

Ueber das Verhalten einiger kristallisierter natürlicher Metallsulfide und -oxyde gegen elektrische Strömung und gegen Strahlung.

Von J. Koenigsberger und O. Reichenheim.

Mit 3 Textfiguren.

Freiburg i. B., 8. Juli 1905.

Nach der jetzt allgemein anerkannten Theorie von MAXWELL steht das elektrische Leitungsvermögen einer Substanz in enger Beziehung zu ihrem Absorptionsvermögen für lang- und kurzwellige elektromagnetische Strahlung, welche letztere gewöhnlich Licht- und Wärmestrahlung genannt wird. Nach MAXWELL müßte die Beziehung gelten $n^2 \kappa = \sigma \tau$.

Hierin bedeutet n den Brechungsindex gegen das Vakuum, κ den Absorptionsindex, σ die absolute Leitfähigkeit der Substanz, τ die Dauer der elektromagnetischen Schwingung. Da aber $4\pi n \kappa = a \cdot \lambda_0$ ist, worin λ_0 die Wellenlänge der Schwingung im Vakuum ist, und der Schwächungskoeffizient a durch das Absorptionsgesetz definiert ist:

$$J' = J \cdot e^{-ad},$$

so ergibt sich:

$$a = \frac{4\pi\sigma\tau}{n \cdot \lambda_0} = \frac{4,02 \cdot 10^5}{n} \cdot \sigma'$$

worin σ' jetzt die auf $Hg = 1$ bezogene Leitfähigkeit ist.

Daß diese MAXWELL'sche Beziehung für Metalle zutrifft, wenn die Wellenlängen der Schwingungen größer sind als die der Eigenschwingungen der betreffenden Metalle, haben die schönen Versuche von E. HAGEN und H. RUBENS¹ gezeigt. Unentschieden, wenn auch von vielen Forschern (vergl. P. DRUDE, Physik des Äthers. Stuttgart 1894. p. 573) angenommen, ist dagegen noch, ob sich dies Gesetz auf Elektrolyte anwenden läßt. Deshalb ist es von Bedeutung, die Gültigkeit dieser Beziehung für jene eigentümliche Klasse von Leitern der Elektrizität zu prüfen, die man kurzweg als Erze bezeichnet und die chemisch z. T. Oxyde, Sulfide und Sulfosalze der Schwermetalle sind. Bei diesen Versuchen, die der eine von uns unternahm², stellte sich die Notwendigkeit heraus, das elektrische Leitungsvermögen genauer zu messen als bisher geschehen.

Seit den älteren Arbeiten von WARTMANN, FARADAY, HITTORF.

¹ E. HAGEN und H. RUBENS, Ann. d. Phys. (4.) 11. 873. 1903.

² J. KOENIGSBERGER, Physik, Zeitschr. 4. 495. 1903.

BEFF hat erst F. BELJERINCK¹ eine größere Zahl hauptsächlich qualitativer Messungen über das Leitungsvermögen der Mineralien unternommen. Quantitative zuverlässige Bestimmungen sind nur für Eisenglanz von H. BÄCKSTRÖM² und ganz neuerdings für Kupfersulfür von G. BODLÄNDER und K. S. IDASZEWSKI³ und für Kupfersulfür, Blei- und Quecksilbersulfür von W. MÖNCH⁴ gegeben.

Diese beiden letzteren Abhandlungen beziehen sich hauptsächlich auf umgeschmolzenes Material, z. T. auch auf gepreßte Pulver. Die Untersuchungen von F. STREINTZ⁵ über zusammengepreßte, aus Pulvern hergestellte Stäbe von Bleiglanz usw. sind zwar sehr interessant, lassen sich aber schwer deuten, da zu der Eigenleitfähigkeit der Substanz noch eine für jedes Pulver verschiedene Kohärerwirkung hinzukommt, wie der Vergleich mit der Leitfähigkeit der geschmolzenen und der reinen einheitlich kristallisierten Verbindungen deutlich zeigt.

Abgesehen von der oben erwähnten Prüfung der MAXWELL'schen Beziehung und von dem mineralogisch-kristallographischen Interesse hat die Untersuchung der kristallisierten Oxyde und Sulfide für eine Theorie der Elektrizitätsleitung großen Wert, da diese Substanzen Eigenschaften der metallischen sowie der elektrolytischen Leitung in verschiedenartigen Kombinationen vereinigt zeigen. Über die diesbezüglichen Versuche, die der eine von uns unternommen hat, und die hier nur zum Teil mitgeteilt sind, wird derselbe später noch ausführlicher berichten.

Methode.

Die Absorption der Wärmestrahlung wurde in folgender Weise gemessen:

Ein Auerbrenner ohne Zugglas, wie er von RUBENS als Quelle langer Wärmewellen angegeben wurde, diente als Strahlungsquelle; er hat vor andern intensiveren Lichtquellen, wie Bogenlampe oder Nernstlampe, den Vorzug, daß die Energiekurve nach größeren Wellenlängen viel weniger steil abfällt und daher geringe Beimengungen kürzerer Wellenlängen in den verschiedenen Spektralbezirken nicht erheblich stören, und daß ferner seine Intensität fast nicht schwankt. Die Wärmewirkung wurde durch eine Thermosäule nach RUBENS in Verbindung mit einem empfindlichen D'ARSONVAL-Galvanometer gemessen. Zur Feststellung der Gesamtdurch-

¹ F. BELJERINCK, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XI, 403. 1897. Vergl. dort auch die Literaturübersicht.

² H. BÄCKSTRÖM, Verh. d. k. Akad. Wiss. Stockholm 1894, 545.

³ G. BODLÄNDER und K. S. IDASZEWSKI, Zeitschr. f. Elektrochemie. 11. 161. 1905.

⁴ W. MÖNCH, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XX, 365. 1905.

⁵ F. STREINTZ, Physik. Zeitschr. 4, 106. 1903.

lässigkeit wurde der ganze Ausschlag so groß gemacht, daß $\frac{1}{100000}$ der ursprünglichen Intensität noch wahrnehmbar war. Zwischen Auerbrenner und Thermosäule wurde ein großer Zinkschirm mit Öffnung, hinter diesem vor der absorbierenden Substanz der aufziehbare Schirm angebracht. Da die Durchlässigkeit aller erwähnten Metallverbindungen nur gering ist, mußten die Platten sehr dünn und doch frei von Löchern und Sprüngen sein. Wegen des hohen Reflexionsvermögens war auch gute Politur notwendig. Die nicht unerheblichen Schwierigkeiten bei der Herstellung solcher Präparate, die von optischen Firmen nicht in der gewünschten Weise angefertigt werden konnten, wurden mit Hilfe des WÜLFING'schen Schleifapparates und eigens hergestellten Polierpulvers überwunden. Da die Platten bis zu möglichst großen Wellenlängen untersucht werden sollten, konnten sie auf andere Substanzen nicht aufgekittet werden und die dünnen, meist sehr spröden Schiffe mußten frei auf eine Metallblende übertragen und dort befestigt werden. Deshalb gelang es auch selten, Stücke mit größerer Oberfläche als 4×4 mm herzustellen. Um mit diesen kleinen Platten, die geringe Durchlässigkeit besitzen, zu großen Wellenlängen vorzudringen, werden einzelne Spektralbezirke nach einer Methode ähnlich der von ASCHKINAS¹ ausgeblendet und da überall, wie die Versuche zeigen, Absorption vorliegt, die mit der Wellenlänge sich wenig ändert, so ist dies Verfahren auch vollkommen ausreichend. Wird der Gesamtausschlag = 100 gesetzt, so gehen durch eine Quarzplatte² von 3,74 mm Dicke noch 28,19 Teile, die nach den Untersuchungen³ von NICHOLS, MERRITT und dem Verf. den Wellenlängen von 0,4—4 μ entsprechen, der Intensitätsschwerpunkt lag etwa bei 2,6 μ . Wird zu dem Quarz eine Platte aus Biotitglimmer von 0,21 mm Dicke hinzugefügt, so entspricht der noch vorhandene Ausschlag von 16,65 nach den Beobachtungen des Verf.'s⁴ Wellenlängen zwischen 1,6 und 4,0 μ . Andererseits gibt aber die Differenz zwischen der gesamten und der vom Quarz durchgelassenen Strahlung die von ihm absorbierte zwischen 4 und 40 μ vermehrt um die reflektierte von 0,4—4 μ . Um die Größe der letzteren zu ermitteln, wurde zu der dicken Quarzplatte von 3,74 mm noch eine von 0,52 mm Dicke hinzugefügt; die Differenz der Ausschläge in beiden Fällen gibt dann innerhalb der Fehlergrenzen die reflektierte Intensität von 0,4—4 μ ; letztere beträgt für die bei einem Winkel von 10° einfallenden Strahlen 9,7 %/o. Zieht man diesen Betrag ab, so entspricht der

¹ ASCHKINAS, Ann. d. Phys. (4.) 1. 42. 1900.

² Die Quarz- und Flußspatplatten wurden zwischen dem aufziehbaren Schirm und der zu untersuchenden Substanz angebracht.

³ Vergl. auch Tabelle bei KOHLRAUSCH, Lehrbuch der prakt. Phys. 5. 591. 1901.

⁴ KOENIGSBERGER, WIED. Ann. 61. 698. 1897.

übrigbleibende Ausschlag von 71,10 dann nur der Strahlung von 4—40 μ^1 .

Ganz analog wurde mit zwei Flußspatplatten von 12,3 und 2,49 mm Dicke einerseits die Strahlung zwischen 0,4 und 15 μ = 69,35 und anderseits indirekt, wie oben, die von 15—40 μ scheinbar = 30,65, wirklich 27,25 — die Reflexion zwischen 0,4 und 15 μ beträgt 4,9 % — ermittelt; ferner durch Kombination von Quarz und Flußspat direkt die Strahlung zwischen 4 und 15 μ = 39,16.

Auf diese Art kann die Stärke der Absorption nacheinander zwischen 0,4 und 1,6 μ , 1,6 und 4,0 μ , 4,0 und 15 μ , 4,0 und 40 μ , 15—40 μ gemessen werden, und da sie sich bei den Erzen nur wenig ändert, kann man ihren angenäherten Verlauf durch Kurven darstellen.

Bei Verwendung von nur einer Platte erhält man die Durchlässigkeit. Um Absorption und Reflexion getrennt zu bestimmen, werden am besten zwei Platten von genau gemessener Dicke untersucht. Man berücksichtigt in erster stets genügender Annäherung nur die einmal in der Platte hin und her reflektierten Strahlen und erhält:

$$J_1 = e^{-ad_1} (1 - r)^2 (1 + e^{-2ad_1} r^2)$$

$$J_2 = e^{-ad_2} (1 - r)^2 (1 + e^{-2ad_2} r^2)$$

hierin bedeuten J_1 und J_2 die durchgelassenen Intensitäten in Prozenten der auffallenden, a ist der Schwächungskoeffizient, d_1 und d_2 die Plattendicken in Millimetern, r ist der Reflexionskoeffizient. Man berechnet zuerst unter Vernachlässigung des Korrektionsgliedes $e^{-2ad} \cdot r^2$ die angenäherten Werte von \bar{a} und \bar{r} und setzt diese dann in den folgenden Formeln, die a und r bis auf 0,1 % richtig geben, ein:

$$a = \frac{\log \frac{J_2}{J_1} + \log [1 + \bar{r}^2 (e^{-2\bar{a}d_1} - e^{-2\bar{a}d_2})]}{(d_1 - d_2) \log e}$$

und

$$\log (1 - r) = \frac{1}{2} \{ \log J_1 + \bar{a}d_1 \log e - \log [1 + \bar{r}e^{-2\bar{a}d_1}] \}$$

¹ Entsprechend muß auch die Absorption der an der Quarzplatte reflektierten Strahlung in der zu untersuchenden Substanz in Rechnung gesetzt werden. Die Formel mit Berücksichtigung dieser übrigens kleinen Korrektion lautet: die wirkliche Absorption

$$\text{ist} = \frac{\frac{b'}{b} - r \frac{a'}{a} \cdot \frac{a'}{b'}}{1 - r \frac{a'}{b'}}$$

hierin ist a die vom Quarz durchgelassene Strahlung, b die von ihm absorbierte, a' die durch Quarz und Substanz gehende, b' die von der Substanz absorbierte Strahlung, welche gleich ist der durch die Substanz allein gehenden Gesamtstrahlung vermindert um a' , r ist die Reflexion der Quarzplatte in Prozenten.

Die Messungen des elektrischen Leitvermögens¹ wurden in der WHEATSTONE'schen Brückenordnung mit Gleichstrom sowie mit Wechselstrom von etwa 600—900 Wechsel pro Sek. vorgenommen. Durch entsprechende Vorschaltwiderstände wurden, was für die Empfindlichkeit der Methode wichtig, die vier Widerstände einander möglichst gleich gemacht. Die Zuschaltung von Kapazitäten erwies sich als unnötig; die Selbstinduktion wurde durch geeignete Anordnung der Drähte fast ganz beseitigt. Für gegenseitige gute Isolation war gesorgt. Gleich zuerst wurde festgestellt, daß die Größe des Widerstandes (vom Kupfersulfür abgesehen) bei allen Substanzen von der Wechselzahl unabhängig war und für Wechselstrom und Gleichstrom innerhalb der Beobachtungsfehler denselben Wert hatte.

Keine der untersuchten Substanzen zeigte sowohl während, wie nach dem Durchgange des Stromes irgendwelche Polarisierung, die größer als $\frac{1}{100000}$ Volt wäre. Eine elektrolytische Leitung im gewöhnlichen Sinne kann daher nicht vorhanden sein.

Die Widerstände werden vorläufig innerhalb des Temperaturintervalls von 10—260° in geeigneter Erhitzungsvorrichtung, in welcher guter Kontakt immer wieder durch Druck hergestellt werden konnte, gemessen. Für Eisenglanz reichen die Messungen bis 1000°.

Die größte Schwierigkeit bei der Untersuchung dieser Substanzen bietet die Herstellung eines guten Kontaktes. Der Übergangswiderstand wird sonst leicht sehr groß, wechselt dann in unkontrollierbarer Weise und kann die verschiedensten Erscheinungen, z. B. unipolare Leitung, Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke etc., vortäuschen. Eine Kontrolle für brauchbaren Kontakt bietet der gleiche Verlauf der Widerstandskurve bei zunehmender wie bei abnehmender Temperatur² sowie das Erreichen desselben Grenzwertes bei mehrmaligem Ein- und Ausspannen aus der die Zuleitungen übernehmenden Klemme.

Erreicht wird guter Kontakt auf verschiedene Weise. Am einfachsten wohl durch elektrolytisches Niederschlagen von Platinschwarz auf den Endflächen und Einpressen derselben in Platten von weichem reinen Platin, an denen die Zuleitungen befestigt sind. Der Übergangswiderstand ist dann kleiner als $\frac{1}{100}$ Ohm. Ebenso gut ist bei Substanzen, die sich elektrolytisch verkupfern lassen, was aber nicht immer so leicht gelingt wie das Platinieren,

¹ Die von einem von uns früher (Phys. Ztg. I. c.) angegebenen provisorischen Werte sind durchweg durch neuere weit genauer bestimmte ersetzt.

² Als Beispiel hierfür und für die Genauigkeitsgrenze der Messungen vergl. die Zahlen für den Eisenglanz von Brasilien.

das Einpressen der verkupferten Enden in reines weiches Kupfer¹. Bei vielen Substanzen läßt sich auch schon durch Einpressen in Bleielektroden, die mit Bleiamalgam belegt sind, der gleiche geringe Wert des Übergangswiderstandes erhalten; doch ist dieser Kontakt nur bis 150⁰ verwendbar.

Ferner ist geringe Stromstärke, kleiner als $\frac{1}{1000}$ A, erforderlich, da sonst durch den Strom eine konstante Erwärmung und dadurch eine Änderung des Widerstandes hervorgerufen wird. Außerdem sind bei diesen Substanzen die thermoelektrischen Kräfte gegen die Metallelektroden bekanntlich sehr hoch; daher kann zuerst ein Peltiereffekt und dann ein Thermoefekt, der wie eine elektromotorische Gegenkraft wirkt, zustande kommen. Die von früheren Autoren beobachtete Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke dürfte z. T. auch durch diese Fehlerquellen verursacht sein.

Recht mühsam ist das Aussuchen brauchbaren Materials: es war ein großer Teil der Stäbe, die schon von ausgesucht guten Kristallen durch die Firma R. Fress hergestellt worden waren, wegen Inhomogenität² des Materials nicht zu gebrauchen. Doch läßt sich stets schließlich homogenes Material finden, und gerade die kristallisierten Substanzen sind einheitliche gut definierte Körper und für solche Untersuchungen weit geeigneter als Pulver.

Beobachtungen.

Eisenglanz von Elba.

Platte parallel (1010). Dicke 0,065 mm.

Da mit unpolarisierter Strahlung beobachtet wurde, sind die Zahlen Mittelwerte für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl.

Durchlässigkeit.

| $\lambda =$ | | | | |
|-------------|---------|---------|--------|-------------|
| Gesamt | 0,5—4,0 | 1,6—4,0 | 4,0—40 | 15—40 μ |
| 0,143 | 0,101 | 0,120 | 0,184 | 0,027 |

Die Reflexion ist im Mittel 0,25; n daher etwa = 3,0.

¹ Sowohl bei den verkupferten Endflächen und Kupferelektroden wie bei Platinieren und Platinelektroden stellt sich guter gleichbleibender Kontakt erst nach einigem Erwärmen und Zusammenpressen ein.

² Alle Fehler des Materials bewirken nur, daß der Widerstand zu groß, nie aber, daß er merklich zu klein gefunden wird; denn spärliche Beimengungen besser leitender Substanzen können nur eine sehr geringe Verbesserung proportional ihrem Leitungsvermögen (das der Hauptsubstanz = 1 gesetzt) und ihrem Prozentgehalt in dieser verursachen. Zur wesentlichen Verschlechterung der Leitfähigkeit dagegen genügt schon eine sehr dünne Schicht isolierenden Materials.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1905

Band/Volume: [1905](#)

Autor(en)/Author(s): Koenigsberger Johann G., Reichenheim O.

Artikel/Article: [Ueber das Verhalten einiger kristallisierter natürlicher Metallsulfide und -oxyde gegen elektrische Strömung und gegen Strahlung. 454-459](#)