temperaturdifferenz; sie betrug im allgemeinen an der Anode  $+0,5$  °C., an der Kathode  $-0,3$  °C.

Da es nicht wahrscheinlich erschien, daß noch andere Umstände eine Konzentrationsänderung des Amalgams bewirken könnten, wurde zur Anstellung der eigentlichen Versuche geschritten. Es wurden auf die vorher geschilderte Weise eine Anzahl vertikaler und horizontaler Versuchsgefäße mit gleich konzentriertem Amalgam gefüllt, dann in zweckmäßiger Weise auf einem Holzbrett befestigt und hintereinandergeschaltet. Bei einer Stromstärke von 1,5 Amp. und einem Spannungsabfall in Summa von 1,7 Volt über vier Gefäße wurden etwa 2500 Amp.-Stunden durchgeschickt. Vier Gefäße wurden vom elektrischen Strom durchflossen und die anderen dienten als Vergleichsversuche.

Nach dem Durchgang des elektrischen Stromes wurden die Gefäße geöffnet und, wie schon

vorher beschrieben, aus ihnen Proben entnommen und diese analysiert.

Im folgenden sei der Baryumgehalt des Amalgams in Prozent angegeben, welchen die den verschiedenen Teilen der Gefäße entnommenen Analysenproben zeigten.

Nummer der Versuchsgefäße	Stromdurchflossene Gefäße				
	1.	2.	3.	4.	5.
	Anode		Mitte	Kathode	
I	0,1292	0,1294	0,1297	0,1298	0,1293
II	0,1294	0,1298	0,1292	0,1295	0,1296
III	0,1295	0,1298	0,1292	0,1292	0,1293
IV	0,1294	0,1291	0,1294	0,1295	0,1293

#### Kontrollversuche.

	Kapillare				
	I	II	III	IV	V
A	0,1292	0,1294	0,1296	0,1296	0,1295
B	0,1296	0,1296	0,1293	0,1292	0,1294
C	0,1291	0,1297	0,1294	0,1295	—

Abweichungen vom Mittelwert in ‰ angegeben.

I	-2,8	+0,8	+3,2	+4,8	-1,8
II	-1,0	+3,0	-3,0	$\pm 0,0$	+1,0
III	+1,6	+3,6	-2,2	-1,4	-0,4
IV	+0,6	-2,4	+0,6	+0,6	+1,4
a	-2,6	-0,6	+1,4	+2,4	+0,4
b	+2,9	+1,9	-1,1	-1,9	$\pm 0,0$
c	-3,2	+2,8	$\pm 0,0$	+1,8	—

Die Versuchsfehler betragen 2 bis 3 ‰; somit zeigen diese Versuche, daß der Durchgang des elektrischen Stromes im Baryumamalgam keine Konzentrationsänderung hervorruft und sich demnach die positiven Atomionen in keiner nachweisbaren Menge an der Stromleitung beteiligen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. M. Le Blanc unternommen. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. M. Le Blanc für seinen stets bereitwilligen Rat, für die wohlwollende Hilfe bei der Ausführung meiner Arbeit meinen aufrichtigen Dank zu sagen. Herrn Dr. K. Drucker sage ich auch meinen wärmsten Dank für die mannigfache Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zuteil werden ließ.

(Eingegangen: 22. Juni.)

1) Dissertation.