

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXVII.

I. *Ueber das galvanische Leitungsvermögen
von einigen leichtschmelzbaren Metalllegirungen;
von Carl Ludwig Weber.*

(Aus dem phys. Laboratorium der techn. Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. II Fig. 1–3.)

Nachdem die Untersuchung der galvanischen Leitungsfähigkeit von Electrolyten schon lange als ein werthvolles Mittel bekannt ist, um über die chemische Constitution derselben Aufschluss zu erhalten, hat man in der neueren Zeit häufig dieselbe Methode benutzt, um die Structurverhältnisse fester Körper zu untersuchen, und die Veränderungen, welche diese unter verschiedenen Einflüssen erfahren, zu verfolgen.

Eines der merkwürdigsten Beispiele von molecularen Structuränderungen haben wir in den Erscheinungen, welche die bekannten leichtschmelzbaren Legirungen von Blei, Cadmium, Wismuth und Zinn beim Erwärmen und Abkühlen zeigen, und es dürfte eine Untersuchung dieser Veränderungen nach der bezeichneten Methode deswegen von besonderem Interesse sein, weil gerade für diese Legirungen ausführliche Messungen über die Variation des Volumens und der specifischen Wärme vorliegen.¹⁾

Ich gebe im Nachfolgenden die Resultate einiger Versuche, die ich in dieser Richtung an dem Rose'schen, Wood'schen und Lipowitz'schen Metalllegirungen angestellt habe. Die Legirungen wurden aus ihren Bestandtheilen in den von Spring und E. Wiedemann benutzten Mengen-

1) Ermann, Pogg. Ann. **9**. p. 557. 1827; Rudberg, Pogg. Ann. **18**. p. 240. 1830; Person, Pogg. Ann. **73**. p. 472. 1847; Kopp, Lieb. Ann. **93**. p. 129. 1855; Spring, Bull. Brux. **39**. p. 548. 1875; E. Wiedemann, Wied. Ann. **3**. p. 327. 1878.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXVII.

verhältnissen¹⁾ zusammengeschmolzen, und zwar geschah dies, um eine mögliche Oxydation der Metalle zu vermeiden, unter einem Strom von reinem Wasserstoffgase. Nachdem die Legirungen hierauf noch einigemal umgeschmolzen waren, wurde bei verschiedenen Temperaturen ihr Widerstand bestimmt. Zu diesem Zwecke dienten U-förmige Capillarröhren, an deren beide Enden Erweiterungen angeschmolzen waren, behufs Aufnahme der Electroden. Diese U-Rohre wurden in einem Glycerinbad erwärmt. Zur Widerstandsmessung diente eine Thomson'sche Brückencombination. Die Capacität der Glasröhren war vorher ermittelt worden, indem man den Widerstand bestimmte, den sie mit reinem Quecksilber gefüllt darboten.

Mit jeder der drei Metallegirungen wurden mehrere Versuchsreihen angestellt; dabei zeigte sich, dass dieselben ausser den bei bestimmten Temperaturen eintretenden grösseren Aenderungen im Widerstand, welche verhältnissmässig rasch verliefen und nach kurzer Zeit zu einem gewissen Abschluss gelangten, noch einer zweiten Aenderung unterworfen sind. Diese letztere macht sich bemerkbar, wenn man die Legirungen bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage ruhig stehen lässt, und betrug bei meinen Versuchen bis zu 3 Proc. des Gesamtwiderstandes. Sie bewirkt, dass die absoluten Werthe des Leitungsvermögens um diesen Betrag schwanken, sodass eine Combination der verschiedenen Versuchsreihen behufs Bildung von Mittelwerthen nicht thunlich erscheint. Es beziehen sich daher die folgenden Tabellen jedesmal auf einen bestimmten Versuch. Der Gang des Widerstandes war jedoch bei den verschiedenen Versuchsreihen und auch bei verschiedenen Präparaten derselben Legirung stets der nämliche.

Die folgenden Tabellen enthalten neben der Temperatur den entsprechenden Widerstand, wie er sich ergibt, wenn man den direct gemessenen Widerstand dividirt durch den

1) Rose's Metall. 48,90 Theile Bi, 23,55 St., 27,54 Pb.

Lipowitz's Metall. (Bi = 49,98; Sn = 12,76; Pb = 26,88; Cd = 10,38).

Wood's Metallegir. (Bi = 55,74; Sn = 13,73; Pb = 13,73; Cd = 16,80).

des mit reinem Quecksilber gefüllten Glasrohrs gemessen bei 0° C.

Tabelle I. (Fig. 1.)

Specifischer Widerstand des Rose'schen Metalls.

Beim Abkühlen						Beim Erwärmen	
<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>
129,8	0,981	91,0	0,810	31,1	0,725	10,0	0,698
122,5	0,975	85,0	0,775	28,0	0,723	20,0	0,712
117,5	0,971	78,2	0,769	22,7	0,713	35,9	0,732
109,8	0,966	71,7	0,765	16,7	0,709	42,7	0,742
104,1	0,960	64,7	0,759	7,4	0,695	48,4	0,749
97,2	0,958	61,1	0,756	0,0	0,685	59,0	0,750
95,2	0,955	50,2	0,747			69,2	0,772
93,5	0,937	42,8	0,739			85,7	0,804
93,0	0,923	38,0	0,735			89,9	0,809
92,6	0,912	33,7	0,726			93,5	0,828

Tabelle II. (Fig. 2.)

Specifischer Widerstand des Lipowitz'schen Metalles.

Beim Abkühlen				Beim Erwärmen.	
<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>
124,1	1,049	66,0	0,661	-4,0	0,552
111,0	1,038	61,2	0,658	0,0	0,558
108,7	1,034	57,1	0,658	7,8	0,567
93,8	1,030	53,1	0,649	10,1	0,570
88,0	1,027	50,5	0,645	23,2	0,586
87,2	1,025	45,0	0,640	33,0	0,600
83,5	1,025	38,0	0,634	39,7	0,610
75,9	1,021	33,8	0,625	44,0	0,616
71,7	1,020	26,8	0,613	50,8	0,626
69,0	1,013	24,0	0,596	56,0	0,634
69,0	0,994	23,0	0,590	60,0	0,640
68,2	0,972	22,0	0,588	66,0	0,649
68,0	0,794	15,0	0,578	72,2	0,670
67,0	0,702	13,1	0,576	72,8	0,679
66,5	0,662	-4,0	0,552	73,5	0,697

Tabelle III. (Fig. 3.)

Specifischer Widerstand des Wood'schen Metalles.

Beim Abkühlen				Beim Erwärmen			
<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>
122,8	1,178	49,0	0,622	0,0	0,550	73,0	0,680
96,8	1,137	41,8	0,615	24,0	0,577	74,5	0,929
89,0	1,118	33,0	0,600	34,2	0,588	75,0	0,943
85,0	1,080	17,8	0,578	45,7	0,605	75,5	0,948
77,4	1,010	9,8	0,559	50,3	0,613	76,4	0,977
74,7	0,992	0,0	0,550	57,1	0,621	77,4	0,996
69,8	0,944			65,0	0,638	78,5	1,012
65,2	0,706			67,3	0,640	86,2	1,087
65,0	0,646			68,7	0,642	88,0	1,094
57,7	0,639			70,2	0,649	96,5	1,122
52,2	0,628			71,4	0,666	98,5	1,133

Auf Grund dieser Tabellen sind die Curven der Figurentafel gezeichnet. Man ersieht aus denselben, wie die drei untersuchten Legirungen in flüssigem Zustande ihren Widerstand mit abnehmender Temperatur nur sehr wenig verringern.

Der Temperaturcoefficient beträgt z. B. für das Rose'sche Metall in geschmolzenem Zustande 0,0007; für das Lipowitz'sche 0,0005. Beim Erstarren zeigt sich eine plötzliche starke Abnahme des Widerstandes gerade so, wie dies auch bei den meisten reinen Metallen der Fall ist. Der Betrag dieser Verminderung ist jedoch bei allen drei untersuchten Legirungen bedeutend kleiner, als dort; er beläuft sich beim Rose'schen Metall auf 20 Proc., beim Lipowitz'schen auf 54 Proc. desjenigen Widerstandes, den die festen Metalle beim Schmelzpunkt zeigen. Beim reinen Zinn dagegen, welches von Siemens untersucht wurde, beträgt dieser Sprung über 100, beim Quecksilber sogar 400 Proc.

Kühlt man die fest gewordenen Legirungen weiter ab, so erhält man wieder eine regelmässige Verminderung des Widerstandes; aber in der Nähe von 20—30° tritt ein zweiter Sprung ein, weit kleiner zwar, als der vorige, aber immer noch deutlich bemerkbar, zumal beim Lipowitz'schen und Wood'schen Metall.

Vergleicht man die Curven des Widerstandes mit denen des Volumens, wie sie z. B. in der Arbeit von Spring ausführ-

lich angegeben sind, so fällt zunächst auf, dass eine Parallelität im Gange der beiden Erscheinungen durchaus nicht stattfindet; die Curven des Widerstandes zeigen einen viel einfacheren und glatteren Verlauf, als die des Volumens. Während das Volumen mehrere Maxima und Minima zeigt, namentlich beim Rose'schen Metall, ergibt sich für den Widerstand eine fortwährende Abnahme mit fallender Temperatur. Die Volumenänderungen sind am grössten und am deutlichsten ausgeprägt beim Rose'schen Metall; die Widerstandsänderungen sind gerade bei diesem weniger hervortretend, dagegen beträchtlich und scharf markirt bei der Lipo-witz'schen und Wood'schen Legirung.

Es wird dadurch die Annahme ausgeschlossen, dass die Widerstandsänderungen eine blosser Folge der Volumenänderungen seien; wir haben es vielmehr mit Variationen des wirklichen specifischen Leitungsvermögens zu thun, welche ebenso wie die Aenderungen des Volumens eine Folge einer dritten Ursache sind, nämlich einer molecularen Umlagerung.

Wesentlich verschieden gestaltet sich das Verhalten beim Erwärmen von dem beim Abkühlen. Nicht nur, dass der sogenannte eigentliche Schmelzpunkt, resp. der denselben charakterisirende Sprung im Widerstand beim Abkühlen regelmässig bei einer tieferen Temperatur eintritt, als beim Erwärmen, sondern auch das Verhalten beim zweiten Schmelzpunkt differirt in beiden Fällen. Diese zweite, bei einer Temperatur von 20 bis 30° eintretende kleinere Unstetigkeit im Widerstande, welche man beim Abkühlen regelmässig beobachtet, kommt in den beim Erwärmen angestellten Versuchen gar nicht zum Ausdruck, sodass sich der Widerstand ganz regelmässig von 0° bis zum eigentlichen Schmelzpunkt erhöht. Die erste der beiden Thatfachen, die Verzögerung des eigentlichen Schmelzpunktes, hat E. Wiedemann schon besprochen und auf die Analogie mit Uebersättigungserscheinungen zurückgeführt; die zweite Erscheinung wurde von ihm blos bei sehr raschem Erhitzen beobachtet; ich erhielt dieselbe regelmässig, selbst dann, wenn ich die Legirungen absichtlich längere Zeit auf der betreffenden Temperatur erhielt.

Das Wood'sche Metall zeigt noch eine besondere Eigenthümlichkeit in der Nähe des eigentlichen Schmelzpunktes. Bevor man nämlich beim langsamen Abkühlen des flüssigen Metalls an den eigentlichen Schmelzpunkt gelangt, geht die Curve des galvanischen Widerstandes aus der dem flüssigen Metall eigenthümlichen nur wenig geneigten Linie in einen stärker abfallenden, aber ganz geradlinigen Theil über, welcher sich auf ein Temperaturintervall von $15-20^{\circ}$ erstreckt, bis dann bei ungefähr 70° der eigentliche Schmelzpunkt und damit eine plötzliche sprungweise Verminderung eintritt. Es scheint sich hier zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand noch ein mittlerer Zustand einzustellen, welcher stabil bleibt, so lange die Temperatur constant erhalten wird und sich durch einen genau bestimmbaren Temperaturcoëfficienten charakterisirt. In der angeführten Versuchreihe sind fünf Messungen während dieses Zustandes gemacht, und es ist dieser Theil der Curve bei allen mit Wood'schem Metall angestellten Versuchen in der gleichen Weise aufgetreten. Auch beim Erwärmen ist der Einfluss dieses Uebergangszustandes deutlich erkennbar, wenn auch nicht so scharf ausgeprägt, wie in der Curve des Abkühlens. Wenn wir die Erklärung als richtig ansehen, welche E. Wiedeman von den Vorgängen in diesen Legirungen gegeben hat, so müssen wir annehmen, dass bei der Temperatur 69° , welche gewöhnlich als der eigentliche Schmelzpunkt des Wood'schen Metalles angesehen wird, doch blos ein Theil desselben zunächst schmilzt, in welchem sich dann erst allmählich der übrigbleibende Rest in dem gleichen Maasse auflöst, in welchem die Temperatur steigt, sodass wir die Legirung erst von der Temperatur 90° an als eine vollständig homogene Flüssigkeit ansehen dürfen.

Es scheint, dass dieser Lösungsvorgang ohne Einfluss auf das specifische Volumen bleibt, und dass auch die dabei ins Spiel tretenden Wärmetönungen ihrem Betrage nach zu klein sind, um sich in den von Spring mitgetheilten Curven der Abkühlungszeiten auszusprechen.

München, November 1885.

