

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen

Kinsky, Josef J.

1908

[urn:nbn:de:bsz:31-274721](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274721)

III, 133

Kinsky, Josef J.
(1908)

(TH 2232)

DIE ELEKTRIZITÄTSLEITUNG
IN METALLEN UND AMALGAMEN.

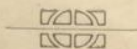
VON DER
TECHNISCHEN HOCHSCHULE „FRIDERICIANA“ ZU KARLSRUHE
GENEHMIGTE

DISSERTATION

ZUR
ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTOR-INGENIEURS

VORGELEGT VON
DIPL.-ING. JOSEF J. KINSKY^{enö}
AUS TEMESVÁR (UNGARN).

REFERENT: PROF. DR. F. HABER.
KORREFERENT: GEHEIMRAT PROF. DR. C. ENGLER.



1947. S. 156

TEMESVÁR.
DRUCK VON JAKOB CSENDES.

7596 f

1908

III. 133.

Bibl. Techn. Hochschule
Archiv der Hochschulschriften



MEINEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Handwritten text, mostly illegible due to fading and bleed-through from the reverse side of the page.

Einleitung.

Die 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.

Als erster lieferte W. Weber¹⁾ genau präzierte Vorstellungen über die Elektrizitätsleitung in Metallen vom Standpunkte einer Elektrizitätsatomistik aus. Weber ist der Ansicht, dass in den Metallen die negativ geladenen Teilchen mit den Atomen der Metalle fest verbunden seien und diese von den freien positiven Teilchen umströmt werden. Nur den positiven elektrisch geladenen Teilchen kommt eine gewisse Beweglichkeit zu und nur diese bewerkstelligen die Elektrizitätsleitung in Metallen.

Etwas abweichend von dieser Auffassung ist die von Giese, die er in seiner Arbeit »Grundzüge einer einheitlichen Theorie der Elektrizitätsleitung«²⁾ ausspricht. Giese weist auf die prinzipielle Gleichheit der metallischen und elektrolytischen Leitung hin, und nimmt an, dass in dem Elektrolyten die Elektrizität mit den wandernden Ionen fortgeführt wird, in den Metallen aber, wo die Atome festgebunden sind, die Elektrizität durch Austausch zwischen Ionen, die sich zu neuen Molekülen vereinen, von Atom zu Atom wandern, ohne dass eine Wanderung materieller Teile stattfindet.

Webers Anschauung steht prinzipiell der modernen Auffassung sehr nahe; die Annahme elektrischer Teilchen war zu dieser Zeit noch sehr hypothetisch und über ihre Eigenschaften hatte man noch keine genaue Vorstellung, aber Dank dem genauen Studium der Entladungserscheinungen in Gasen kann man jetzt über die Eigenschaften und das Verhalten dieser

¹⁾ Ges. Werke (4) „Über die Bewegung der Elektrizität in Körpern von molekularer Struktur“. (S. 249).

²⁾ Wied. An. d. Phys. u. Chem. 37. S. 594. (1889.)

»elektrischen Teilchen« oder Elektronen viel bestimmtere Aussagen machen. Die Ansicht, dass die Fernwirkung zwischen diesen »elektrischen Teilchen« eine unmittelbare ist und zu ihrer Äusserung keines Mediums z. B. des Äthers bedarf, fand später bei Maxwell Widerspruch. Nach den Maxwell-Hertz'schen Untersuchungen muss man annehmen, dass die elektromagnetischen Kräfte, indem sie sich mit Lichtgeschwindigkeit im Raume ausbreiten, nicht unmittelbar von einem Körper auf den anderen wirken, sondern bei ihrer Fortpflanzung Veränderungen in einem Zwischenmedium hervorrufen.

Webers Anschauung verknüpft H. A. Lorentz mit Maxwells Theorie in seiner im Jahre 1880 erschienenen »Elektromagnetischen Lichttheorie«. Die Maxwell'sche Auffassung der Elektrizität kennzeichnet sich dadurch, dass sie die Gesetze so angiebt, wie sie sich ohne jede spezialisierte Annahme über das Wesen der Elektrizität darstellen. H. A. Lorentz aber legt seiner Theorie eine spezielle Annahme zu Grunde, über die Konstitution der Elektrizität, die nach ihm in einem bestimmten Verteilungszustand der Elektronen im Äther besteht. Die Elektronen sind das Elementarquantum der Elektrizität.

Dieses Elementarquantum der Elektrizität hat man in den Kathoden-, Becquerel- und Lenard-Strahlen näher kennen gelernt. Experimentell wurde des Verhältnis der Ladung (e) des Elektrons zu seiner Masse (m) ermittelt und man fand, dass $\frac{e}{m}$ unabhängig ist von der Natur des Gases, in welchem sich das Elektron befindet und auch des Metalles, aus welchem es, besonders bei Belichtung mit ultraviolettem Licht (Lenard-Strahlen) oder auch bei Weissglut, (J. J. Thomson) leicht austritt. Auch die eingehende Untersuchung des Zeeman-Effektes spricht für die Annahme, dass die Atome aller chemischen Elemente als Bestandteil ein Elektron von gleicher elektrischer Ladung und gleicher Masse besitzen.

Die Ladung des Elektrons beträgt nach Planck 4.7×10^{10} E. S. E. nach J. J. Thomson 3×10^{10} E. S. E. Die Masse eines Elektrons kann man nach Kaufmann in zwei Bestandteile zerlegen, in eine mechanische und eine scheinbare. Kaufmann zeigte, dass $\frac{e}{m}$ mit der Geschwindigkeit variiert, mit welcher sich die Elektronen bewegen, und fand, dass die mechanische Masse

sehr klein ist — nahezu Null — im Verhältnis zur scheinbaren. Nach diesen Untersuchungen können wir die Masse eines Elektrons als eine elektrische Grösse auffassen und das Elektron uns als Endpunkt einer bestimmten Anzahl Spannungslinien denken, oder, wie Drude sagt, »als eine Stelle im Aether, aus welcher $4\pi e$ Kraftlinien hervorquellen.«

Man unterscheidet positive und negative Elektronen. Die negativen Elektronen sind im strengsten Sinne Elektron-Ionen, die positiven sind Atom-Ionen. Die Annahme wird dadurch bestätigt, dass, während $\frac{e}{m}$ bei negativen Elektronen konstant die Grössenordnung von 10^7 zeigt, man bei den positiven Elektronen (Kanal-Strahlen) niemals einen höheren Wert findet als 10^4 ; das ist der Wert, den $\frac{e}{m}$ haben würde, wenn der Träger der positiven Elektrizität das Wasserstoffatom wäre. Die neueren Untersuchungen haben ergeben, dass die Ladung des Wasserstoffs als Gasion und als elektrolytisches Ion gleich sind, und dass auch bei dem Träger der Elektrizität in Metallen das Verhältnis der Ladung zur Masse bei gleicher Temperatur dasselbe ist, wie bei den einwertigen Ionen.¹⁾ Hieraus ergibt sich die prinzipielle Gleichheit der Elektrizitätsleitung in Gasen, Elektrolyten und Metallen. Und allgemein betrachtet man die Elektrizitätsströmung in einem Körper als die geordnete Bewegung der positiven Ionen in der einen Richtung, der negativen in der anderen. — Wie bei den Elektrolyten, wird auch bei den Metallen die Leitung von den bei der Dissoziation entstandenen Ionen besorgt, nur findet bei den Metallen eine Dissoziation ganz anderer Art statt; es bilden sich die negativen Elektronen, auch »freie Elektronen« genannt, und positive Atom-Ionen.

Durch die Bewegung dieser freien Elektronen kann man die elektromagnetischen und thermischen Eigenschaften der Metalle erklären. Sie bewerkstelligen nicht nur die Elektrizitätsleitung, sondern nehmen auch an der Wärmebewegung in den Metallen teil. Schon W. Weber²⁾ betrachtete die Wärmeenergie der Metalle als die kinetische Energie von elektrischen Molekülen, die sich frei in den Zwischenräumen der ponderablen Moleküle bewegen.

¹⁾ Letzte Arbeiten von Reinganum Zeitschr. f. Elektrochem. 11. S. 851. (1905.) Drude's Ann. d. Phys. u. Chem. 4. F. Bd. 2. S. 323.

²⁾ In 1862 veröffentlichter Abhandlung über „Galvanometire“.

Einen wesentlichen Fortschritt und eine weitgehende Vertiefung dieser Anschauung brachten die Arbeiten von Riecke und Drude. Sie zeigten, dass die Gasgesetze sich nicht nur für den osmotischen Druck, welche die Ionen im Elektrolyten besitzen, bewähren, sondern formell auch auf die Elektronenbewegung im Metall anwendbar sind. Die Elektronen bewegen sich in dem Metall analog den Gasmolekülen in einem geschlossenen Raume, mit dem Unterschiede, dass in Metallen neben den sich frei bewegenden Elektronen auch noch ponderable Metallatome oder Atom-ionen vorhanden sind, die in mannigfacher Weise die molekulare Bewegung der Elektronen beeinflussen könnten.

Um ganz analoge Betrachtungen wie in der kinetischen Gastheorie anstellen zu können, berücksichtigt *Drude*¹⁾ nur die Stöße, welche die freien Elektronen unter sich ausüben und erleiden. Dass die positiven und negativen Elektronen frei, d. h. unabhängig von einander, beweglich bleiben, erklärt sich daraus, dass ihre kinetische Energie den Betrag übersteigt, welcher der gegenseitigen Anziehung das Gleichgewicht hält, durch die sie zu einer neutralen Aetherstelle zusammensinken würden. Die ponderablen Atome des Körpers besitzen auch kinetische Energie, sind aber an ihre Gleichgewichtslage gebunden.

*Riecke*²⁾ nimmt an, dass die Dichte der freien Elektronen gegenüber der Dichte der ponderablen Moleküle sehr klein ist, so dass nur Stöße der elektrischen Teilchen gegen die ponderablen Moleküle in Betracht kommen. *Lorentz*³⁾ schliesst sich in diesem Punkte Riecke an, auch er ist der Ansicht, dass nur Stöße mit Metallatomen in Betracht kommen und letztere unbeweglich sind. Diese abweichenden Annahmen führen zu verschiedenen Werten der mittleren Weglänge der Elektronen und geben andere Werte für die Geschwindigkeitsverteilung.

¹⁾ Drudes Ann. d. Phys. u. Chem. 4. F. Bd. 1. S. 566 613; Bd. 2. S. 835; Bd. 3. S. 369 - 402. Bd. 7. S. 687.

²⁾ Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. 1898. Bd. 66. S. 353—389; 545 - 581; 199 - 1201. Drudes Ann. d. Phys. u. Chem. 4. F. Bd. 2. S. 835. Jahrb. d. Radiokt. u. Elektronik. Bd. 3. Heft 1. S. 24.

³⁾ Enzyklopädie der mathem. Wiss. Bd. 5. II. Heft I. S. 63 - 144., 144 - 280. Ergebnisse u. Probleme d. Elektronentheorie. (Berlin, Verlag, S. Springer 1905.)

Bezüglich der lebendigen Kraft, welche die Elektronen bei ihrer molekularen Bewegung besitzen, akzeptieren alle drei Forscher die von Boltzmann aus der kinetischen Gastheorie gezogene Folgerung, dass in jedem Gase die mittlere kinetische Energie einer Molekel der absoluten Temperatur proportional ist, und dass bei einer bestimmten Temperatur diese mittlere kinetische Energie der Gasmoleküle für alle Gase denselben Wert hat:

$$\frac{1}{2} m u^2 = \alpha T$$

Bei *Drude* ist diese Konstante α unabhängig von der Grösse der Teilchen wie auch von dem Medium, in welchem sie sich befinden, und erhält hierdurch dem Charakter einer universellen Konstanten. Die Elementarquanta der positiven und negativen Elektrizität, die *Drude* »elektrische Kerne« nennt, besitzen nach ihm in allen Metallen die gleiche Masse und treten auch als Doppel- oder Tripelkerne polymerisiert auf. Dagegen unterscheiden sie sich in verschiedenen Metallen durch ihre Dichte und Weglänge.

Riecke berechnet den Wert von α für die positiven und auch für die negativen Elektronen und findet einen Unterschied. Er nimmt an, dass verschiedene Metalle sich durch verschiedene Dichte und verschiedene Weglänge der in ihnen enthaltenen negativen Elektronen unterscheiden; die positiven Elektronen unterscheiden sich auch durch verschiedene Masse. (W. Wien's Versuche mit Kanalstrahlen).

H. A. Lorentz findet Schwierigkeiten in der Annahme, dass die Elektrizitätsleitung in einem Leiter durch einen Doppelstrom negativer und positiver Elektronen bewirkt werde und versucht mit der Annahme einer Art von nicht an Metallatomen gebundenen »freien Elektronen« die hier in Frage kommenden Probleme zu lösen.

Auf diesen Grundlagen entwickeln dann die genannten Forscher die Gesetze der Wärme und Elektrizitätsleitung, das Wiedemann-Franz'sche Gesetz, die Erscheinungen im Magnetfelde (Hall-Effekt) die thermoelektrischen Effekte und berechnen die Grösse der Kontaktpotentiale.

Bei den Ableitungen eliminieren sich im Laufe der Berechnung die spezifischen Eigenschaften der Metalle, und es ergeben sich zumeist allgemeine Konstanten, die den Grundannahmen entsprechende Verschiedenheit in ihrer Grössenordnung zeigen.

Die abweichenden Annahmen treten aber besonders in den Vordergrund bei der Erklärung und Berechnung des Hall-Effektes und der kontaktelektromotorischen Kräfte.

Hall fand, dass die Strömung der Elektrizität durch eine dünne Metallplatte eine Störung erfährt, wenn die Platte in das Feld eines Elektromagneten gebracht wird, dessen Kraftlinien zu ihr senkrecht gerichtet sind. An Stellen, wo früher keine Potentialdifferenz herrschte, tritt jetzt eine Potentialdifferenz auf. Das Auftreten dieser Potentialdifferenz erklärt die bekannte Tatsache, dass im magnetischen Felde durch jeden galvanischen Strom eine diesem proportionale und sowohl auf der Stromrichtung, als auch auf den Kraftlinien senkrechte E. M. K. geweckt wird.

Da diese genau denselben Gesetzen folgt, wie die durch das Biot-Savart'sche Gesetz bestimmte ponderomotorische Kraft, so liegt die Annahme nahe, dass diese ponderomotorische Kraft nicht bloss auf die Masse des Leiters, sondern auch auf die im Leiter befindliche Elektrizität, die in Form von Elektronen vorhanden ist, wirkt.

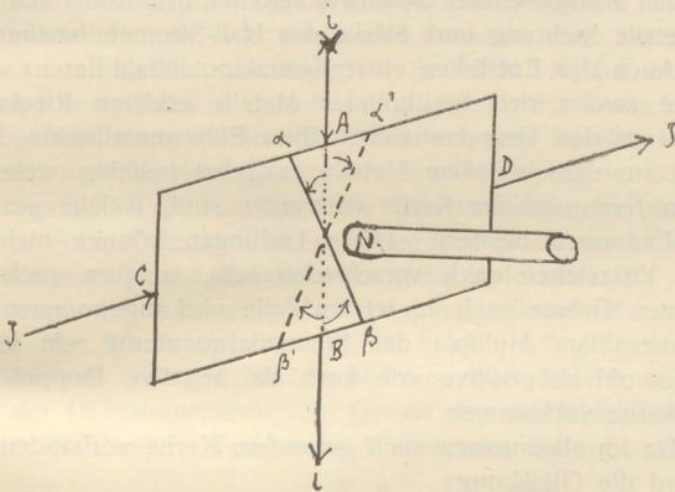
Macht man die Annahme, dass in einem galvanischen Strom stets durch jeden Querschnitt in gleichen Zeiten gleichviel positive Elektrizität nach der einen wie negative nach der anderen Richtung geht, so könnte

1. die Geschwindigkeit der positiven und negativen Elektrizität dieselbe sein; dann würden beide Elektrizitäten mit gleicher Kraft in derselben Richtung gezogen, was keinen Sekundär- oder Hall-Strom verursachen könnte. Es wäre auch möglich,

2. dass sich in einer Substanz die beiden Arten der Elektrizität mit ungleicher Geschwindigkeit bewegen. Dann wird auf die positiven und negativen im Leiter bewegten Elektrizitätsmengen in gleicher Richtung eine Kraft wirken, deren Intensität von der mit kleinerer Geschwindigkeit sich bewegenden Elektronenart abhängt, und eine zweite Kraft in entgegengesetzter Richtung, deren Intensität durch den Geschwindigkeitsüberschuss der einen Elektronenart gegenüber der anderen gegeben ist. Diese von dem Geschwindigkeitsüberschuss der einen Elektronenart herrührende Kraft ist die Ursache des Hall-Stromes und bestimmt die Grösse und Richtung desselben.

Diese ponderomotorische Kraft wird eine Drehung der Aequipotentiallinien in der Platte verursachen, und die Grösse dieser Drehung — der Rotationscoefficient — tritt bei verschiedenen Metallen in verschiedenem Sinne und verschiedener Stärke auf. In Substanzen mit positivem Drehungsvermögen wie Eisen, Antimon, Kobalt, Cadmium und Zink etc. besitzen die positiven, in den übrigen, wie Kupfer, Gold, Wismuth etc., die negativen Elektronen die grössere Geschwindigkeit.

Am anschaulichsten können wir uns den Hall-Effekt folgendermassen vorstellen :



Der Strom J fliesse durch die Platte und trete durch C ein und durch D aus, das Potential nimmt dann von C gegen D ab. Der Nordpol des Elektromagneten befinde sich vor der Platte, der Hall'sche Strom geht dann von B durch das Galvanometer nach A hin. Hieraus folgt, dass nach Erregung des Magnetes das Potential in B einen grösseren Wert hat als in A, da in dem Verbindungsdraht der Strom notwendig von Stellen mit höherem Potential zu solchen mit niedrigerem fließen muss. Die Potentiallinien, welche vor Stromschluss die Richtung A B besaßen, müssen also im Magnetfelde in der Richtung $\overline{\alpha\beta}$ gedreht worden sein, vom Nordpol aus gesehen entgegengesetzt der Bewegung des Uhrzeigers. Dementsprechend gibt man dem Rotationscoefficienten einen negativen Wert. Werden die Potential-

linien in der Richtung $\overline{\alpha\beta}$ gedreht, so erhält der Rotationskoeffizient einen positiven Wert. Dem ersteren entspricht das Kupfer, dem letzteren das Zink.

Das verschiedene Vorzeichen des Rotationskoeffizienten erfordert die Annahme der Strömung positiver und negativer Elektronen. Das verschiedene Vorzeichen bedeutet aber nicht, dass die Strömung der Elektrizität im Sekundärstrom nur von den positiven oder nur von den negativen Elektronen besorgt wird. Es ist anzunehmen, dass sich *beide* Gattungen von Elektronen an dem Zustandekommen des Sekundärstromes beteiligen und nach Massgabe ihrer Geschwindigkeiten und Konzentrationen im Metalle Richtung und Stärke des Hall-Stromes bestimmen.¹⁾

Auch das Entstehen einer Kontaktpotentialdifferenz an der Grenze zweier sich berührender Metalle erklären Riecke und Drude aus den Grundannahmen ihrer Elektronentheorie. Drude nimmt an, dass in jedem Metalle zunächst beliebig viele Gattungen *freibeweglicher* Kerne vorhanden sind, welche verschiedene Ladungen besitzen. Diese Ladungen können nicht nur ihrem Vorzeichen nach verschieden sein, sondern auch ihrer absoluten Grösse nach. Im letzten Falle wird angenommen, dass sie ganzzahlige Multipla des Elementarquantums sein können und sowohl als positive wie auch als negative Doppel- oder Tripelkerne vorkommen.

Da im allgemeinen auch *gebundene* Kerne vorhanden sind, so wird die Gleichung:

$$N_1 e_1 + N_2 e_2 + \dots = 0 \text{ nicht erfüllt sein.}$$

N_1, N_2 Anzahl der freibeweglichen positiven und negativen Kerne in der Volumeinheit.

e_1, e_2 Ladung der positiven und negativen Kerne.

Es mögen sich nun 2 Metalle *a* und *b* ohne Zwischenlagerung fremder Substanz berühren und es sei die Anzahl der Kerne der Gattung 1 im Metall *a* N_a und im Metall *b* N_b , dann wird analog den Betrachtungen, welche die Molekulartheorie bei Gasen anstellt, für jede einzelne Kerngattung die Tendenz bestehen, die vorhandenen Konzentrationen auszugleichen. In-

¹⁾ v. Ettingshausen und Nernst, Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. 1888. Bd. 33. S. 474. Wien. Ber. 1886. 94. II. S. 561. Boltzmann. Theorie d. Halleffekts. Wien. Ber. 1886. 94. II. S. 644.

folge des Strömens der einzelnen Kerngattungen werden sich die beiden Metalle bis zu einer derartigen Potentialdifferenz laden, dass diese dem Diffusionsbestreben der einzelnen Kerngattungen vom Metall *a* zu Metall *b* das Gleichgewicht hält und zwar so, dass die Kernzahl jeder Gattung in den beiden Metallen sich im Laufe der Zeit nicht ändert.

Zur weiteren Erklärung dieses Gleichgewichtes macht Drude die Voraussetzung, dass zwischen den Dichten der positiven und negativen Teilchen folgende Beziehung besteht:

$$N_1 N_2 = X (T)$$

d. h. das Produkt der freien positiven und negativen Kerne in der Volumeinheit ist eine universelle Funktion der Temperatur und ist vom Metall unabhängig. — So ist $N_1 N_2$ bei einer bestimmten Temperatur in allen Metallen gleich gross. Diese Voraussetzung führt dann offenbar zur Annahme, dass dieselbe kontakt-elektromotorische Kraft genügt um den Uebergang der positiven und negativen Teilchen durch die Grenzschicht zu verhindern.¹⁾ Mit der Voraussetzung, dass zwischen den elektrischen Teilchen und den ponderablen Metallatomen keine Molekularkräfte wirken, und unter der Annahme, dass in einer dünnen Uebergangsschicht die Werte zwischen *a* und *b* sich schnell und kontinuierlich von Na' und Nb' zu Na^2 und Nb^2 ändern, wird mit Hilfe der Diffusionstheorie die Grösse der kontaktelektromotorischen Kraft bei der Temperatur *T* berechnet. Sie ergibt sich als:

$$V_a - V_b = \frac{4}{3} \cdot \frac{\alpha}{e} \cdot T \log. \frac{Na'}{Nb'}$$

α universelle Konstante

e Ladung des Elektrons.

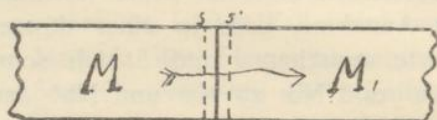
Na' und Nb' Anzahl der Kerne in den Metallen *A* u. *B*.

Die Auffassung der Elektrizitätsbewegung als Doppelstrom positiver und negativer Elektronen stösst bei H. A. Lorentz insofern auf Schwierigkeiten, als er die Annahme macht, dass »die Ursachen, durch welche die positiven Elektronen durch die Berührungsstelle hindurchgetrieben werden, durchaus verschieden sind von den Ursachen, von welchen die Strömung der negativen Elektronen abhängt«. So wird der Wert *P* der Potential-

¹⁾ Drude. Ann. d. Phys. u. Chem. 4 F. I. S. 601.

differenz, die erforderlich ist, um eine weitere Ueberführung der positiven Elektrizität zu verhindern, im allgemeinen verschieden sein, von dem Werte Q , der erforderlich ist, um eine weitere Ueberführung der negativen Elektrizität zu verhindern. Nun besteht aber nur eine einzige Potentialdifferenz, und es kann daher ein wahrer Gleichgewichtszustand niemals vorhanden sein. Durch die Bewegung der positiven u. negativen Elektronen könnte nur ein Zustand erreicht werden, in welchem die Potentialdifferenz einen solchen zwischen P und Q liegenden Wert besitzt, dass die gleichen Elektronenarten in gleicher Anzahl nach derselben Seite fließen. Dieser Zustand würde insofern einen Endzustand darstellen, als keine weitere Aenderung in der Ladung oder in den Potentialen eintreten würde, er würde aber nicht als Gleichgewichtszustand bezeichnet werden können, weil eine unaufhörliche Strömung neutraler Elektrizität stattfinden würde.

Zur anschaulichen Erklärung der Entstehung der neutralen Elektrizität führt H. A. Lorentz folgendes Beispiel an. Ein Strom fliesse durch die Berührungsstelle zweier verschiedener Metalle M und M' , etwa vom ersteren zum letzteren.



Betrachten wir zwei Querschnitte S und S' der beiden Metalle ganz nahe ihrer Trennungsfäche; n' sei die Anzahl der positiven Elektronen, die in der Zeiteinheit in der Richtung von M zu M_1 durch S' hindurch gehen, n_2 die Zahl der im entgegengesetzten Sinne hindurchgehenden negativen Elektronen, und n'_1 , bez. n'_2 seien die entsprechenden Zahlen für den Querschnitt S . Der Einfachheit halber wurde angenommen, dass die Elektronen gleiche Ladung haben, dann erhalten wir:

$$n_1 + n_2 = n'_1 + n'_2.$$

Aber damit ist nicht gesagt, dass n_1 und n_2 für sich gleich n'_1 und n'_2 sind. Wenn der Hall-Effekt in den beiden Metallen nicht derselbe ist, so wird das Verhältnis zwischen n_1 und n_2 von dem zwischen n'_1 und n'_2 verschieden sein. Nehmen wir an, dass

$$n_1 > n'_1; n_2 < n'_2,$$

dann wird die Anzahl der positiven Elektronen, die in den

Raum zwischen S und S' durch den erstgenannten dieser Querschnitte eintreten, grösser sein, als die Anzahl der durch den zweiten Querschnitt austretenden Elektronen, so dass die Menge der in diesem Raume enthaltenen Elektronen um $n_1 - n'_1$ zunehmen wird. Da nun eine gleiche Zunahme, $n_2 - n'_2$, der negativen Elektronen eintreten wird, so wird eine Anhäufung gleicher positiver und negativer Ladungen an der Berührungsstelle stattfinden, oder es wird sich neutrale Elektrizität bilden, welche demnach eine binäre Verbindung der positiven und negativen Elektronen ist.

Diese neutrale Elektrizität wird sich *entweder* in der Uebergangsschicht *anhäufen* oder durch eine Art Diffusion nach einer anderen Stelle des Systems befördert werden, wo sie sich dann *zerlegt*.

Die erste Annahme ist unwahrscheinlich, weil nach ihr der Vorrat eines Metalles an neutraler Elektrizität unerschöpflich ist und sich die neutrale Elektrizität auch bei tagelanger Anhäufung auf keinerlei Weise bemerkbar macht. Die zweite Annahme steht mit den Grundannahmen der Thermodynamik im Widerspruche. Man kann als erwiesen annehmen, dass durch die Vereinigung eines positiven und eines negativen Elektrons ein gewisser Betrag von Wärme erzeugt wird. Wenn nun gemäss der vorher geschilderten Annahme, zu der wir geführt worden sind, in *einem* von zwei mit einander in Berührung stehenden Metallen neutrale Elektrizität *aufgebaut* und in dem *anderen solche zerlegt* werden würde, so würde fortgesetzt in dem ersten Körper Wärme *entwickelt* und in dem zweiten Wärme *verzehrt* werden; dies kann aber nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik niemals der Fall sein in einem System, welches auf einer konstanten Temperatur gehalten werden kann.

H. A. Lorentz zieht es deshalb vor mit nur *einer* Art von frei beweglichen Elektronen auszukommen, nimmt aber ausserdem im Gegensatz zu Drude noch an, dass zwischen den elektrischen Teilchen und ponderablen Metallatomen Molekularkräfte wirken, welche ein Potential besitzen. Lorentz schliesst sich hier der Helmholtz'schen Erklärung der Entstehung einer Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen an. Werden die negativen Elektronen von dem einen Metalle stärker angezogen, als

von dem anderen, so wird hierdurch auf die Entstehung einer gewissen Ladung hingewirkt, welche dann eine Potentialdifferenz bewirkt. Ist U_A die potentielle Energie eines Metallatomes des einen Metalls, U_B die eines anderen, so gelangt Lorentz zur folgenden Gleichung für die kontaktelektromotorische Kraft:

$$V_B - V_A = \frac{U_A - U_B}{e} + \frac{2 T}{3 e} \log. \frac{P_A}{P_B}$$

P_A und P_B Elektronendichte in dem Metall A und B.

Die theoretischen Erwägungen, die zur Berechnung der kontaktelektromotorischen Kräfte führen, sprechen dafür, dass es nur *eine* Art freier Elektronen gibt; die Erklärung des Hall'schen Phänomens dagegen macht es wahrscheinlich, dass man es mit *zwei* Arten freier Elektronen zu tun hat; die Entladungsercheinungen in Gasen zeigen aber entschieden, 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 ob demgemäss die Elektrizitätsleitung in Metallen mit einem Materialtransport verbunden ist.

Die Elektrizitätsleitung in Metallen.

Riecke hat gezeigt,¹⁾ 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 Ampèrestunden durchgehen. Die Zylinder zeigten nach dem Durchgang des elektrischen Stromes keine Gewichtsänderung, welche die Wägefehler überstieg.

Ähnliche Versuche sind von mir mit anderen Metallen angestellt worden. Es wurden Kupfer- und Zinkzylinder gewählt. Bei der Wahl war ausschlaggebend, dass ihr Rotationskoeffizient beim Hall-Effekt ein entgegengesetztes Vorzeichen hat. Bekanntlich wird dies auf die verschiedene Beweglichkeit der negativen und positiven elektrischen Teilchen zurückgeführt. Wenn nun beim Durchfluss der Elektrizität durch die Grenzfläche zweier Metalle, bei *einem* Metall hauptsächlich die negativen Elektronen, beim *anderem* die positiven wandern, so werden bei den Metallen, 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 es infolge der Elektrizitätsströmung den Ort wechselt, wird ein Gewichtsverlust eintreten. Von diesem Gesichtspunkte aus war demnach eine Abnahme im Gewicht des Zinks und eine dieser entsprechende Zunahme in dem des Kupfers zu erwarten.

Zu den Versuchen wurden zwei Zinkzylinder und drei Kupferzylinder genommen. Die Zylinder waren an der Oberfläche so fein abgeschliffen, dass sie schon infolge des Luftdruckes aneinander hafteten. Die eine Zylinderreihe wurde von Gleichstrom durchflossen und die andere von Wechselstrom. Bei

¹⁾ Phys. Zeitschr. 2. 639. (1901).

einem zweiten Versuch wurde durch die eine Zylinderreihe Gleichstrom durchgeschickt, durch die andere, zur Kontrolle kein elektrischer Strom. Um ganz gleiche Verhältnisse zu haben, wurde die Zylinderreihe des Kontrollversuches auf die etwas höhere Temperatur gebracht, welche die vom Strome durchflossene infolge der Joule'schen Wärme hatte. Zu diesem Zwecke 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.

Die Aufstellung dieser Kontrollversuche sollte auch beweisen, dass hier keine Diffusionserscheinungen auftreten. Von vornherein liess sich darüber nichts sicheres aussagen, denn Diffusionserscheinungen wurden bei festen Körper schon beobachtet¹⁾, und es war der exakte Beweis für das Fehlen zu liefern. (Siehe Versuche mit Ag und Cu-Blättchen mit Hilfe der analytischen Methode.)

Um die Zylinder vor atmosphärischen Einflüssen, besonders vor Oxydation zu schützen, wurden sie unter einer Glasglocke in Stickstoff-Atmosphäre aufbewahrt. Die Kontakte wurden durch die in den obersten und untersten Zylinder eingeschraubten Klemmen bewerkstelligt, und diesen der elektrische Strom mittels 1 mm dicker Kupferdrähte zugeführt.

Die Zylinder wie die Verbindungsdrähte wurden vor und nach dem Durchgang des elektrischen Stromes auf einer Sartorius-Waage gewogen und der Gewichtssatz vor den Wägungen mit einem Normalgewichtssatz verglichen und kalibriert. Die Stromstärke war 4 Ampère, insgesamt wurden 5200 A. S. durchgeschickt.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

¹⁾ Nernst. Theor. Chem. IV. Aufl. S. 172.

Zylinder aus	Gewicht der Zylinder		Differenz der beiden Wägungen in mgr.
	vor	nach	
	dem Stromdurchgang		
Gleichstrom-Versuch :			
Kupfer	103,1267	103,1266	— 0,1
Zink	69,5956	69,5958	+ 0,2
Kupfer	86,1564	86,1565	+ 0,1
Zink	86,2446	86,2448	+ 0,2
Kupfer	103,6800	103,6804	+ 0,4
Wechselstrom-Versuch :			
Kupfer	91,2249	91,2251	+ 0,2
Zink	72,3621	72,3622	+ 0,1
Kupfer	69,8613	69,8614	+ 0,1
Zink	71,8385	71,8383	— 0,2
Kupfer	31,0375	31,0374	— 0,1
Kontroll-Versuch :			
Kupfer	102,1348	102,1350	+ 0,2
Zink	80,2571	80,2570	— 0,1
Kupfer	94,3624	94,3626	+ 0,2
Zink	70,5683	70,5682	— 0,1
Kupfer	100,2431	100,2434	+ 0,3

Um zu prüfen, wie sich Kupfer und Zink verhalten, wenn sie sich in *einem* Metallzylinder befinden, wurde gleichzeitig ein Versuch angestellt mit Messing- und Eisenzylindern.

Die Resultate sind :

Zylinder aus	Gewicht der Zylinder		Differenz der beiden Wägungen in mgr.
	vor	nach	
	dem Stromdurchgang		
Gleichstrom-Versuch :			
Eisen	95,2328	95,2330	+ 0,2
Messing	97,8876	97,8876	+ 0,0
Eisen	90,9774	90,9776	+ 0,2
Messing	97,5753	97,5756	+ 0,3
Eisen	92,6946	92,6945	— 0,1
Wechselstrom-Versuch :			
Eisen	87,0323	87,0325	+ 0,2
Messing	85,8210	85,8208	— 0,2
Eisen	79,6306	79,6305	— 0,1
Messing	90,2496	90,2494	— 0,2
Eisen	83,2804	83,2805	+ 0,1
Kontroll-Versuch :			
Eisen	79,6370	79,6370	+ 0,0
Messing	85,8285	85,8287	+ 0,1
Eisen	81,1706	81,1703	— 0,3
Messing	90,2575	90,2576	+ 0,1
Eisen	84,9305	84,9306	+ 0,1

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

1. Metalle nimmt, deren Atomgewichte von einander sehr verschieden,
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 rein darstellbar und analytisch ganz genau nachweisbar sind. Zu den Versuchen wurden Feinsilberblättchen und Kupferblättchen von der Dicke 0,05 mm und den Durchmesser 2 cm verwendet. Die Silberblättchen waren, wie ich mich durch die unten angeführten Beleganalyse überzeugte, chemisch rein und, was hier hauptsächlich in Betracht kam, kupferfrei.

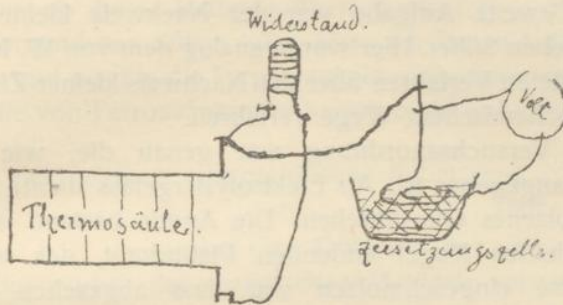
Um bei diesen Versuchen zu eindeutigen Resultate zu gelangen, war es nötig, die analytischen Methoden zu prüfen, die es gestatten, die kleinsten Kupfermengen möglichst genau neben Silber zu bestimmen.

Als die zweckmässigste erwies sich die von *F. W. Küster* und *H. v. Steinwehr*¹⁾ angegebene elektroanalytische. Bei der Ausführung der hier mitgeteilten Analysen hielt ich mich im wesentlichen an die von Küster und Steinwehr gegebenen Vorschriften.

Als Stromquelle diente eine Gülcher'sche Thermosäule, deren Klemmspannung durch Kurzschluss mit einem geeigneten Drahtwiderstande auf den gewünschten Betrag herabgedrückt wurde. Die Zersetzungszelle wurde dann ohne Widerstand direkt an die Klemmen der Säule angeschlossen. Die Stromstärken also garnicht reguliert. Die Schaltung ist aus folgender Figur ersichtlich.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 4. S. 451. (1898).

Als Kathode diente eine innen mattierte Platiniridium-Schale üblicher Grösse, als Anode eine Platinspirale.



Die besten Resultate wurden erhalten, wenn man ca 0,1 gr. Silber in 1,5 ccm Salpetersäure (1,4) löst. Die Lösung wurde auf 200 ccm verdünnt und dann durch Kochen von der in ihr vorhandenen Luft befreit. Beim Erwärmen der lufthaltigen Lösung (die Elektrolyse wurde bei 50—55° C. ausgeführt.), setzen sich Luftblasen auf der inneren Fläche der Schale ab und verhindern das gleichmässige Auscheiden eines gut haftenden Niederschlages. Um eine mögliche Ausscheidung von Silberoxyd zu verhindern, wird der Lösung noch 5 ccm abs. Alkohol hinzugefügt.

Die Klemmenspannung war am Anfang der Elektrolyse 1,30—1,32 Volt. Nach 3 Stunden wurde sie auf 1,36 bis 1,37 Volt erhöht. Nach 5 Stunden war die Ausscheidung des Silbers beendet. Nach diesem Verfahren wurden zwei Feinsilberblättchen analysiert. Die Silberblättchen wurden, um sie von dem eventuell anhaftenden Fett zu befreien, mit absolutem Alkohol behandelt, sorgfältig getrocknet und dann gewogen, in Salpetersäure gelöst und der Elektrolyse unterworfen. Die als Kathode dienende Platiniridium-Schale wurde vor und nach der Elektrolyse gewogen. Die Differenz ergab das elektrolytisch ausgeschiedene Silber.

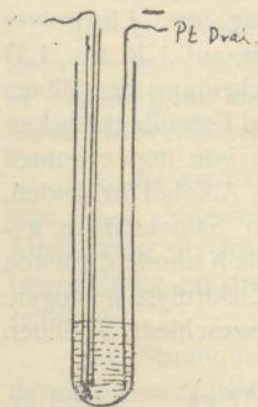
	I.	II.
Das Gewicht der Silberblättchen war	0,1637 gr.	0,1568 gr.
das Gewicht des elektrolytisch ausgeschiedenen Silbers	0,1634 gr.	0,1569 gr.
Differenz	+0,0003 gr.	-0,0001 gr.

Diese Analysen zeigten, dass die analytische Methode zuverlässig ist und dass die Silberblättchen keine grösseren Verunreinigungen enthielten. Mit Hilfe der auf Seite 26 beschriebenen

Methode wurden sie noch speziell auf Kupfer geprüft u. erwiesen sich als Kupferfrei.

Eine zweite Aufgabe war der Nachweis kleiner Kupfermengen neben Silber. Hier wurde analog dem von W. Neumann¹⁾ ausgearbeiteten Verfahren über den Nachweis kleiner Zinkmengen auf elektrochemischem Wege verfahren.

Die Versuchsanordnung war genau die, wie sie von Neumann angegeben ist. Als Elektrolyisiergefäß diente ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen. Die Anode bestand aus einem in einer kleinen Kugel endenden Platindraht, der so in eine Glaskapillare eingeschmolzen war, dass abgesehen von dem oberen Ende nur die Kugel frei bleibt. Diese Anode kann ohne weitere Befestigung in das Glasröhrchen gestellt werden. Als Kathode diente ein Platindraht von 0,3 mm Durchmesser, auf welchem sich das Kupfer abschied. Als Elektrolyt diente 1/20000 molare Kupfersulfatlösung, der noch ein Tropfen Säure hinzugefügt wurde. Die angelegte Spannung betrug 10 Volt. Die Zeit, nach welcher ein deutlich sichtbarer Überzug an der Kathode auftrat, war ca. 1 Stunde. Die Anordnung ist in nachstehender Figur abgebildet:



Mit einer solchen Anordnung gelingt der Nachweis des Kupfers in 0,2 ccm 1/20000 molarer Lösung, mit anderen Worten, der Nachweis von 1 Millionstel Gramm Kupfer.

Es fehlt noch der Nachweis, dass neben grösseren Silbermengen diese kleinen Quantitäten von Kupfer bestimmbar sind. Zu diesem Zwecke wurden 200 ccm 1/10 N. Silbernitratlösung mit 0,5 ccm 1/20000 N. Kupfersulfat versetzt und elektrolysiert. Das Silber wurde nach dem vorher beschriebenen Verfahren abgeschieden. Nachdem die Abscheidung des Silbers quantitativ erfolgt war, wurde, während der Strom durchging, die Elektrolytflüssigkeit rasch abgehebert und auf ca. 1 ccm eingedampft. Dieser Rückstand wurde dann mit Hilfe der in voriger Figur abgebildeten Anord-

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 1907. S. 751.

nung elektrolysiert. Nach einer ca. $\frac{1}{2}$ stündigen Elektrolyse trat auf der Kathode ein schwärzlicher Überzug auf. Um mich zu überzeugen, ob dieser Kathodenüberzug nicht etwa noch in der Lösung vorhandenes Silber wäre, löste ich ihn in 1 Tropfen Salpetersäure und machte die Ferrocyankalium-Reaktion, welche ganz deutlich die von Ferrocyankupfer herrührende rotbraune Färbung ergab.

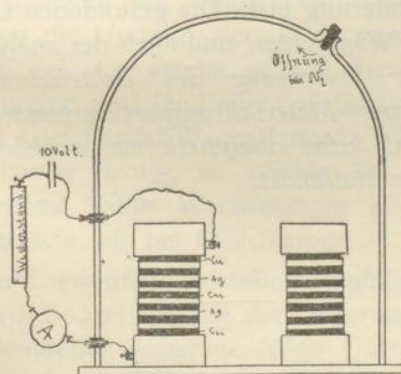
Das elektrolytisch ausgeschiedene Silber wog $\cdot 0,2156$ gr.
statt $\cdot 0,2158$ gr.

also eine Differenz nur von $\cdot 0,0002$ gr., die der Genauigkeit der analytischen Methode entspricht.

Die Versuche wurden einigemal wiederholt und es wurden auch Elektrolysen ohne Zusatz von Kupfersulfat ausgeführt. Bei der Elektrolyse der abgeheberten Flüssigkeit trat hier auch der Kathodenüberzug auf, der aber, in Säure gelöst, die gelblich-weiße Färbung des Ferrocyan-silbers zeigte. Zuletzt gelang es aber doch auch die letzten Spuren des Silbers auszuscheiden was durch rasches Abhebern der in der Elektrolysezelle vorhandenen Flüssigkeit unter *dauerndem* Stromdurchgang erzielt wurde.

Nach diesen Untersuchungen wurden dann die endgiltigen Versuche vorgenommen.

Die Silber- und Kupferblättchen hatten die schon vorher angegebenen Dimensionen. Sie wurden mit absolutem Alkohol



entfettet, sorgfältig getrocknet und die Kupferblättchen noch besonders im Wasserstoffstrom reduziert. Die Versuchsanordnung war ganz analog der auf S. 22 beschriebenen. 8 Silberblättchen

und 7 Kupferblättchen wurden so aufeinander gelegt, dass zwischen zwei Silberblättchen immer 1 Kupferblättchen kam. Mit Hilfe eines schweren Metallzylinders wurden sie aufeinander gepresst. Die ganze Versuchsanordnung ist aus der Figur (S. 27.) ersichtlich.

Die Stromstärke war 10 Ampères, in Summa wurden 2500 Ampèrestunden durchgeschickt.

Die Resultate sind folgende:

Zylinder aus	Gewicht der Zylinder		Differenz der beiden Wägungen in mgr.	
	vor	nach		
	dem Stromdurchgang			
Silber	0,1636 gr.	0,1635 gr.	— 0,1	} Sämtliche Silberblättchen wurden analysiert und in keinem liess sich Kupfer nachweisen.
Kupfer	0,1297 "	0,1295 "	— 0,2	
Silber	0,1622 "	0,1624 "	+ 0,2	
Kupfer	0,1360 "	0,1360 "	± 0,0	
Silber	0,1609 "	0,1610 "	+ 0,1	
Kupfer	0,1364 "	0,1365 "	+ 0,1	
Silber	0,1527 "	0,1525 "	— 0,1	
Kupfer	0,1309 "	0,1310 "	+ 0,1	
Silber	0,1529 "	0,1530 "	+ 0,1	
Kupfer	0,1385 "	0,1386 "	+ 0,1	
Silber	0,1629 "	0,1627 "	— 0,2	
Kupfer	0,1396 "	0,1397 "	+ 0,1	
Silber	0,1595 "	0,1594 "	+ 0,1	
Kupfer	0,1359 "	0,1358 "	— 0,1	
Silber	0,1559 "	0,1560 "	+ 0,1	

Wie aus den Resultaten ersichtlich ist, findet keine nennenswerte Gewichtsänderung statt. Die gefundenen Differenzen übersteigen nicht die Wägefehler, und auch der analytische Nachweis zeigte, dass der Durchgang des elektrischen Stromes mit keinem nachweisbaren Materialtransport verbunden ist und bei der Temp. von 18° C keine analytisch nachweisbare Diffusion der Metalle ineinander stattfindet.

Die Elektrizitätsleitung in Amalgamen.

Darüber, was im Inneren eines metallischen Leiters beim Durchgang eines elektrischen Stromes geschieht, können wir bis jetzt wenig sagen. Alle metallischen Leiter haben zwei charakteristische Konstanten: spezifischer Widerstand und Thermo-
effekt; aber selbst diese ändern sich nicht nur von Metall zu Metall, sondern erweisen sich auch in sehr erheblichem Masse abhängig von der jeweiligen Beschaffenheit des gewählten Metallstückes.

Das Studium der elektrischen Eigenschaften der Legierungen gestattet einen näheren Einblick in diese Verhältnisse. Man fand im allgemeinen, dass das Leitvermögen eines Metalles eine Erniedrigung erfährt, wenn es mit einem fremden Metall legiert wird. Rayleigh und Liebenow haben eine Theorie aufgestellt, welche diese Erscheinungen erklärt. Sie nehmen an, dass durch das Auftreten von Thermoströmen infolge des Peltiereffektes eine Vergrößerung des Widerstandes hervorgerufen wird. Willows¹⁾ Versuche sprechen gegen die Möglichkeit, dass das Auftreten von Thermokräften die Ursache der Widerstandserhöhung bei den Legierungen sei. Er sandte schnell alternierende Ströme durch die Legierungen und fand eine vollständige Konstanz des Widerstandes bei Gleich- und Wechselstrom. Wäre die Rayleigh-Liebenow'sche Theorie richtig, so müsste bei gleicher Stromstärke der Widerstand, wenn Wechselstrom angewendet wird, jedenfalls geringer sein, als bei Gleichstrom.

W. Guertler²⁾ ermittelt in seiner umfangreichen Arbeit »Ueber die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen« auf Grund der bis jetzt vorhandenen experimentellen Untersuchungen den Zusammenhang zwischen Konstitution und Leitfähigkeit, und findet, dass das Auftreten von Mischkristallen den Verlauf der

¹⁾ Phys. Zeitschr. 8. S. 173.

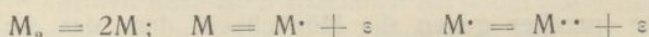
²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, S. 397—433 (1906) *ibid.* S. 58—88 (1907).

Leitfähigkeitskurven bedingt. R. Schenck¹⁾ untersuchte auf Grund der Elektronentheorie diese Erscheinungen und kam zu dem Resultat, dass die Elektronenzahl und die Reibungswiderstände die Leitfähigkeit der Metalle bedingen. Die starke Abnahme der Leitfähigkeit der Legierungen stellt sich dann dar als eine Vergrößerung der Reibungswiderstände.

Eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, dass der Zusatz eines fremden Metalles zu einem anderen eine Leitfähigkeitsverminderung hervorruft, zeigen die Amalgame.

Das Auflösen eines Metalles in Quecksilber bewirkt eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Auf Grund der Larson und Matthiesen'schen Messungen berechnet F. Skaupy²⁾ aus der Leitfähigkeitserhöhung durch Division mit der Konzentration das Äquivalentleitvermögen des gelösten Metalls. Die Leitfähigkeitserhöhung erklärt Skaupy durch die Annahme, dass das Metall im Quecksilber elektrolytisch dissociiert sei. Die Dissociationsprodukte sind negative Elektronen und positive Metallionen.

In der theoretischen Ableitung Skaupy's wird angenommen als vorhanden: Metall von doppeltem Molargewicht (M_2), welches sich in Metall von einfachem Molargewicht spaltet (M). Letzteres spaltet sich weiter in ein ein- oder zweiwertiges positives Atomion und in ein oder zwei Elektronen.



Die für diese Spaltung geltenden Gleichgewichtskonstanten werden berechnet zu:

$$k_1 = \frac{(M)^2}{(M_2)}; \quad k_2 = \frac{(M \cdot)}{(M)} \quad k_3 = \frac{(M \cdot \cdot)}{(M \cdot)}$$

Auf Grund dieser Annahmen ergibt sich die Leitfähigkeitserhöhung (δ) zu:

$$\delta = a [(M \cdot) + 2 (M \cdot \cdot)]$$

a Proportionalitätsfaktor.

Einfache algebraische Eliminierung führt dann zur Dissociationskonstanten für die Amalgame.

¹⁾ Phys. Zeitschr. 8, S. 239 (1907).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 58, S. 560 (2907).

$$K = \frac{2 \cdot 1^2 \cdot c'}{a \cdot k_1 \cdot 2 (1+k_2)^2 1 - \left[\frac{(1+k_2+k_1 \cdot k_2)}{a \cdot k_1 (1+2k_2)} \right]}$$

$$1 = \frac{\delta}{c'}$$

wo 1 Atomleitvermögen und c' die Konzentration des Metalles (Zahl der Grammatome auf 100 gr. Quecksilber) ist.

Aus diesen experimentell bestätigten Berechnungen ergeben sich zwei Sätze:

erstens gilt für Amalgame das Verdünnungsgesetz der Elektrolyte,

zweitens sind die Grenzwerte des Aequivalentleitvermögens für verschiedene Metalle nahezu gleichgross.

Auch die Studien zur Ermittlung der Konstitution der Amalgame führten zu dem Resultat, dass verdünnte Amalgame den gleichen Gesetzen gehorchen, wie verdünnte Lösungen.

Man unterscheidet feste und flüssige Amalgame, welche letztere die Lösung der festen Amalgame in überschüssigem Quecksilber sind. Die festen Amalgame sind nach stoechiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte, schön kristallisierte Verbindungen von Typus $Hg_x Me_y$.

Der Zustand der Metalle in flüssigen Amalgamen wurde mit Hilfe physikalischer und elektrochemischer Untersuchungsmethoden eingehend erforscht. Die Untersuchungen der aus Amalgamen aufgebauten Konzentrationsketten, die Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung und der Gefrierpunktserniedrigung des Quecksilbers durch gelöste Metalle führten eindeutig zu dem Resultate, dass das Amalgam den gelösten Stoff in einatomiger Form enthält und im allgemeinen den Gesetzen der verdünnten Lösungen gehorcht¹⁾. Abweichungen vom Gasgesetz kommen dann vor, wenn ein Teil des gelösten Stoffes polymerisiert bleibt oder in Hydrargyrate übergeht.

Wie sich die Amalgame bei längerer Einwirkung des galvanischen Stromes verhalten, untersuchte im Jahre 1876 Eugen von Obach²⁾. Er leitete 4 Stunden den elektrischen Strom durch das Amalgam und bestimmte den Wasserstoff, welche die aus

¹⁾ Siehe Abegg: Handbuch der anorg. Chem. (2).

²⁾ Pogg. Ann. d. Phys. und Chem. Ergzbd. VIII. S. 280.

dem Anoden- und Kathodenraum entnommenen Amalgammengen bei der Behandlung mit Säuren entwickelten. — Er findet Differenzen von 2–3% und kommt zu dem Resultat, dass »der galvanische Strom in den Amalgamen keine elektrolytische Trennung der Bestandteile hervorbringt«. — »Natriumamalgam zersetzt, nachdem es vom Strome 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 1,5–2% 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 Wanderungsgeschwindigkeit zeigen. So konnte man auch hoffen, einige Anhaltspunkte zu erhalten, die uns dem Verständnis der metallischen Leitung näher führen.

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 Versuchs 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, sodass diese Methode Fehlerquellen von nur $1-2\%_{100}$ bedingt.

Auch das Auftreten thermo-elektrischer Erscheinungen musste untersucht werden, denn die eventuell auftretende Temperaturverschiedenheit konnte auch zu Konzentrationsänderungen führen.

Darstellung der Amalgame.

Die Darstellung der Amalgame kann auf drei verschiedenen Wegen geschehen :

1. Die Metalle werden einfach in Quecksilber eventuell unter Wärmezufuhr gelöst,
2. die entsprechenden Metallsalze werden der Elektrolyse unterworfen, wobei die anzuwendende Kathode eine ruhende oder eine in den Elektrolyten abtropfende Quecksilbermasse sein kann.
3. Man geht von dem Amalgam eines Metalles mit grosser Lösungstension aus und lässt dieses auf die zu reduzierenden Metallsalze einwirken.

Bei den vorliegenden Versuchen handelte es sich um die Gewinnung völlig homogener und trockner Amalgame. Keine dieser Methoden gestattet dies in erwünschter Masse, und so erwies es sich als nötig, eine andere Anordnung zu treffen.

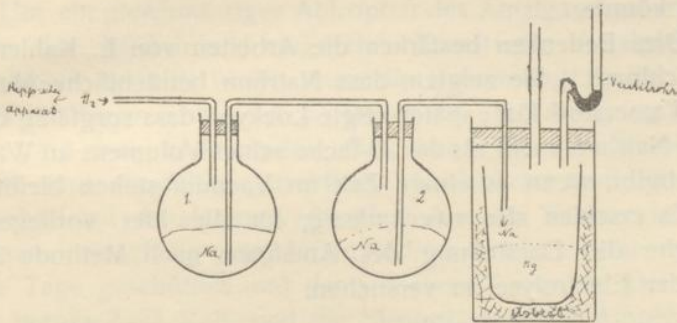
Dargestellt wurden Natrium-, Baryum- und Cadmium-Amalgam, und die hierbei gemachten Erfahrungen seien im folgenden wiedergegeben.

Darstellung des Natrium-Amalgams.

Anfangs wurde versucht, das Natrium-Amalgam durch einfaches Auflösen des Natriums in Quecksilber darzustellen. Die leichte Oxydierbarkeit des Amalgams an der Luft machte die Anwendung einiger Vorsichtsmassregeln nötig. Bei der Darstellung des Amalgams wurde folgende Anordnung getroffen.

Der ganze Apparat wurde zu Beginn mit Wasserstoff gefüllt, dann in das Kölbchen (1) Natrium gegeben und dieses geschmolzen. Die Verunreinigungen, welche hauptsächlich aus Natriumhydroxyd bestanden, sammelten sich an der Oberfläche. Im geschmolzenen Zustande wurde ein Teil des in Kölbchen (1) befindlichen Natriums unter Anwendung eines Ueberdruckes in das Kölbchen (2) gebracht. Das so erhaltene Natrium war

von allen Verunreinigungen frei und gespielblank. Es wurde in Quecksilber eingeführt, welches sich im Porzellantiegel befand, der in einem luftdicht verschlossenen Becherglas in einer Wasserstoffatmosphäre stand. Das Ventilrohr war angebracht, um die Explosion zu verhüten, welche entstehen kann, wenn



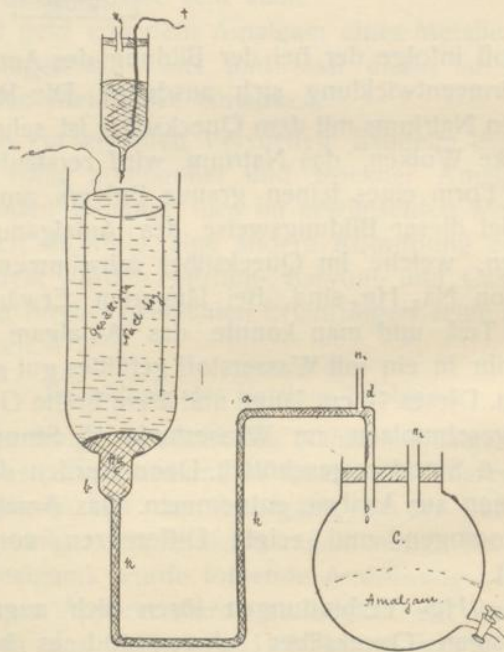
der Wasserstoff infolge der bei der Bildung des Amalgams auftretenden Wärmeentwicklung sich ausdehnt. Die Reaktion des geschmolzenen Natriums mit dem Quecksilber ist sehr heftig. Es entstehen dicke Wolken, das Natrium wird zerstäubt und setzt sich dann in Form eines feinen grauen Pulvers am Rande der Schale ab. Bei dieser Bildungsweise des Amalgams entstehen feste Klumpen, welche im Quecksilber schwimmen und Verbindungen von $\text{Na}_x \text{Hg}_y$ sind. Bei längerem Erwärmen lösen sie sich zum Teil, und man konnte das Amalgam durch ein breites Glasrohr in ein mit Wasserstoff gefülltes gut getrocknetes Gefäß saugen. Dieses 10 cm lange und 2 cm breite Gefäß wurde vorsichtig zugeschmolzen, im Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt und dann 5–6 Stunden geschüttelt. Dann wurden dem Gefäße einige Portionen zur Analyse entnommen. Das Amalgam erwies sich als inhomogen und zeigte Differenzen von $1.6\frac{0}{3}$ an Natriumgehalt.

Die $\text{Na}_x \text{Hg}_y$ -Verbindungen lösen sich augenscheinlich im überschüssigen Quecksilber schwer, und es bedarf einer grossen Wärmezufuhr und eines längeren Schüttelns, um das auf diese Weise dargestellte Amalgam völlig homogen zu machen. Die hier geschilderte Darstellungsweise des Amalgam hatte den Nachteil, dass geschmolzenes Natrium mit Wasserstoff in Berührung kam und so eine Auflösung von Wasserstoff in

Natrium stattfinden konnte. Es war zu erwarten, dass das aus diesem wasserstoffhaltigen Natrium dargestellte Amalgam noch Wasserstoff enthielt, welcher vielleicht im Atomzustand vorhanden sein, sich möglicherweise an der Elektrizitätsleitung beteiligen und die hier zu untersuchenden Erscheinungen komplizieren könnte.

Dies Bedenken bestärken die Arbeiten von L. Kahlenberg und Schlundt.¹⁾ Sie zeigten, dass Natrium beträchtliche Mengen vom Wasserstoff löst; später zeigte Lockyer, dass sorgfältig destilliertes Natrium mehr als das 20-fache seines Volumens an Wasserstoff abgibt, wenn es einige Zeit im Vacuum stehen bleibt.

Es erschien also zweckmässig, für die hier vorliegenden Versuche die Darstellung des Amalgam nach Methode 2 mit Hilfe der Elektrolyse zu versuchen.



Die ganze Versuchsanordnung ist im wesentlichen von Nernst angegeben und wurde hier mit kleinen Abänderungen ver-

¹⁾ Journal of phys. Chem. 9. S. 257 (1905). — Ref. Zeitschr. f. Elektrochem. 12. S. 125 (1906).

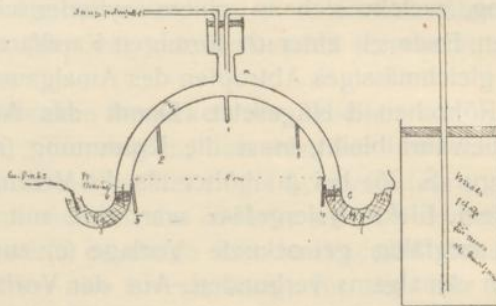
wendet. Als Kathode diente ein dünner aus einer Kapillare hinausfließender Quecksilberstrahl, als Anode ein auf einem Kupferring befestigtes Kohlenstäbchen. Der Elektrolyt war eine kaltgesättigte Kochsalzlösung, welche sich in einem zylindrischen Gefäße befand, dessen Ende zu einer Ω förmigen Kapillare ausgezogen war. Um ein gleichmässiges Abtropfen des Amalgams zu erzielen, wurde das Röhrchen d eingesetzt. Damit das Amalgam vor Feuchtigkeit bewahrt bleibt, muss die Krümmung (a) der Kapillare (k) (s. Figur S. 36) bei (a) höher als die Verengung bei (b) liegen. Mit dem Elektrolysiergefäß war eine mit Wasserstoff gefüllte und sorgfältig getrocknete Vorlage (c) zum Sammeln des gebildeten Amalgams verbunden. Aus der Vorlage kam das Amalgam in sorgfältig getrocknete Röhren, welche zugeschmolzen, einige Tage geschüttelt und dann analysiert wurden. Die Spannung betrug 2—3 Volt und die Stromstärke 6—7 Ampère.

Mit dieser Anordnung war die Möglichkeit der Darstellung eines homogenen Amalgams gegeben. Die Bildungsweise des Amalgams ist hier eine gleichmässige. Das elektrolytisch ausgeschiedene Natrium verbindet sich mit dem Quecksilber ohne Bildung fester Massen, die sich dann erst im überschüssigem Quecksilber lösen müssten. Bei der Analyse wurde das Amalgam mittels überschüssiger Salzsäure zersetzt und dann wurde es solange erwärmt, bis bei kräftigem Durchschütteln keine Wasserstoffentwicklung mehr auftrat. Die überschüssige Salzsäure wurde mit 1/100 Normal Barytlösung zurücktitriert. Die Analyse ergab folgende Resultate :

Angewandte Menge des Amalgam,	Zur Titration verbrauchte		Zur Titration d. Amalgam verbrauchte Salzsäure	1 Gr. Amalgam entspricht HCl in ccm	In 100 Teilen Amalgam sind enthalten Na
	Barytlösung	Salzsäure			
	in ccm				
13,2846	18,49	1,50	19,50	1,467	0,3383
19,0802	24,96	2,03	27,97	1,466	0,3381
20,9086	53,37	4,41	30,69	1,468	0,3385
21,5986	53,88	4,37	31,63	1,465	0,3380

Der bei der Titration begangene Fehler beträgt 1‰. Die hier auftretenden Differenzen betragen im *Mittelwert* 2‰ des Gehaltes an Natrium, und so kann man das Amalgam als praktisch homogen betrachten.

Mit diesem Amalgam wurden dann die Versuchsröhren gefüllt.



Die Versuchsröhren hatten überstehende Form. Bei (b) und (c) waren die Platinelektroden eingeschmolzen und der Kontakt mit dem äusseren Stromkreis wurde mittelst Quecksilber bewerkstelligt. Die Gefässe wurden zuerst mit einem Gemisch von Bichromat und Schwefelsäure in der üblichen Weise gereinigt, dann ausgewaschen, ausgedämpft und zuletzt getrocknet. Das Trocknen geschah so, dass man warme durch Chlorcalcium, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknete Luft durchzog. Nachher wurde das Amalgam aus dem Vorratsgefäss in das Versuchsgefäss gebracht und dieses bei (a) zugeschmolzen. Es wurden dann durch 5 Gefässe ca. 3000 Ampèrestunden durchgeschickt und 2 Gefässe ohne Strom aufbewahrt.

Nach erfolgtem Stromdurchgang wurde das in dem Versuchsgefäss vorhandene Amalgam analysiert. Zu diesem Zwecke wurde es in 5 Portionen geteilt. Die Teilung geschah so, dass zuerst das obere Gefäss geöffnet wurde, dann die Kapillare (1) (s. Figur) und so nach unten fortschreitend die Kapillaren (2, 3) und zuletzt (4, 5), und dass das aus diesen ausfliessende Amalgam jeweils in dem Analysiergefäss aufgefangen wurde.

Die Resultate sind folgende: Der Natriumgehalt der einzelnen Analysenproben ist in Prozenten angegeben.

Anode	Kapillare (2)	Mitte	Kapillare (3)	Kathode
Stromdurchflossene Versuche:				
0,3721	0,3403	0,3263	0,3071	0,3214
0,3761	0,3031	0,2960	0,2666	0,2700
0,3815	0,2856	0,1998	0,2654	0,2706
0,3169	0,3041	0,3608	0,2713	0,2695
0,2587	0,3054	0,3748	0,2206	0,2835
Blinder Versuch:				
0,3536	0,3526	0,3512	0,3429	0,3503
0,3503	0,3281	0,3347	0,3277	0,3510

Der »blinde Versuch« zeigt schon eine Abweichung von 5%. Die stromdurchflossenen zeigen höhere Abweichungen und merkwürdigerweise alle an der Anode stets eine höhere Konzentration als an der Kathode. Die Konzentrationsänderungen bei den blinden Versuchen rühren wohl daher, dass sich im Laufe der Versuchsdauer infolge der ungenügenden Trockenheit der Gefässe dünne weissliche Schichten an der Gefässwand von Natriumhydroxyd bildeten.

Das an der Gefässwand haftende Natriumhydroxyd wurde auch bestimmt durch Behandlung der Gefässwand mit einer bestimmten Menge warmer Salzsäure und nachfolgende Titration, die ergab, dass zur Neutralisation des an der Gefässwand haftenden Na(OH) ca. 2—3 ccm 1|20 normaler Salzsäure verbraucht wurde.

Diese Versuche liessen einen Schluss auf die Fehlerquellen der Untersuchung zu und gaben den Weg an zur Erreichung eindeutiger Resultate.

Da das Natriumamalgam sich äusserst schnell oxydiert und so das Arbeiten mit diesem sehr umständlich ist, wurde zu den folgenden Versuchen ein etwas schwerer oxydierbares Amalgam gewählt, welches aber durch Säuren ebenso leicht quantitativ zersetzt wird, nämlich das

Baryumamalgam.

Über die Darstellung des Baryumamalgams finden sich in der älteren Literatur nur wenige Angaben. Davy hat bei seinen Versuchen zur elektrolytischen Darstellung der Erdalkalimetalle

zuerst eine Methode zur Gewinnung von Baryumamalgam angegeben.¹⁾ Er formte Barythydrat, Chlorbaryum oder Baryumsulfat mit Wasser zu einem Schälchen, stellte dieses auf ein den positiven Pol einer Volta'schen Batterie von 50 Paaren bildendes Platinblech, füllte es mit Quecksilber und brachte in dieses den negativen Draht der Batterie.

Bunsen²⁾ unterwarf einen mit schwach salzsaurem Wasser angefeuchteten Chlorbaryumbrei bei 100° der Elektrolyse, wodurch bei hinreichender Stromdichte und Anwendung eines amalgamierten Platindrahtes als Elektrode festes, silberweisses, aber sehr kristallinisches Baryumamalgam erhalten wurde, in Mengen jeweils bis zu einem Gramm.

Böttger³⁾ ging aus von Natriumamalgam, das er durch Uebergiessen mit einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum äusserst leicht und schnell in Baryumamalgam verwandelte.

Nach demselben Prinzip der Reduktion von Chlorbaryum durch Natriumamalgam verfuhr W. Crookes⁴⁾. Er erhitzte gesättigte, wässrige Chlorbaryumlösung mit Natriumamalgam auf 93°, indem er die Lösung öfter erneuerte; das Baryumamalgam befreite er sodann durch Kneten unter Wasser von dem anhaftenden Salze.

Keine dieser Methoden lässt sich zur Darstellung grösserer Mengen völlig homogenen Amalgams anwenden. Um dies zu erreichen, schlug ich nachstehend beschriebenes Verfahren ein.

Eine in Bewegung befindliche Quecksilbermenge von 1,5 kgr. diente als Kathode, (ca 5 qcm. Oberfläche), als Anode eine Platinspirale und als Elektrolyt eine gesättigte Baryumlösung.

Das zur Darstellung des Amalgams verwendete Quecksilber war nach der von Ostwald angegebenen Methode⁵⁾ gereinigt und dann bei möglichst niedrigem Druck (Wasserluftpumpe) nach Angaben von Hulett⁶⁾ destilliert. Das so gereinigte Quecksilber gab nach Verdampfen keinen wahrnehmbaren Rückstand. Das von Kahlbaum bezogene chemisch reine Baryumchlorid

¹⁾ Phil. Trans. 1808., S. 303.

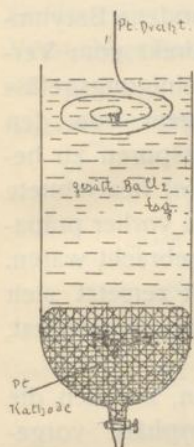
²⁾ Pogg. Ann. Bd. 92, S. 619.

³⁾ Journal f. prakt. Chem, Bd. 1, S. 305.

⁴⁾ Chem. News. Bd. 6, S. 494.

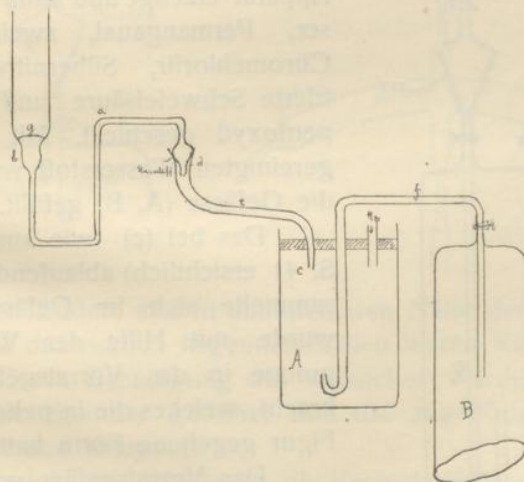
⁵⁾ u. ⁶⁾ Ostwald-Luther: Physiko-chem. Messungen S. 131.

wurde einmal umkristallisiert. Das Elektrolysiergefäß mit unten angesetztem Glashahn hatte die aus der Figur ersichtliche Gestalt.



Die Stromstärke betrug 1,5–2 Ampère, bei höherer Stromstärke erwärmte sich der Elektrolyt so stark, dass sich infolge Wasserverdampfung festes Baryumchlorid an der Kathodenoberfläche abschied. Die Spannung betrug 5–6 Volt. Das als Kathode dienende Quecksilber wurde mit einem Glasspaten gerührt, um eine Ansammlung konzentrierten Amalgams an der Oberfläche zu verhindern. Nach halbstündiger Elektrolyse hatte das Amalgam die gewünschte Konzentration.

Dieses Amalgam wurde folgendermassen gereinigt und getrocknet. Von dem Darstellungsgefäß kam das Amalgam in ein dem Ostwald'schen Quecksilberreinigungsapparat analog konstruiertes Gefäß. (G)

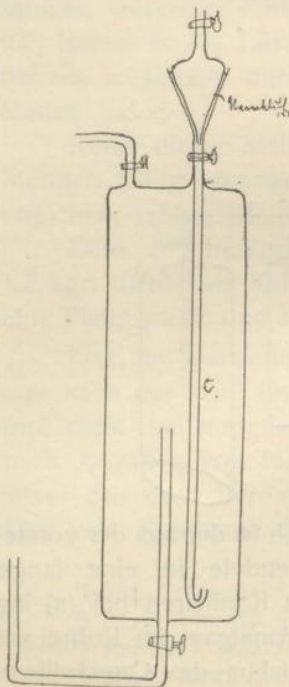


Die Röhre des Apparates verengte sich in der aus der vorstehenden Figur erkenntlichen Weise und endete in eine lange Kapillare. Die Krümmung der S-förmigen Kapillaren bei (a) lag über der Verengung bei (b), um das Amalgam im Rohre auf konstanter Höhe zu erhalten. Der Meniskus des Quecksilbers befand sich bei (g), so dass Flüssigkeit in die Kapillare nicht

eindringen konnte. 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 (e) bezeichnete Röhre angebracht, in welcher auf einer Violinsaiten vorher präparierte und gut getrocknete Hirschlederlappchen angebracht waren.

Unter Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit zersetzt sich das Amalgam allmählich unter Bildung von Baryumcarbonat, Baryumhydrat und Quecksilber.

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 Kipp'schen



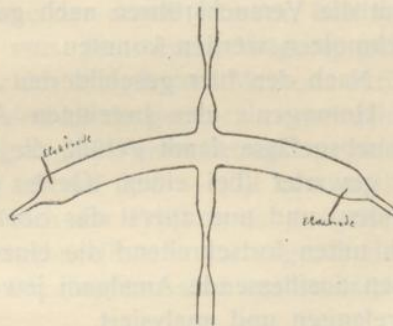
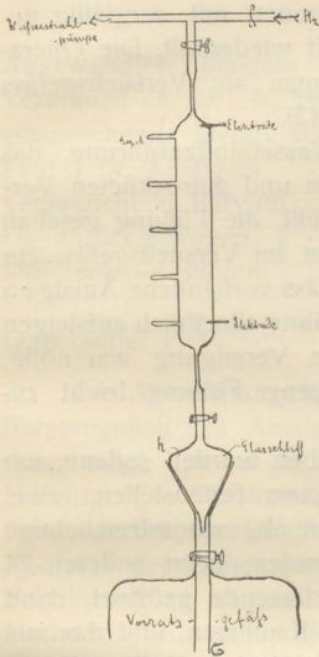
Apparat erzeugt und dann durch Wasser, Permanganat, zweimal durch Chromchlorür, Silbernitrat, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd geschickt. Mit diesem so gereinigten Wasserstoff wurden dann die Gefäße (A, B) gefüllt.

Das bei (c) (wie aus Figur auf S. 41 ersichtlich) ablaufende Amalgam sammelte sich im Gefäße (A) und wurde mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe in das Vorratsgefäß (B) gebracht, welches die in nebenstehender Figur gegebene Form hatte.

Das Vorratsgefäß war zylinderförmig, 20 cm lang, 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

(b) und ein bis an den Boden des Gefäßes reichendes Rohr (c). Der Ansatz diente dazu, einen Wasserstoffüberdruck im Gefäß zu erzeugen und so das Aufsaugen des Amalgams in die Versuchsgefäße zu ermöglichen. Das zweite eingeschmolzene

Rohr (c) diente zum Aufsaugen des Amalgams in die Versuchsgefäße. Das Ende dieses Rohres hatte einen Glasschliff (d) und unmittelbar vor diesem einen Glashahn. In den Schliff passte ein zweites (h), an welchem die Versuchsgefäße hintereinander angeschmolzen wurden, wie aus nebenstehender Figur ersichtlich ist. Die Versuchsgefäße liess ich in zweierlei Form anfertigen, in horizontaler und in vertikaler.



An den Enden, also in unmittelbaren Nähe der Elektroden, und an drei dazwischen liegenden Stellen waren Kapillare angeschmolzen. Nach Beendigung des Versuchs wurden diese Kapillaren nach einander 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.

Die Gefäße wurden zuerst mit einem Gemisch von Bichromat und Schwefelsäure in der üblichen Weise gereinigt, dann ausgewaschen und zuletzt getrocknet. Das Trocknen geschah

so, dass man zuerst warme, durch Chlorcalcium, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknete Luft durchsog, dann ein Vacuum erzeugte und die Gefässwand vorsichtig erhitze. Die Operation musste etwa 30-mal wiederholt werden, bis die notwendige Trockenheit der Gefässe erzielt war. Nachher wurden dieselben Operationen mit sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff wiederholt. Die Operation gestaltet sich sehr einfach, wenn man am Versuchsgefäss noch ein T-Rohr anbringt (s. Figur S. 43).

Das eine Rohrende dient zur Wasserstoffzuführung, das andere zum Evacuieren. Die gereinigten und getrockneten Versuchsgefässe wurden mit Amalgam gefüllt, die Füllung geschah am einfachsten in der Weise, dass man im Versuchsgefäss ein Vacuum erzeugte und das im Vorratsgefäss vorhandene Amalgam durch Oeffnen der angebrachten Glashähne allmählich aufsteigen liess. Die an der Zeichnung markierte Verengung war nötig, damit die Versuchsrohren nach geschehener Füllung leicht zugeschmolzen werden konnten.

Nach den hier geschilderten Angaben wurden sodann, um die Homogenie des bereiteten Amalgams festzustellen, zwei Versuchsgefässe damit gefüllt, die Enden abgeschmolzen, einige Zeit gewartet (bei einem Gefäss 6 Stunden, beim anderen 24 Stunden) und nun zuerst das obere Gefässende geöffnet, dann nach unten fortschreitend die einzelnen Kapillaren, und das aus diesen ausfliessende Amalgam jeweils in den Analysiergefässen aufgefangen und analysiert.

Am sichersten und raschesten liess sich der Baryumgehalt im Amalgam durch Titrieren bestimmen. Das aus dem Versuchsgefäss fliessende Amalgam wurde in ein gut getrocknetes, mit Wasserstoff gefülltes Gläschen gegeben, rasch gewogen und in demselben Gläschen mit überschüssiger Salzsäure zersetzt. Der unverbrauchte Rest der Salzsäure wurde mit Barylösung von bekanntem Titer zurücktitriert. Als Indikator diente Lackmoid. Um die Zersetzung des Amalgams zu beschleunigen, wurde ein Platindraht hinzugegeben und das Ganze erwärmt.

Von der Genauigkeit der Methode überzeugte ich mich dadurch, dass ich nach der Zersetzung des Amalgams Quecksilber + Platindraht zurückwog, den Platindraht ausglühte

und dessen Gewicht von dem früher gefundenen subtrahierte. Die Gewichts-differenz des angewendeten Amalgams und des zurückgewogenen Quecksilbers ergab den Baryumgehalt, welcher mit dem bei der Titration erhaltenen ziemlich gut übereinstimmte. Nachstehend gebe ich zwei Beleg-Analysen:

	I.	II.
Angewandtes Amalgam	19,1344 gr.	17,7494 gr.
Verbrauch ca. 0,01 N. HCl . . .	55,80 ccm.	50,33 ccm.
entsprechende Menge Ba. . . .	0,0383 gr.	0,0354 gr.
{ auf 1 gr. Amalgam	2,915 ccm.	2,916 ccm HCl.
{ entspricht % Baryum	0,2002	0,2003
Hg zurückgewogen	19,0958 gr.	17,7136 gr.
Differenz = Baryum	0,0386 gr.	0,0358 gr.
	0,2016 %	0,2018 % Baryum.
Quecksilber in %	99,797	99,792.

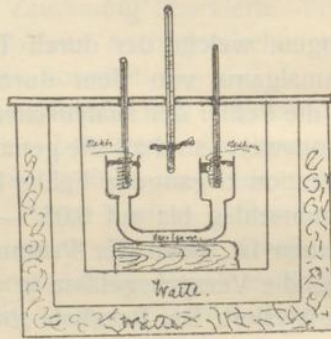
Die Abweichungen, welche der durch Titration bestimmte Baryumgehalt des Amalgams von dem durch Wägung gefundenen zeigt, sind auf die Fehler der analytischen Methode zurückzuführen. Die Titrationswerte sind als die genaueren zu betrachten, denn der bei der Titration begangene Fehler beträgt nur nahezu 2‰, weil der Farbenumschlag bis auf 0,05 — 0,1 ccm 0,01 N. Barytlösung zu erkennen ist. Nach der Prüfung der analytischen Methode wurden dann die Versuchsgefäße in vorhergeschilderter Weise geöffnet und analysiert. Die Resultate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Angewandte Menge des Amalgams	Zur Titration des Amalgams verbrauchte Salzsäure in ccm	1 Gr. Amalgam verbrauchte Salzsäure in ccm	In 100 Teilen des Amalgams sind enthalten Ba.
18,8062	54,84	2,916	0,2003
17,0348	49,62	2,912	0,2000
19,1344	55,80	2,915	0,2002
21,0483	61,25	2,910	0,1998
13,5399	39,53	2,917	0,2003
<hr/>			
17,7494	50,33	2,836	0,2003
21,3714	60,65	2,837	0,2004
21,3027	60,36	2,838	0,2006
10,6943	30,33	2,836	0,2002
21,9569	62,21	2,833	0,2000

Wie aus der letzten Kolonne der Tabelle ersichtlich ist, betragen die Abweichungen $\pm 2\%_{100}$ vom Mittelwert, sodass man das Amalgam als homogen erklären kann. 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 Quecksilber-Platin auftritt.

Es war demnach zunächst zu untersuchen, ob überhaupt eine Peltier-Wirkung, d. h. eine Temperatur-Differenz an den Platinelektroden, die dem Quecksilber den Strom zuführen, auftritt. Dazu wurde das mit Quecksilber oder mit Amalgam gefüllte Gefäß, das den Querschnitt der Versuchsgefäße hatte, in den beistehend gezeichneten Thermostaten gebracht.



Die als Elektroden dienenden Platindrähte waren um das Thermometer gewickelt, welches eine Ablesung auf 0,1° gestattete. Beim Durchleiten des Stromes stellte sich keine Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermometern ein. Uebereinstimmend mit diesem Ergebnis fand Des Coudres¹⁾, der die Haga'sche Messung des Thomson-Effektes in Quecksilber mit besonderer Berücksichtigung der Peltier-Wärme prüfte, dass diese beim Uebergang von Platin-Quecksilber und Quecksilber-Platin nicht auftritt.

Wurden amalgamierte Kupferdrähte als Elektroden angewendet, so ergab sich an beiden Elektroden eine merklich Temperaturdifferenz. Sie betrug im allgemeinen an der Anode ca. + 0,5° C., an der Kathode ca. — 0,3° C.

¹⁾ Stabilisationsarbeit. Leipzig 1892.

Versuchsergebnisse.

Da es nicht wahrscheinlich erschien, das 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 vertikale und horizontale Versuchsgefäße mit gleich konzentriertem Amalgam gefüllt, dann in zweckmässiger Weise auf einem Holzbrett befestigt und hintereinander geschaltet. Die Verbindung der Vertikal-Versuchsgefäße geschah so, dass sie in aus der Figur ersichtlicher Weise mit einem Kork umgeben wurden, in welchem sich ein mit Quecksilber gefülltes Röhrchen befand. Der als Elektrode dienende 0,5 mm dicke Platindraht tauchte in dieses Quecksilbernapfchen, von welchem dann der elektrische Strom mittelst eines 1 mm dicken Kupferdrahtes weiter geführt wurde.



Als Stativ für die horizontalen Versuchsgefäße diente ein Kistchen, dessen vertikale Kanten mit Vertiefungen versehen waren, in welche die Gefäße hineinpassten. An den horizontalen Kanten waren Holzstücke befestigt, in welchen sich in entsprechenden Abständen Quecksilbernapfe befanden, worein die Elektroden tauchten.

Bei einer Stromstärke von 1,5 Ampère und einem Spannungsabfall in Summa von 1,7 Volt über vier Gefäße wurden ca. 2500 Ampèrestunden durchgeschickt. Vier Gefäße wurden vom elektrischen Strom durchflossen und die anderen dienten zu Vergleichsversuchen.

Die beigefügten Tabellen geben einen Auszug aus meinem Laboratoriums-Journal. Die Endresultate sind aus der Tabelle auf S. 49 ersichtlich. Der Baryumgehalt des Amalgams, welchen die den verschiedenen Teilen der Gefäße entnommenen Analysenproben zeigten, ist in Prozenten angegeben; darunter die Abweichungen vom Mittelwert in ‰.

Kapillare bei der	Angewandte Menge des Amalgams	Für Restitration verbrauchte		Zur Zersetzung verbrauchte Salzsäure in ccm.	Von 1 Gr. Amalgam verbrauchte Salzsäure in ccm.	In 100 Teilen des Amalgams sind enthalten Ba.
		Barytlösung	Salzsäure			
		in ccm.				
Stromdurchflossene Versuche :						
Anode .	5,1122	15,60	5,191	4,809	0,9405	0,1292
II . . .	15,8847	15,14	5,038	14,962	0,9419	0,1294
Mitte . .	12,7634	23,90	7,954	12,046	0,9438	0,1297
IV . . .	9,2353	33,87	11,273	8,727	0,9450	0,1298
Kathode	10,8192	29,50	9,817	10,183	0,9412	0,1293
Anode .	18,4108	7,99	2,659	17,341	0,9419	0,1294
II . . .	13,0332	23,10	7,687	12,313	0,9448	0,1298
Mitte . .	10,2045	31,26	10,403	9,597	0,9405	0,1292
IV . . .	14,4904	19,12	6,363	13,637	0,9431	0,1295
Kathode	7,8442	7,81	2,599	7,401	0,9401	0,1206
Anode .	18,2470	8,48	2,882	17,178	0,9415	0,1294
II . . .	15,2868	16,86	5,607	14,393	0,9407	0,1293
Mitte . .	20,8750	1,14	0,379	19,621	0,9399	0,1292
IV . . .	21,1111	27,96	9,305	20,695	0,9441	0,1298
Kathode	10,7840	29,54	9,834	10,166	0,9424	0,1295
Anode .	18,1649	8,67	2,885	17,115	0,9410	0,1294
II . . .	19,3545	5,46	1,817	18,183	0,9395	0,1291
Mitte . .	11,5111	27,48	9,145	10,855	0,9422	0,1294
IV . . .	17,8844	9,46	3,148	16,852	0,9423	0,1295
Kathode	17,1563	11,60	3,860	16,140	0,9407	0,1293
Blinde Kontrollversuche :						
I.	9,7650	32,52	10,820	9,180	0,9401	0,1292
II.	14,9481	17,80	5,923	14,077	0,9417	0,1294
III.	12,5960	24,40	8,120	11,880	0,9432	0,1296
IV.	9,4978	33,20	11,042	8,938	0,9431	0,1295
V.	19,6122	4,55	1,514	18,486	0,9426	0,1295
I.	19,8435	3,90	1,298	18,702	0,9435	0,1296
II.	13,4167	12,10	7,354	12,646	0,9433	0,1296
III.	13,6942	21,35	7,105	12,895	0,9417	0,1293
IV.	11,9853	26,25	8,735	11,262	0,9399	0,1292
V.	11,1137	28,65	9,534	10,466	0,9415	0,1294
I.	22,1731	27,54	9,165	20,835	0,9396	0,1291
II.	17,4238	10,68	3,554	16,446	0,9439	0,1297
III.	17,3850	10,91	3,631	16,369	0,9415	0,1294
IV.	14,1464	20,05	6,672	13,328	0,9423	0,1295

Nummer der Versuchs- gefäße	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 Tausendteilen.

I.	— 2,8	+ 0,8	+ 3,2	+ 4,8	— 1,8
II.	— 1,0	+ 3,0	— 3,0	± 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	± 0,0
c.	— 3,2	+ 2,8	± 0,0	+ 1,8	—

Die Grösse der Abweichungen übersteigt nicht die der Versuchsfehler.

Ganz eindeutig zeigen die Resultate, dass der Durchgang des elektrischen Stromes im Baryumamalgam keine Konzentrationsänderung hervorruft und sich demnach die positiven Atomionen nicht in nachweisbarer Menge an der Stromleitung beteiligen.

Die hier vorliegenden Versuche zeigen, dass die Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen mit keinem nachweisbaren Materialtransport verbunden ist und demnach sich die an Metallatome gebundenen, positiven Elektronen an der Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen nicht in nachweisbarer Menge beteiligen.

Vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. M. Le Blanc in der Zeit vom Januar 1906 bis Februar 1907 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Friedericiana zu Karlsruhe und vom Februar 1907 bis Februar 1908 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig angefertigt. 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 und für sein Interesse am Gelingen derselben meinen aufrichtigen Dank zu sagen. Herrn Dr. K. Drucker sage ich auch meinen wärmsten Dank für die mannigfache Unterstützung, der er mir während meiner Arbeit zu Teil werden liess. Ebenso gebe ich meiner Dankbarkeit gegen die Herren Prof. Dr. F. Haber, Geheimrat Engler und Geheimer Hofrat Bunte Ausdruck für das stete Wohlwollen und für die Förderung, die sie meinem Studium zukommen liessen.



N11< 51968151 090

KIT-Bibliothek

