

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen**

**Kinsky, Josef J.**

**1908**

Die Elektrizitätsleitung in Amalgamen

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

## 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. Willows<sup>1)</sup> 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. Guertler<sup>2)</sup> 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

<sup>1)</sup> Phys. Zeitschr. 8. S. 173.

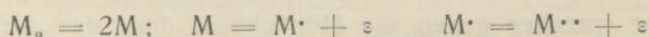
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, S. 397—433 (1906) *ibid.* S. 58—88 (1907).

Leitfähigkeitskurven bedingt. R. Schenck<sup>1)</sup> 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. Skaupy<sup>2)</sup> 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 ( $\delta$ ) zu:

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

a Proportionalitätsfaktor.

Einfache algebraische Eliminierung führt dann zur Dissociationskonstanten für die Amalgame.

<sup>1)</sup> Phys. Zeitschr. 8, S. 239 (1907).

<sup>2)</sup> 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 gehorcht<sup>1)</sup>. 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 Obach<sup>2)</sup>. Er leitete 4 Stunden den elektrischen Strom durch das Amalgam und bestimmte den Wasserstoff, welche die aus

<sup>1)</sup> Siehe Abegg: Handbuch der anorg. Chem. (2).

<sup>2)</sup> 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.