

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen

Kinsky, Josef J.

1908

Die Elektrizitätsleitung in Metallen

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

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.

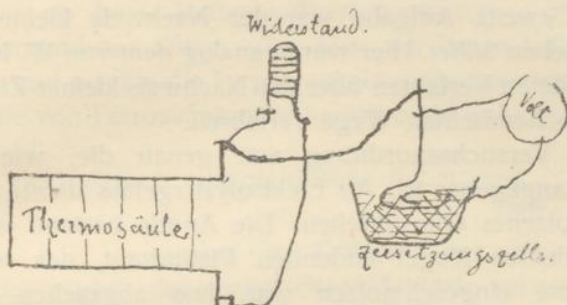
Um bei diesen Versuchen zu eindeutigen Resultate zu gelangen, war es nötig, die analytischen Methoden zu prüfen, die es gestatten, die kleinsten Kupfermengen möglichst genau neben Silber zu bestimmen.

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.

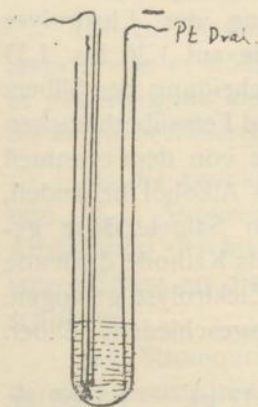
	I.	II.
Das Gewicht der Silberblättchen war	0,1637 gr.	0,1568 gr.
das Gewicht des elektrolytisch ausge-		
schiedenen Silbers	0,1634 gr.	0,1569 gr.
Differenz	+0,0003 gr.	-0,0001 gr.

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 cbcm 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.

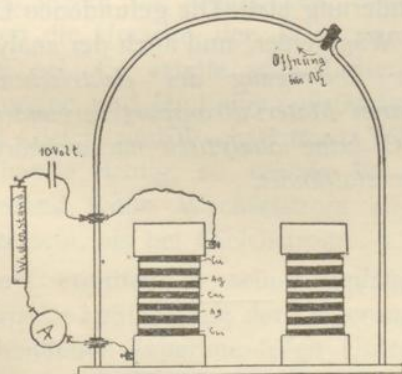
Das elektrolytisch ausgeschiedene Silber wog $\cdot 0,2156$ gr.
statt $\cdot 0,2158$ gr.

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.